

## **Fluor a jeho anorganické sloučeniny**

### **Stanovení fluoru a anorganických sloučenin (jako HF)**

Fluor je jedním z nejběžnějších prvků a nachází se, alespoň ve stopách, ve všech materiálech ať přirozených nebo umělých. Tím vzniká nebezpečí kontaminace ve všech fázích stanovení od vzorkování po analytické zpracování, kterému je nutno předcházet pečlivým ošetřením všech používaných nádob zředěnou HCl. Speciace fluoru v odpadních plynech je složitá. Nejčastěji se vyskytuje ve formě fluoridů adsorbovaných na částicích aerosolu. V plynné fázi se může vyskytovat jako fluorovodík (HF) nebo zcela výjimečně jako fluor (F<sub>2</sub>). Stanovení fluoru a anorganických sloučenin (jako HF) proto obvykle předchází kombinace postupů, jejichž výsledkem je získání vodného roztoku fluoridů vhodných vlastností.

### **Manuální metody stanovení**

Stanovení fluoru a jeho anorganických sloučenin v plynných směsích je zpravidla spojené se stanovením kapalných částic kyseliny fluorovodíkové a rozpustných fluoridů sorbovaných na tuhých částicích aerosolů a pevných částic s obsahem anorganických fluoridů. Speciace jednotlivých forem se obvykle nesleduje a výsledkem analýzy je celková hmotnostní koncentrace fluoridů přepočtená na HF. Stanovení fluoru a jeho anorganických sloučenin je však rušeno mnoha běžnými složkami odpadních plynů, což sebou přináší nutnost pečlivé úpravy zachyceného vzorku.

Metody používané stanovení obsahu fluoridů sorbovaných na tuhých částicích aerosolů a následnou extrakci fluoridů zahrnují obvyklý způsob získání dostatečného množství těchto částic. Pro vyjmutí a separaci fluoridů z tohoto vzorku se používá tří různých metod – separace fluoridů destilací, separace na ionexech a difúzní separace.

Při separaci fluoridů destilací se exponované filtry ze skelných vláken převedou do Willard-Winterovy destilační aparatury, v níž se v silně kyselém prostředí kyseliny sírové nebo chloristé za přítomnosti křemeliny uvolňuje fluor ve formě kyseliny fluorokřemičité, která se jímá ve vodě. Výtěžnost destilace může za optimálních podmínek dosáhnout 99 %. Druhým způsobem izolace fluoridů v rozsahu jednotek mikrogramů až miligramů je využití ionexů - granulovaných středně bazických anexů polyaminového typu. Výtěžnost této metody při obsahu 20 µg fluoridů je více než 95 % přítomného množství. Při difúzní separaci se zachycený vzorek obsahující fluoridy okyselí přebytkem kyseliny chloristé a dlouhodobě zahřívá na teplotu asi 60 °C. Unikající fluorovodík se jímá ve vodném roztoku alkalického hydroxidu. Výtěžnost metody se pohybuje v rozsahu 94 až 102,5 %.

Takto získané vodné vzorky obsahující fluoridy lze analyzovat několika různými postupy. Přímé odměrné stanovení fluoridů se provádí odměrným roztokem dusičnanu thoričitého ve vodném prostředí o pH = 3 s vizuální indikací konce titrace :



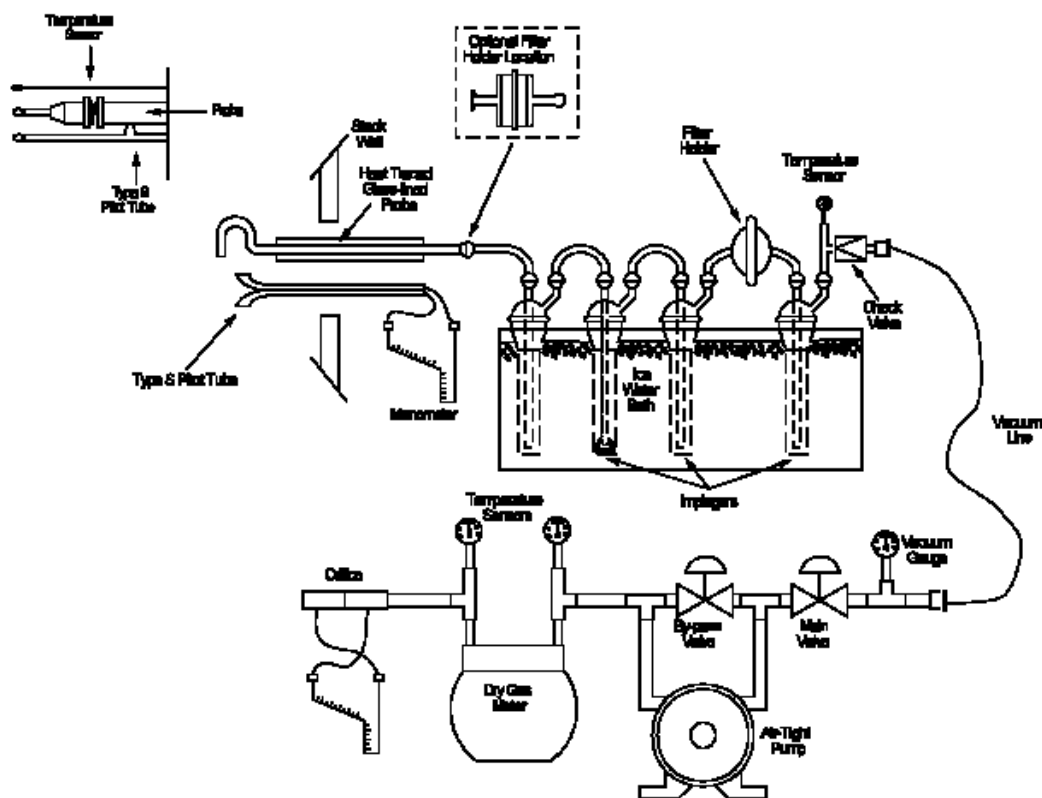
Používá se buď přímé titrace pro rozsahy koncentrací fluoridů 0,05 mg až 10 mg fluoridů v titrační baňce nebo titrace zpětná pro rozsah 5 mg až 50 mg fluoridů.

Spektrofotometrické stanovení fluoridů je založeno na reakci fluoridů s centrálním kovovým iontem barevného komplexu, při které dochází buď ke snížení jeho absorbance (komplexy zirkonium - eriochromcyanin R při vlnové délce 536 nm nebo zirkonium-SPADNS při vlnové

délce 570 nm), nebo naopak ke zvýšení jeho absorpance (lanthan-alizarinový komplex při vlnové délce 620 nm). Reakce s komplexy zirkonium-eriochromcyanin R a zirkonium – SPADNS (SPADNS je sodná sůl 4,5-dihydroxy-3-(p-sulfofenylazo)-2,7-naftalendisulfonové kyseliny) se používá pro oblasti hmotnostních koncentrací fluoridů (0 ÷ 1,4) mg/l. Pro nižší koncentrace, tj. (0 ÷ 0,5) mg/l, je výhodnější použít komplexu lanthan-alizarin. Tato metoda je charakterizována mezí detekce 0,015 mg/l.

Kromě uvedených postupů stanovení anorganických sloučenin fluoru lze použít metody zachytu plyných a tuhých sloučenin fluoru na vláknovém filtru impregnovaném mravenčanem sodným. Ve výluhu filtru se stanoví koncentrace fluoru potenciometricky iontově selektivní elektrodou (ISE). Mez stanovitelnosti této metody je 0,5 µg fluoridů ve vzorku s nejistotou ± 0,2 µg. Měření a vyhodnocování potenciálů ISE vychází z teoretických principů obecných pro potenciometrická měření uvedených v části 2.4.4.

Pro stanovení fluoru a jeho anorganických sloučenin v odpadních plynech dosud nebyla vypracována evropská normovaná referenční metoda. Mezinárodní norma (ISO 15713) uvádí postup stanovení založený na izokinetickém odběru se zachytem analytů na plochem vláknovém filtru a v demineralizované vodě v sérii absorbérů – viz následující obrázek.



**Obrázek 1** Vzorkovací trať pro stanovení fluoru a jeho anorganických sloučenin

Zachycený vzorek se po separaci fluoridů ve formě HF stanoví fotometricky po reakci s komplexem zirkonium – SPADNS nebo potenciometricky pomocí příslušné ISE.

Této metodě odpovídá i postup uvedený v české technické normě určené pro stanovení emisí fluoru ze stacionárních zdrojů (ČSN 834752, část 1-4), která navíc využívá odměrného stanovení roztokem dusičnanu thoričitého ve vodném prostředí o pH = 3 s vizuální indikací konce titrace (ČSN 834752-5).

US EPA zavedla pro stanovení celkového fluoru v odpadních plynech ze stacionárních zdrojů obdobné metody:

*Method 13A – Determination of total fluoride emissions from stationary sources (SPADNS zirconium lake method)* (Code of Federal Regulations US EPA 1999)

*Method 13B – Determination of total fluoride emissions from stationary sources (specific ion electrode method)* (Code of Federal Regulations US EPA 1999)

Ke stanovení chloridů, HCl a chloru a dále bromidů, HBr a bromu a fluoridů a HF v odpadních plynech slouží i další metody zavedené US EPA:

*Method 26 – Determination of hydrogen halide and halogen emissions from stationary sources – non-isokinetic method* (Code of Federal Regulations US EPA 1999)

*Method 26A – Determination of hydrogen halide and halogen emissions from stationary sources –isokinetic method* (Code of Federal Regulations US EPA 1999)

Pro manuální stanovení fluoru, anorganických fluoridů a fluorovodíku v pracovním ovzduší se používá metody založené na odběru vzorku na plochem filtru z esterifikované celulózy. Exponovaný filtr se extrahuje vodným roztokem pufru TISAB (total ionic strength activity buffer) a extrakt se po destilační separaci stanoví potenciometricky pomocí ISE. Metoda je určena pro stanovení anorganických fluoridů v rozsahu od 0,03 mg až 1,2 mg fluoridů na vzorek (NIOSH method 7902 1994).

Pro manuální stanovení fluoru, anorganických fluoridů a fluorovodíku v pracovním ovzduší se rovněž používá metody založené na odběru vzorku na pevném sorbentu tvořeném aktivovaným silikagelem. Exponovaný sorbent se extrahuje elučním činidlem a obsah fluoridů se stanoví iontovou chromatografií. Metoda je určena pro stanovení anorganických fluoridů v rozsahu od 0,35 mg/m<sup>3</sup> až 6 mg/m<sup>3</sup> (NIOSH method 7903 1994).

Pro manuální stanovení fluoru, anorganických fluoridů a fluorovodíku v pracovním ovzduší se dále používá metody založené na odběru vzorku na plochem filtru z esterifikované celulózy. Exponovaný filtr se extrahuje vodným roztokem hydroxidu sodného a extrakt se po destilační separaci stanoví iontovou chromatografií. Metoda je určena pro stanovení anorganických fluoridů v rozsahu od 0,01 mg až 0,25 mg fluoridů na vzorek (NIOSH method 7906 1994).

### **Instrumentální on-line metody stanovení**

Instrumentální metody stanovení fluorovodíku využívají s ohledem na poměrně velké hodnoty absorpčních koeficientů v převážné míře infračervené absorpční spektrometrie. Kromě uvedených metod lze použít rovněž metody FTIR spektrometrie, např. *Method 320 Measurement of vapor phase organic and inorganic emissions by extractive Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy* (Code of Federal Regulations US EPA 1999).

Této metodě odpovídá postup určený pro analýzu pracovního ovzduší (NIOSH method 3800 1994).

---

### **Literatura**

Code of Federal Regulations, Title 40, 40CFR60 *Standard of Performance for new stationary sources*, 1999.

ČSN 834752-1 *Stanovení emisí fluoru ze stacionárních zdrojů Část 1: Všeobecná část*, ČSNI Praha 1990.

ČSN 834752-2 *Stanovení emisí fluoru ze stacionárních zdrojů Část 2: Odběr vzorků pro manuální metody měření*, ČSNI Praha 1990.

ČSN 834752-3 *Stanovení emisí fluoru ze stacionárních zdrojů Část 3: Potenciometrická metoda stanovení*, ČSNI Praha 1990.

ČSN 834752-4 *Stanovení emisí fluoru ze stacionárních zdrojů Část 4: Fotometrická metoda stanovení*, ČSNI Praha 1990.

ČSN 834752-5 *Stanovení emisí fluoru ze stacionárních zdrojů Část 4: Metoda odměrného stanovení*, ČSNI Praha 1990.

ISO 15713 *Stationary source emissions -- Sampling and determination of gaseous fluoride content*, ISO Geneve 2006.

NIOSH method 3800, *Organic and inorganic gases by extractive FTIR spectrometry*, Manual of Analytical Methods (NMAM), 4. vydání 1994.

NIOSH method 7902, *Fluorides, aerosol and gas by ISE*, Manual of Analytical Methods (NMAM), 4. vydání 1994.

NIOSH method 7903, *Acids, inorganic*, Manual of Analytical Methods (NMAM), 4. vydání 1994.

NIOSH method 7906, *Fluorides, aerosol and gas by IC*, Manual of Analytical Methods (NMAM), 4. vydání 1994.