



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

226 209

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 22 01 80
(21) PV 425-80

(51) Int. Cl.³

G 01 N 31/00

(40) Zveřejněno 29 07 83
(45) Vydáno

(75)
Autor vynálezu

RYŠLAVÝ ZBYNĚK RNDr., LIBEREC

(54)

Způsob stanovení koncentrace fosforu za
přítomnosti zirkonia

Vynález se týká způsobu stanovení koncentrace fosforu za přítomnosti zirkonia v různých přírodních i umělých materiálech po jejich převedení do roztoků účinkem kyselin.

Důležitým a častým stanovením při rozboru rozmanitých materiálů je stanovení koncentrace fosforu. Nejčastěji se k tomuto stanovení využívá tvorby některých barevných heteropolykyselin fosforu, zvláště pak žluté kyseliny fosfomolybdenové nebo fosfovanadatomoxybdenové, popřípadě i redukovaných forem těchto kyselin, které jsou modře zabarveny. Při vyšších obsazích se fosfor vázaný v některé heteropolykyselině stanoví gravimetricky, při nižších obsazích se používá spektrofotokolorimetrie. Je známa celá řada dalších metod pro stanovení koncentrace fosforu, avšak za přítomnosti zirkonia představují tato stanovení analytický problém. Zirkonium totiž tvoří fosforečnan, který patří k nejméně rozpustným fosforečnanům. Fosforečnan zirkoničitý je obtížně rozpustný i v prostředí zředěných minerálních kyselin, pokud tyto kyseliny netvoří se zirkoniem komplexy. K tvorbě fosforečnanu zirkoničitého může dojít i během převádění vzorku do roztoku. Při kolorimetrickém stanovení fosforu pomocí heteropolykyselin s molybdenem vzniká sraženina, narušující výsledky. Poměrně dobře se fosforečnan zirkoničitý rozpouští v kyselině fluorovodíkové díky tvorbě fluorokomplexu.

K odstranění interference zirkonia je možno použít několika způsobů. Jednou z nejrychlejších cest je zvýšení koncentrace fluoridových iontů, čímž se vytvoří fluoridové komplexy zirkonia. Přítomnost fluoridových iontů však působí rušivě u většiny stanovení. Proto je nutno při kolorimetrickém stanovení potlačit vliv fluoridových iontů maskováním pomocí kyseliny borité. Avšak díky termodynamickým a kinetickým faktorům reakce kyseliny borité a fluoridových iontů nemusí být toto maskování při

větší koncentraci fluoridů dokonalé. Množství kyseliny borité na maskování je totiž omezeno, neboť i kyselina boritá působí leckdy rušivě. Další způsob, hojně používaný pro geologické materiály s obsahem zirkonia, spočívá ve vytavení analyzovaného materiálu s uhličitanem nebo hydroxidem alkalického kovu a v následném loužení taveniny vodou. Zirkonium zůstane v pevné fázi, zatímco fosfor se vylouží do fáze kapalné. Při alkalickém tavení materiálu obsahujícího křemík, přejde tento prvek do roztoku. Protože křemík tvoří s molybdenem také žlutou heteropolykyselinu, která je jako u fosforu redukovatelná na modrý komplex, musí být jeho vliv odstraněn. Nejjednodušeji se tak děje odkuřováním s kyselinou fluorovodíkovou. Alkalické tavení spolu s odkuřováním s kyselinou fluorovodíkovou představuje nepochybně hluboký zásah do struktury původního materiálu, čímž se zajistí dokonalý rozklad. Velkou nevýhodou tohoto způsobu je značná zdlouhavost metody, nutnost pracovat v nádobí, které odolává jak účinkům roztavených alkálií, tak i kyselině fluorovodíkové, tzn. v nádobí z platinových kovů. K odstranění interference zirkonia při stanovení koncentrace fosforu je možno použít některých dalších separačních metod, například pomocí ionexu. Nevýhodou těchto postupů je obecně zdlouhavý postup, z čehož vyplývá malá produktivita práce.

Uvedené nedostatky do značné míry odstraňuje způsob stanovení koncentrace fosforu za přítomnosti zirkonia v přírodních nebo umělých materiálech po rozkladu těchto materiálů anorganickými kyselinami podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že se v poslední fázi při převádění rozložených materiálů do roztoku zvýší obsah fluoridových iontů, s výhodou přidáním 5% až 42% kyseliny fluorovodíkové. Pak se přidá roztok 1% až 35% barnaté soli, například dusičnanu barnatého, upraví se kyselost roztoku přidáním anorganické kyseliny, například kyseliny dusičné, přičemž výsledná koncentrace přidané anorganické kyseliny je v rozmezí 1 až 5 mol/l, načež se obsah fosforu stanoví v kapalné fázi například kolorimetricky.

Při použití postupu podle vynálezu dojde k dokonalému rozpouštění příp. přítomného fosforečnanu zirkoničitého v kyselině fluorovodíkové. Přidáním rozpustné soli barya vznikne sraženina

fluorokřemičitanu barnatého, čímž se odstraní zirkonium a převážná část fluoridových iontů, které by mohly v dalším postupu rušit. Následným upravením koncentrace kyseliny se zajistí, že dojde k převedení všech fosforečnanů do roztoku, aniž by se fluorokřemičitan barnatý rozpustil. Obsah fluoridových iontů je v kapalně fázi značně snížen a jejich dokonalé maskování kyselinou boritou je tak usnadněno. Zredukováním separačních procesů na pouhou filtraci nebo dekantaci se sníží podstatně čas analýzy, přičemž nedojde ke zkreslení výsledků vlivem vysoké koncentrace fluoridů.

Při provádění způsobu podle vynálezu se postupuje následovně. Po rozkladu analyzovaného materiálu kyselinou nebo směsí kyselin, jejichž volba se řídí povahou analyzovaného materiálu a po odpaření těchto kyselin se k odparku přidá některá anorganická kyselina, například kyselina chloristá, chlorovodíková nebo dusičná. V této směsi se zvýší obsah fluoridových iontů přidáním libovolného rozpustného anorganického fluoridu. K odparku je možno přidat i kyselinu fluorovodíkovou buď samotnou nebo ve směsi s jinou anorganickou kyselinou. Přitom jak zirkonium, tak i fosfor přejdou do roztoku. Ke směsi se dále přidá roztok libovolné barnaté soli, například chloridu, dusičnanu, octanu a podobně a přídavkem anorganické kyseliny, například kyseliny dusičné, chloristé nebo chlorovodíkové, se upraví kyselost roztoku. Přitom se vysráží hexafluorozirkoničitan barnatý, ale fosforečnany se udrží v roztoku. Po oddělení pevné fáze se v kapalně fázi stanoví obsah fosforu některou z vhodných metod, například kolorimetricky při dodatečném maskování zbylých fluoridových iontů kyselinou boritou.

Příklad 1

Analýze byly podrobeny silikátové materiály obsahující zirkonium. Dvojnásobným odpařením se směsí kyseliny dusičné a fluorovodíkové do sucha se rozloží 400 mg vzorku. Odparek se ovlhčí 2 ml koncentrované kyseliny fluorovodíkové. Převařením se toto množství sníží zhruba na polovinu, načež se přidají 2 ml 7% roztoku dusičnanu barnatého a asi 50 ml 1,5 M kyseliny dusičné. Roztok se zahřeje k varu, přefiltruje se a sraženina na filtru se promyje 1,5 M kyselinou dusičnou a filtrát se touto

kyselinou doplní na objem 100 ml. Obsah fosforu v alikvótní části filtrátu se pak stanoví pomocí žluté kyseliny fosfovana-datomolybdenové.

Příklad 2

Při analýze se postupuje stejně jako v Příkladu 1, pouze s tím rozdílem, že se pro rozklad materiálu a úpravu koncentrace použije kyselina chlorovodíková.

Příklad 3

Při analýze se postupuje stejně jako v Příkladu 1, pouze s tím rozdílem, že se pro rozklad materiálu a úpravu koncentrace použije kyselina chloristá.

Postup podle vynálezu je vhodný pro materiály, převedené do roztoku odpařením či povařením s kyselinami, čímž se takto uvolní veškerý fosfor do roztoku. Tohoto postupu lze samozřejmě užít i po rozkladu alkalickým tavením, přičemž je nutno tavení-
nu okyselit a dále se postupuje podle vynálezu. V důsledku téměř totožného chemického chování hafnia lze využít postupu podle vynálezu i pro analýzy široké palety vzorků obsahujících hafnium.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

226 209

Způsob stanovení koncentrace fosforu za přítomnosti zirkonia v přírodních nebo umělých materiálech po rozkladu těchto materiálů anorganickými kyselinami, například kyselinou dusičnou, vyznačený tím, že se v poslední fázi při převádění rozložených materiálů do roztoku zvýší obsah fluoridových iontů, s ^{například} výhodou přidáním 5% až 42% kyseliny fluorovodíkové, načež se přidá roztok 1% až 35% barnaté soli, například dusičnanu barnatého, upraví se kyselost roztoku přidáním anorganické kyseliny, například kyseliny dusičné, přičemž výsledná koncentrace přidané anorganické kyseliny je v rozmezí 1 až 5 mol/l, načež se obsah fosforu stanoví v kapalně fázi například kolorimetricky.