

Erfahrungen mit der direktpotentiometrischen Fluoridbestimmung in einem Glaslaboratorium

Von Franz Gebhardt; Heinz Horn und Lutwina Stephan, Aachen

(Mitteilung aus dem Zentrallabor der Vereinigten Glaswerke Aachen)

(Eingegangen am 21. Oktober 1974)

Fluoridbestimmungen im Silicatlaboratorium galten bisher als sehr zeitaufwendig, da bei den hierbei allgemein üblichen Analysemethoden eine Abtrennung des Fluorids von den begleitenden Elementen erforderlich war. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einsatz der ionensensitiven Elektrode ORION 96-09 erprobt, die unter entsprechenden Vorsichts-

maßnahmen eine Fluoridanalyse in Gegenwart von Fremdionen zuläßt. Der Vergleich der so erhaltenen Ergebnisse mit den nach anderen Fluoridbestimmungsverfahren gewonnenen Werten zeigt, daß diese Methode in kurzer Zeit einwandfreie Fluoridanalysen liefert.

Experience with direct potentiometric fluoride determination in a glass laboratory

Fluoride determination is usually very time consuming in the silicate laboratory because the normal methods of analysis require its separation from the accompanying elements. This work reports experience with the ORION 96-09 ion sensitive electrode which, with suitable precautions, permits the deter-

mination of fluoride in the presence of foreign ions. Comparison of the results obtained with those of other methods of fluoride analysis shows that this method gives accurate and rapid fluoride analyses.

Pratique du dosage potentiométrique direct des fluorures dans un laboratoire verrier

Le dosage des fluorures dans un laboratoire spécialisé dans l'analyse des silicates a toujours été considéré jusqu'ici comme particulièrement fastidieux, les méthodes d'analyse généralement utilisées obligeant à séparer le fluorure des éléments qui l'accompagnent. On a expérimenté dans le cadre du présent travail une électrode sélective ORION 96-09 qui,

pour autant qu'on prenne certaines précautions, permet d'effectuer un dosage des fluorures en présence d'ions étrangers. La comparaison des résultats ainsi obtenus avec les valeurs trouvées par d'autres procédés de dosage montre que la méthode proposée réalise plus rapidement un dosage rigoureux des fluorures.

In der Silicatindustrie werden Fluoridbestimmungen bei Rohstoffen, Produktionshilfsstoffen, Fertigprodukten und Abgasen durchgeführt. Die Wahl der dabei benutzten Analyseverfahren erfolgt hauptsächlich nach dem jeweiligen Fluoridgehalt der zu untersuchenden Probe.

Bei Flußspatkonzentraten und natürlichem Flußspat wird die Bestimmung überwiegend nach einem indirekten Verfahren über die Bestimmung des an Fluor gebundenen Calciums vorgenommen. Daneben sind in den letzten Jahren verbesserte Methoden für eine direkte Analyse des Fluorids empfohlen worden. So wurde beispielsweise das von Seel u. a. [1] vorgeschlagene Verfahren, Fluorid destillativ über die Stufe der Hexafluorokieselsäure abzutrennen, diese mit Silberionen nach Volhard [2] zu titrieren, von Fäßler [3] erfolgreich auf die Untersuchung von Flußspat angewandt.

Weiterhin ist für die Fluoranalyse bei mittleren Fluoridgehalten das klassische gravimetrische Verfahren über die Fällungsform $PbClF$ in Gebrauch [4], nach dem z. B. das im Silicatlaboratorium häufig als Bezugsglas benutzte Opal-Standardglas Nr. 4 der Society of Glass Technology [5] untersucht worden ist.

Die maßanalytischen Verfahren bei mittleren Fluoridgehalten, wie etwa die bekannte Titration mit Thoriumnitrat gegen die Indikatoren Zirkon/Alizarin-S [6] bzw. Alizarin-S/Methylenblau [7] leiden unter der starken Beeinflussung durch verschiedenste Störfaktoren [6 und 8] und unter der schlechten Erkennbarkeit des Titrationsendpunktes. Daß diese Verfahren nicht zufriedenstellend und immer wieder Anlaß zu Verbesserungsversuchen waren, mag alleine durch die Tatsache belegt werden, daß fast 100 andere Farbindikatoren [9] erprobt worden sind, um das Alizarin-S hierbei abzulösen. In

jedem Falle muß bei der Titration mit Thoriumnitratlösung ein aufwendiges Abtrennungsverfahren der eigentlichen Fluoridanalyse vorhergehen.

Die Forderung nach einer fremdmatrixfreien Fluoridlösung gilt ebenfalls für die in der Literatur empfohlenen konduktometrischen Fluoridtitrationen, z. B. mit Lanthanacetat [10], Aluminiumchlorid [11] oder Cerpikrat [12].

Bei der Analyse geringer Fluoridgehalte sind zahlreiche fotometrische Methoden empfohlen worden, die fast alle auf der Entfärbung von Farblacken oder Komplexverbindungen durch Fluorionen beruhen und somit ein indirekt-fotometrisches Verfahren darstellen [12 bis 14]. Lediglich bei der von Belcher, West und Leonard [15 bis 17] vorgeschlagenen Fluoridbestimmung entstehen aus den Alizarinkomplexen mit Cer(III)- und Lanthan(III)-Ionen durch Aufnahme von Fluorid blau gefärbte Komplexverbindungen, die in einem weiten Bereich dem Lambert-Beerschen Gesetz genügen. Daher hat sich dieses Verfahren in den letzten Jahren für die Bestimmung von geringen Fluoridgehalten in der Silicatindustrie allgemein durchgesetzt [18].

Alle bisher aufgeführten Analysemethoden für die Bestimmung von Fluorid werden durch Fremdionen mehr oder weniger stark gestört, so daß eine Abtrennung des Fluorids von den übrigen Elementen erfolgen muß [12 und 19]. Die dazu benutzten und bewährten Verfahren sind entweder die Wasserdampfdestillation nach Willard und Winter [6] oder die Pyrohydrolyse [20 bis 22] im feuchten Sauerstoffstrom unter Zusatz saurer Oxide, wie z. B. U_3O_8 . Da diese Abtrennungsverfahren sehr aufwendig sind und den größten Zeitbedarf bei der Fluoridanalyse erfordern, lag es nahe, die in den letzten Jahren entwickelte fluoridspezifische Elektrode,

die durch Matrixeinflüsse kaum beeinflußt wird, für die Fluorbestimmung im Silicatlaboratorium zu erproben.

1. Theoretische Grundlagen

Die fluoridspezifische Elektrode ist eine Einkristallmembran-Elektrode mit einem LaF_3 -Einkristall, der zur Verringerung des elektrischen Widerstandes mit Eu^{2+} dotiert ist [23]. Oft kombiniert man diese ionenspezifische Elektrode über einen Elektrolyten mit einem inneren Referenzelement (z. B. Ag/AgCl) zu einer Einstabmeßkette. Taucht man die Fluoridelektrode in die zu untersuchende Lösung ein, dann besteht zwischen dem meßbaren Potential E der Meßkette und der Fluoridionenaktivität a_{F^-} der unbekanntenen Lösung entsprechend der Nernst-Gleichung

$$E = E_0 - 2,3 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \lg a_{\text{F}^-} \quad (1)$$

ein logarithmischer Zusammenhang. Trägt man also in einem Diagramm E gegen $\lg a_{\text{F}^-}$ auf, so erhält man eine Gerade mit der konstanten Steigung $-2,3 \cdot R \cdot T/n \cdot F$.

Dabei sind E_0 = Normalpotential, R = allgemeine Gaskonstante, T = absolute Temperatur in K, n = Ionenwertigkeit, F = Faraday-Konstante.

Diese Steigung, auch Nernst-Faktor oder Steilheit S genannt, hat für 20°C und Ionen mit nur einer Elementarladung (z. B. F^-) den theoretischen Wert $58,16 \text{ mV}$ und für 25°C einen solchen von $59,16 \text{ mV}$. Um diesen Wert ändert sich das gemessene Potential bei einer Änderung der Fluoridionenaktivität um eine Zehnerpotenz. Die Fluoridelektrode, wie auch alle anderen ionenspezifischen Elektroden, zeigt demnach leider nicht die analytisch interessante Fluoridkonzentration C_{F^-} , sondern die Fluoridaktivität a_{F^-} an, die über den Aktivitätskoeffizienten f miteinander zu verknüpfen sind:

$$a_{\text{F}^-} = f \cdot C_{\text{F}^-}$$

Der Aktivitätskoeffizient f hat für verschiedene Fluoridkonzentrationen in Wasser folgende Werte [24]:

NaF-Konzentration ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)	Aktivitätskoeffizient f
10^{-1}	0,77
10^{-2}	0,91
10^{-3}	0,97
10^{-4}	1,00
10^{-5}	1,00
10^{-6}	1,00

Daraus ergibt sich, daß für stark verdünnte Lösungen Konzentration und Aktivität praktisch gleich sind. Bei Fluoridkonzentrationen oberhalb etwa $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ müssen entsprechende Korrekturen berücksichtigt werden. Das sehr umständliche Verfahren, für eine Absolutmessung die Aktivitätskoeffizienten in der jeweiligen Probe zu bestimmen, wird nur sehr selten angewandt [25]. Dagegen ist für die praktische Analytik die Arbeitsweise mit einer Konzentrationseichkurve oder nach der Methode der Standardzugabe wesentlich einfacher durchzuführen (siehe Abschnitt 1.2.).

Die Nachweisgrenze der Elektrode wird vom Hersteller mit $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ angegeben. Dieser Wert ist durch die Löslichkeit des Lanthanfluorids bedingt. Enthält die Probenlösung weniger Fluorid, so geht ein bestimmter Anteil von Fluoridionen aus der Einkristallmembran in

Lösung. Die sich so einstellende Fluoridionenaktivität der Lösung nimmt bald einen konstanten Wert an und bildet damit die untere Grenze des möglichen Arbeitsbereiches. In der Nähe dieses Grenzwertes muß man bis zum Erreichen eines stabilen Elektrodenpotentials mit einer Einstellzeit von einigen Minuten rechnen.

1.1. Störmöglichkeiten und deren Beseitigung

Die in der Fluoridelektrode verwandte Membran aus LaF_3 ist ein Ionenleiter ausschließlich für Fluoridionen. Aus diesem Grunde sind Störungen erster Art durch konkurrierende Ionen nicht möglich. Arbeitet man bei konstanter Temperatur und einwandfreier Referenzelektrode, sind alle bekannten Störmöglichkeiten entweder durch Beeinflussung des Gleichgewichtes zwischen freien und gebundenen Fluoridionen zu erklären oder haben ihren Grund in einer oberflächlichen Veränderung der Elektrodenmembran.

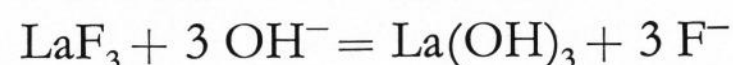
1.1.1. Gleichgewichtsbeeinflussung

Der Aktivitätskoeffizient f hängt von der Gesamtionenstärke der Lösung ab. Will man daher Proben untereinander und mit Eichlösungen vergleichen, so ist es erforderlich, eine weitgehend einheitliche Gesamtionenkonzentration vorzugeben. Darüber hinaus sind Kationen bekannt, die in wäßriger Lösung mit Fluoridionen stabile Komplexe bilden: H_3O^+ -Ionen beispielsweise reagieren in Abhängigkeit vom pH-Wert zu Verbindungen wie $(\text{HF})_n$, HF_2^- , HF_3^{2-} , in denen Fluoridionen gebunden und damit von der Elektrode nicht erfassbar sind. Erst oberhalb von $\text{pH} = 5$ liegen Fluoridionen weitgehend dissoziiert vor [24]. Daher setzt man einen pH-Puffer vor der Messung zu (z. B. Natriumacetat oder Natriumcitrat), um einen pH-Bereich von 5 bis 6 einzuhalten.

Weiterhin bilden einige Kationen wie Al^{3+} , B^{3+} , Si^{4+} und Fe^{3+} sehr stabile Fluoridkomplexe, so daß man vor der Potentialmessung das Fluoridion durch stärkere Komplexbildner (z. B. Natriumcitrat oder das Natriumsalz der 1,2-Diamino-cyclohexan- $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -tetraessigsäure = Titriplex IV, Merck) in Freiheit setzen muß. Auch feste Silicate sind in der Lage, Fluorid zu binden. Daher ist es empfehlenswert, auf Glasgefäße bei der Fluoridbestimmung weitgehend zu verzichten und, besonders bei F-Gehalten unter $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, Polyäthylengefäße zu benutzen.

1.1.2. Oberflächenveränderungen

Die Elektrodenmembran wird hauptsächlich durch mechanische Beschädigungen und eine Ablagerung von Fett oder Kristallen beeinträchtigt. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, daß sich durch Kontakt mit alkalischer Lösung entsprechend der Reaktion



die Membran partiell mit einer schwerlöslichen Hydroxidschicht überzieht [23]. Die Bildung von Lanthanhydroxid wird durch Einhalten des für die Messung optimalen pH-Wertes von 5 bis 6 sicher verhindert. Sollte es einmal zu leichten Beschädigungen oder oberflächlichen Abscheidungen auf der Membran gekommen sein, wird ein Polieren mit Aluminiumhydroxid aufschlämmung in destilliertem Wasser [26] oder eine kombinierte Behandlung mit Ammoniumhydroxid, Detergentien und halbkonzentrierter Salzsäure [24] empfohlen.

1.2. Analysetechniken

1.2.1. Arbeitsweise mit der Konzentrationseichkurve

Unter der Voraussetzung, daß die Gesamtionenstärken von Probenlösung und Eichlösung gleich sind, liegen in beiden Lösungen auch gleiche Aktivitätskoeffizienten für das Fluoridion vor. Somit ist eine Eichgerade zu erwarten, wenn man der Eichlösung die gleiche Ionenmatrix zusetzt, die auch in der Probenlösung enthalten ist. Dieses Verfahren ist sehr aufwendig, da von der auf Fluorid zu untersuchenden Probe unter diesen Umständen zunächst eine Vollanalyse vorliegen müßte. Praktisch gleiche Aktivitätskoeffizienten und damit Linearität der Eichkurve erreicht man jedoch auch durch Zugabe einer überschüssigen indifferenten Ersatzmatrix (z. B. Kaliumnitrat) sowohl zur Eich- als auch zur Probenlösung. Da in den üblichen Fällen der Gesamtfluoridgehalt der Probe interessiert, bietet es sich an, die Ersatzmatrix in ein und derselben Zusatzlösung um ein Komplexmierungsmittel zu ergänzen, das in der Lage ist, mit den Zentralionen etwa vorliegender Fluorokomplexe sehr feste Bindungen einzugehen, wodurch gebundenes Fluorid in Freiheit gesetzt wird. Das von den Autoren benutzte Natriumcitrat erfüllt diese Voraussetzungen und ist gleichzeitig geeignet, den günstigen pH-Bereich von 5 bis 6 einzustellen.

Verdünnt man daher ein definiertes Volumen der Eichprobenlösungen mit gleichbleibenden Volumenanteilen von Nitrat-Citrat-Pufferlösungen, so erhält man eine lineare Konzentrationseichkurve, die einen Konzentrationsbereich von 4 bis 5 Dekaden überstreicht [23]. Wird die Lösung der zu untersuchenden Substanz in der gleichen Weise verdünnt, so ist die Ermittlung des darin enthaltenen Fluoridgehaltes über die Eichkurve leicht möglich (siehe Abschnitt 3.1.).

1.2.2. Arbeitsweise über eine Standardzugabe

Bei dieser Methode wird zunächst das Potential einer unbekanntes fluoridhaltigen Probenlösung vermessen. Nach anschließender Zugabe eines definierten Zusatzes von Fluorid zu der Probenlösung stellt sich ein neues Potential ein. Aus der Potentialdifferenz der ersten und zweiten Messung kann man auf den Fluoridgehalt der unbekanntes Probe schließen.

Nach der Nernst-Gleichung (1) gilt für das Potential der fluoridspezifischen Elektrode in der Probenlösung in Gegenwart von möglichen Komplexbildnern und unter Vernachlässigung von Diffusionspotentialen:

$$E_1 = E_0 - S \cdot \lg (C_{F^-} \cdot f \cdot K_{F^-}).$$

Dabei bedeuten:

C_{F^-} = die unbekanntes Fluoridkonzentration der Probe,

f = der Aktivitätskoeffizient des Fluorids in der Probe,

K_{F^-} = der Anteil an Fluorid, der in Gegenwart von Komplexbildnern frei vorliegt.

Gibt man eine definierte Menge an Fluorid-Standardlösung hinzu, so mißt man nach Erhöhung der Fluoridkonzentration um ΔC_{F^-} unter der Voraussetzung von gleichen Aktivitätskoeffizienten und Komplexbedingungen ein neues Potential:

$$E_2 = E_0 - S \cdot \lg [(C_{F^-} + \Delta C_{F^-}) \cdot f \cdot K_{F^-}].$$

Damit findet man zwischen der ersten und zweiten Messung eine Potentialdifferenz von

$$\Delta E = S \cdot \lg \frac{C_{F^-} + \Delta C_{F^-}}{C_{F^-}}.$$

Umgeformt ergibt dies:

$$10^{\Delta E/S} = \frac{C_{F^-} + \Delta C_{F^-}}{C_{F^-}}. \quad (2)$$

Bei einem definierten Volumen V_p an Probenlösung mit einer unbekanntes Fluoridionenkonzentration C_{F^-} und einem zugesetzten Volumen V_s an Standardlösung der bekannten Konzentration C_{F^-s} ergibt sich als Konzentrationsänderung:

$$\Delta C_{F^-} = \frac{V_p \cdot C_{F^-} + V_s \cdot C_{F^-s}}{V_s + V_p} - C_{F^-}$$

bzw.:

$$\Delta C_{F^-} = \frac{V_s (C_{F^-s} - C_{F^-})}{V_s + V_p}.$$

Setzt man diesen Ausdruck in Gleichung (2) ein, so erhält man nach Umformung für die gesuchte Fluoridkonzentration:

$$C_{F^-} = C_{F^-s} \left(\underbrace{10^{\Delta E/S} \cdot \frac{V_s + V_p}{V_s} - \frac{V_p}{V_s}}_{= F} \right)^{-1}. \quad (3)$$

Die Umrechnungsfaktoren F sind vom Hersteller der fluoridspezifischen Elektrode für eine Arbeitstemperatur von 25,0 °C mit der theoretischen Elektrodensteilheit 59,16 mV, ein Probenvolumen von 100 ml (50 ml) und einen Zusatz von 10 ml (5 ml) Standardlösung tabelliert [24]. Arbeitet man unter anderen Bedingungen, so empfiehlt es sich, besonders bei Fluoridgehalten oberhalb von 0,05%, die Auswertung über Gleichung (3) vorzunehmen. So würde beispielsweise die Benutzung der F -Tabelle in [24] bei gleichem Standardzusatz von 10 ml und einem Ausgangsvolumen von 102 ml einen relativen Fehler von 0,2 bis 1% verursachen, bei einem Ausgangsvolumen von 110 ml liegt der relative Fehler bereits bei 1 bis 4%. (Erhöhte Volumina an Probenlösungen erhält man vor allem dann, wenn es sich als notwendig erweist, vor der Messung bezüglich der Gesamtionenstärke und der Komplexgleichgewichte zu konditionieren.)

Zusammenfassend sei für die in der vorliegenden Arbeit praktizierte Methode des einmaligen Standardzusatzes bemerkt:

1. Die Verdünnung der Probenlösung und damit die Änderung der Gesamtionenstärke muß nach der Standardzugabe reproduzierbar und möglichst gering sein.
2. Etwa vorhandene Komplexbildner müssen in einer solchen Menge vorliegen, daß auch nach der Standardzugabe praktisch gleiche Komplexierungsverhältnisse vorliegen.
3. Der Nernst-Faktor S der Elektrode muß im interessierenden Konzentrationsbereich bekannt sein.

2. Besondere Geräte und Reagenzien

2.1. Geräte

Fluoridspezifische Elektrode ORION 96-09 (Einstabmeßkette).

Spannungsmeßgerät: ROCHARD-Digitalvoltmeter, Typ ED 2043 D. C. (Daneben sind auch andere Meßgeräte, wie z. B. die ORION Digital-pH/mV-Meter-Modelle 801 und 701 zu empfehlen. Wegen der erforderlichen Spezifikationen der Meßgeräte siehe [27]).

Thermostat (Regelgenauigkeit $\pm 0,02$ °C) mit Anschluß an eine Durchflußzelle aus Glas oder Kunststoff, in der das Probengefäß aus Polyäthylen während der Messung auf bestimmter konstanter Temperatur gehalten wird.

Halblogarithmisches Papier, z. B. Selecta Nr. 367^{1/2}.

2.2. Reagenzien

Sämtliche Reagenz- und Probenlösungen sollten in Polyäthylenflaschen aufbewahrt werden.

Fluorid-Stammlösungen

wäßrige Lösungen mit den Gehalten:

1,000 mg F ⁻ /l	=	$5,3 \cdot 10^{-5}$ mol F ⁻ /l,
10,00 mg F ⁻ /l	=	$5,3 \cdot 10^{-4}$ mol F ⁻ /l,
100,0 mg F ⁻ /l	=	$5,3 \cdot 10^{-3}$ mol F ⁻ /l,
1000 mg F ⁻ /l	=	$5,3 \cdot 10^{-2}$ mol F ⁻ /l.

Die Lösungen werden aus analysenreinem NaF hergestellt.

Nitrat-Citrat-Pufferlösung I (für die Eichkurven-Methode):

0,4 Mol (117,6 g) Na₃C₆H₅O₇ · 2 H₂O (p. a.) und 0,2 Mol (20,2 g) KNO₃ (p. a.) werden in etwa 800 ml H₂O gelöst, durch HCl (1 + 1) auf pH = 5,5 eingestellt und mit Wasser zu einem Liter aufgefüllt.

Nitrat-Citrat-Pufferlösung II (für die Methode der Standardzugabe):

1 Mol (294 g) Na₃C₆H₅O₇ · 2 H₂O (p. a.) und 1 Mol (101 g) KNO₃ (p. a.) werden in etwa 800 ml H₂O gelöst, durch HCl (1 + 1) auf pH = 5,5 eingestellt und mit Wasser zu einem Liter aufgefüllt.

3. Versuchsdurchführung und Auswertung

3.1. Aufschluß

3.1.1. Bei festen, silicathaltigen Materialien mit Fluoridgehalten von 0,2 bis 10%

(Z. B. Faserglas, Opalglas, Zementofenstaub, Phonolith) 0,1000 g Probengut (feingepulvert) werden im Platintiegel mit 0,50 g Na₂CO₃ (wasserfrei, p. a.) und 0,15 g ZnO (wasserfrei, p. a.) gemischt und bei 1000 °C im elektrischen Ofen 30 min lang aufgeschlossen. Der z. B. bei der Borbestimmung in silicatischen Materialien [28] bewährte Aufschluß mit Zusatz von ZnO gestattet eine praktisch vollständige Entfernung von Kieselsäure durch Bildung von wasserunlöslichem Natriumzinkmetasilicat. Nach dem Erkalten gibt man den Tiegel mit dem durch Metallcarbonate und -silicate getrübbten Schmelzkuchen in einen Polyäthylenbecher, fügt 50 bis 60 ml Wasser hinzu und läßt die Schmelze auf dem siedenden Wasserbad zerfallen. Dann entfernt man den Tiegel, filtriert die erkaltete Lösung durch ein Rotbandfilter in einen 100-ml-Meßkolben (bei F-Gehalten von mehr als 1% in einen 1000-ml-Meßkolben), wäscht das Filter mit 0,1%iger Sodalösung aus und säuert das klare Filtrat vorsichtig mit 2 ml Salzsäure (1 + 1) an. Sobald das entstehende Kohlendioxid durch kräftiges Schütteln ausgetrieben ist, füllt man mit Wasser bis zur Marke auf und überführt die Lösung sofort in eine trockene Polyäthylenflasche.

3.1.2. Bei festen, silicathaltigen Materialien mit Fluoridgehalten von weniger als 0,2%

(Z. B. Kalk-Natrongläser, Kalk, Dolomit, Sand, Ton, Schamotte, Phonolith, Mergel, Rasorit, Basalt, Nephelin, Feldspat) 1,000 g Probengut (feingepulvert) werden im Platintiegel mit 5,0 g Na₂CO₃ (wasserfrei, p. a.) und 1,5 g ZnO (wasserfrei, p. a.) gemischt und bei 1000 °C im elektrischen Ofen 30 min lang aufgeschlossen. Nach dem Erkalten wird der größte Teil des Schmelzkuchens durch vorsichtiges seitliches Zusammendrücken des Tiegels mechanisch gelockert und zusammen mit etwa 45 ml Wasser in einen 100-ml-Polyäthylenbecher gegeben. In den Tiegel gibt man etwa 15 ml Wasser und setzt Becher und Tiegel bis zum Zerfall des Schmelzkuchens auf das siedende Wasserbad. Dann vereinigt man die erkalteten Lösungen aus Becher und Tiegel in der Weise, daß man sie durch das gleiche Rotbandfilter in ein und denselben 100-ml-Polyäthylenbecher filtriert. Nach dem Auswaschen des Filters mit wenig 0,1%iger Sodalösung soll das Gesamtvolumen etwa 85 ml betragen. Nun säuert man sehr vorsichtig mit 7 ml Salzsäure (d = 1,19) an, überführt nach Beendigung der CO₂-Entwicklung in einen 100-ml-Meßkolben, füllt mit Wasser auf und überführt die Lösung in eine Polyäthylenflasche. Kurzzeitige Berührung der Probenlösung mit der Glaswandung von Meßkolben oder Pipette führt zu keinen nachweisbaren Fluoridverlusten.

3.2. Messung

3.2.1. Unter Benutzung von Konzentrations-eichkurven

10,0 ml der aus dem Aufschluß (nach Abschnitt 3.1.1. oder nach Abschnitt 3.1.2.) erhaltenen Probenlösung werden in einen 100-ml-Polyäthylenbecher gegeben und mit 10,0 ml der Nitrat-Citrat-Pufferlösung I versetzt. (Der pH-Wert sollte nun bei 5 bis 6 liegen.) Nach einer Reaktionszeit von mindestens 10 min wird der Polyäthylenbecher in eine thermostatisierbare Durchflußzelle gesetzt, die zur Verbesserung des Temperaturausgleichs zwischen Probe und Durchflußzelle teilweise mit Wasser gefüllt ist. Unter gleichmäßigem Rühren mit einem Magnetrührer (Rührkern mit Polyäthylen überzogen) und bei möglichst reproduzierbarer Eintauchtiefe der Fluoridelektrode wird bei einer definierten Temperatur (z. B. $20,0 \pm 0,1$ °C oder $25,0 \pm 0,1$ °C) das Potential der Elektrode gegenüber der Probenlösung gemessen. Dieses Elektrodenpotential ist bei höheren Fluoridgehalten schon nach wenigen Sekunden, bei geringen Fluoridgehalten erst nach 5 bis 15 min konstant. Daher ist es empfehlenswert, die Potentiale in Proben- und Eichlösungen nach jeweils gleicher Zeit (z. B. 5 oder 10 min) abzulesen.

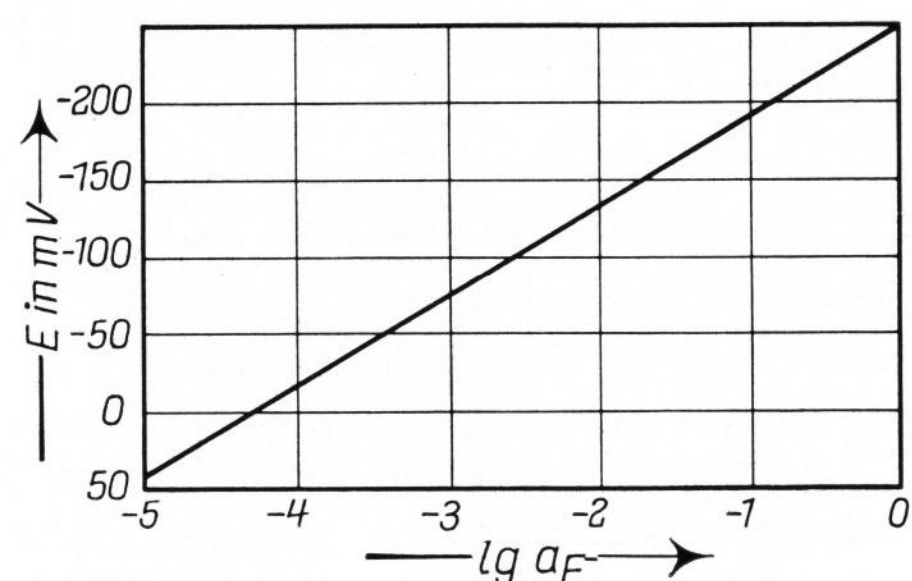


Bild 1. Eichkurve einer Fluoridelektrode.

Tabelle 1. Erprobung der Verfahren

Substanz	Eichkurvenmethode			Methode der Standardzugabe			Sollwert (% F ⁻)
	Mittelwert	Standard- Abweichung S	Anzahl der Analysen	Mittelwert	Standard- Abweichung S	Anzahl der Analysen	
	(% F ⁻)	(% F ⁻)		(% F ⁻)	(% F ⁻)		
Opalglas 91	5,64	± 0,13	7	5,55	± 0,11	7	5,72 ¹⁾
Opalglas 4	5,01	± 0,12	7				4,96 ²⁾
Steinzeugton	0,063	± 0,0015	7	0,063	± 0,0015	7	0,062 ³⁾
Zementofenstaub	0,209	± 0,0025	7				0,209 ³⁾
Ziegelton	0,068	± 0,0015	7				0,065 ³⁾

¹⁾ Na₂CO₃-Aufschluß; Fällung als PbClF; Titration [32].

²⁾ Na₂CO₃-Aufschluß; Fällung als PbClF [5].

³⁾ aus [30]; NaOH-Aufschluß, Wasserdampfdestillation, anschließend Fotometrie nach [31].

Auswertung: Für jede fluoridspezifische Elektrode wird von Zeit zu Zeit ein charakteristisches Konzentrations-Spannungs-Diagramm aufgenommen, das etwa den Bereich von 10⁻² bis 10⁻⁵ Mol F⁻/l überstreicht. Dazu werden für jeden Eichpunkt wie in Aufschluß nach Abschnitt 3.1.1. 0,50 g Na₂CO₃ (wasserfrei, p. a.) und 0,15 g ZnO (wasserfrei, p. a.) bei 1000 °C 30 min lang erschmolzen, mit Wasser ausgelaugt, filtriert, angesäuert, mit der gewünschten Menge an Standardlösung versetzt und auf 100 bzw. 1000 ml aufgefüllt. (Für die Erstellung von Eichpunkten für den Aufschluß nach Abschnitt 3.1.2. geht man von den dort angegebenen zehnfachen Mengen an Aufschlußmittel und Säure aus.) 10,0 ml der so erhaltenen Eichlösung werden mit 10,0 ml der Nitrat-Citrat-Pufferlösung I versetzt und unter den Bedingungen der Probenlösungen vermessen. Trägt man die so erhaltenen Meßwerte unter Benutzung von halblogarithmischem Papier gegen die zugehörigen Konzentrationen auf, erhält man eine Gerade etwa analog der in Bild 1 dargestellten. Durch Vergleich des Potentials der unbekannt Probe mit dieser Eichgeraden läßt sich der gesuchte Fluoridgehalt ermitteln.

3.2.2. Nach der Methode der Standardzugabe

50,0 ml der aus den Aufschlußverfahren nach Abschnitt 3.1.1. oder 3.1.2. erhaltenen Probenlösung werden in einem 100-ml-Polyäthylenbecher mit 5,0 ml Nitrat-Citrat-Pufferlösung II versetzt. (Ausgangsvolumen vor der ersten Messung: V_p = 55 ml.) Dabei soll der pH-Wert von 5 bis 6 erreicht werden; anderenfalls ist eine geringfügige Korrektur durch wenige Tropfen HCl (1 + 1) oder NaOH (30%ig) vorzunehmen. Nach einer Reaktionszeit von mindestens 10 min taucht man die ionenspezifische Elektrode in die gerührte Probenlösung ein und liest nach jeweils gleicher Zeit (5 oder 10 min) das eingestellte Potential E₁ ab. Dann werden 5,0 ml einer Fluorid-Standardlösung zugesetzt, die etwa die zehnfache Fluoridkonzentration der Probenlösung enthält. (Über den Gehalt der Probenlösung kann man sich gut aus dem Vergleich des Meßwertes E₁ mit der von Zeit zu Zeit aufzunehmenden Konzentrationseichkurve der Elektrode informieren.) Das sich nun einstellende Potential E₂ wird nach der gleichen Zeit wie bei der ersten Messung abgelesen. Aus der Differenz ΔE zwischen der ersten und zweiten Messung wird am besten über Gleichung (3) der Fluoridgehalt der gepufferten Probenlösung V_p = 55 ml erhalten. Diesen Wert rechnet man auf 50 ml Ausgangslösung um. (Verzichtet man in begründeten Fällen auf die Zugabe der Nitrat-Citrat-

Pufferlösung II oder hat man sehr geringe Fluoridgehalte (< 0,10%) vorliegen, eignet sich für die Auswertung die in [24] angegebene Tabelle.)

Der gesamte Zeitaufwand für die Fluoridanalyse einer Einzelprobe beträgt nach beiden von den Autoren erprobten Verfahren einschließlich Aufschluß, Messung und Auswertung 2 h. Liegt bereits eine Aufschlußlösung vor, reduziert sich der Zeitbedarf auf etwa 20 min. Bei Serienbestimmungen läßt sich vor allem die auf die einzelne Probe bezogene mittlere Zeit der Probenvorbereitung erheblich verkürzen.

4. Beispiele für die Leistungsfähigkeit der Methoden

Die beschriebenen Verfahren wurden zunächst erfolgreich an reinen Natriumfluoridlösungen und später an Materialien überprüft (Tabelle 1), die entweder als Analysenstandardproben für Fluorid bekannt sind (z. B. das Opal-Standardglas Nr. 91 des National Bureau of Standards und das Opal-Standardglas Nr. 4 der Society of Glass Technology), oder deren Fluoridgehalte durch Analysenaustausch zwischen sechs einschlägigen Laboratorien [30] ermittelt wurden (z. B. Steinzeugton, Ziegel-

Tabelle 2. Anwendungsbeispiele

Substanz	Methode		Fluoridgehalt		Zahl der Analysen
	Eich- kurve	Stan- dard- zu- gabe	Mittel- wert (% F ⁻)	Standard- abwei- chung S (% F ⁻)	
Dolomit	×		0,023	± 0,0015	7
Kalkstein	×		0,0077	± 0,0005	6
		×	0,0070	± 0,0010	6
Kugelkalk		×	0,0059	± 0,0004	6
Glassand	×		< 0,001		5
		×	< 0,001		10
Sillan	×		0,037	± 0,002	6
Mergel	×		0,031	± 0,002	12
Rasorit	×		0,016	± 0,001	4
Basalt	×		0,063	± 0,002	6
Phonolith	×		0,143	± 0,003	6
Soda		×	0,0010	± 0,0003	4
Feldspat I		×	0,0058	± 0,0004	4
Feldspat II	×		0,0082	± 0,0004	4
Natriumsulfat		×	0,0011	± 0,0002	4
Nephelin	×		0,0041	± 0,0005	3
Calumite	×		0,183	± 0,003	3
E-Glas	×		0,465	± 0,007	6
		×	0,456	± 0,011	30

ton, Zementofenstaub). Die angegebenen Werte stammen aus jeweils sieben unabhängigen Aufschlüssen; die Standardabweichung s wurde nach [29] berechnet.

Der Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit den nach anderen Verfahren erhaltenen Werten zeigt, daß bei Benutzung der fluoridspezifischen Elektrode im Silicatlaboratorium in kurzer Zeit einwandfreie Fluoridanalysen zu erhalten sind. Dabei sind die Methode unter Benutzung einer Eichkurve und die Methode der Standardzugabe etwa gleichwertig. In der Praxis wird man

wahrscheinlich bei der Analyse großer Serien von ähnlichen fluoridhaltigen Proben dem Eichkurvenverfahren den Vorzug geben, da hierbei das Potential jeder Probe nur einmal vermessen wird und die Auswertung einfacher ist.

Die vorstehende Zusammenstellung (Tabelle 2) enthält Beispiele für die erfolgreiche Anwendung der fluoridspezifischen Elektrode bei der Untersuchung von Rohstoffen, Fertigprodukten und Produktionshilfsstoffen eines Glasherstellers.

5. Literatur

- [1] Seel, F.; Steigner, E. und Burger, I.: Ein neues Verfahren zur Fluorbestimmung. *Angew. Chem.* **76** (1964) S. 532–534.
- [2] Biltz, H. und Biltz, W.: Ausführung quantitativer Analysen. 9. Aufl. Stuttgart: Hirzel 1965. S. 144.
- [3] Fäßler, A.: Schnellbestimmung von Fluor in Flotationsaufgaben, Flußspatkonzentraten, Bergen, natürlichen Flußspaten, flußspathaltigem Gestein und fluorhaltigen Sedimenten. *Erzmetall* **22** (1969) S. 175–178.
- [4] Proffitt, P. M. C.; Hansen, J. E. und Cluley, H. J.: The determination of fluorine in glass by the lead chlorofluoride method. Application to silicate glasses of high alumina and high boric oxide content. *J. Soc. Glass Technol.* **38** (1954) S. 277T–284T. [Ref. *Glastechn. Ber.* **27** (1954) S. 472.]
- [5] The chemical analysis of a fluoride-opal glass described as Standard Glass No. 4. A report of the Chemical Analysis Committee of the Society. *Glass Technol.* **3** (1962) S. 9–16. [Ref. *Glastechn. Ber.* **37** (1964) S. 353.]
- [6] Willard, H. H. und Winter, O. B.: Volumetric method for determination of fluorine. *Ind. Engng. Chem., Anal. Ed.* **5** (1933) S. 7–10.
- [7] Ballczo, H.: Beitrag zur Analytik des Fluors mit besonderer Berücksichtigung des Fluorgehaltes in Mineralwässern. *Österr. Chemiker-Ztg.* **50** (1949) S. 146–148.
- [8] Allison, R. S.: The determination of small amounts of fluorine in glass. *J. Soc. Glass Technol.* **37** (1953) S. 213T–218T. [Ref. *Glastechn. Ber.* **26** (1953) S. 314.]
- [9] Willard, H. H. und Horton, C. A.: Indicators for titration of fluoride with thorium. *Anal. Chem.* **22** (1950) S. 1190–1194. [Ref. *Glastechn. Ber.* **24** (1951) S. 73.]
- [10] Kubota, H. und Surak, J. G.: Bestimmung von Fluorid durch konduktometrische Titration. (Orig. engl.) *Anal. Chem.* **31** (1959) S. 283–286.
- [11] Harms, J. und Jander, G.: Die Bestimmung des Fluors bis herab zu kleinsten Mengen auf konduktometrischem Wege. *Z. Elektrochem.* **42** (1936) S. 315–319.
- [12] Simons, J. H. (Hrsg.): *Fluorine Chemistry*. Vol. 2. New York: Acad. Press 1954. S. 131–132.
- [13] Hollingworth, R. P.: Spectrophotometric determination of fluorine in rocks. *Anal. Chem.* **29** (1957) S. 1130 bis 1133. [Ref. *Glastechn. Ber.* **31** (1958) S. 61.]
- [14] Lothe, J. J.: Differential spectrophotometric determination of fluoride. *Anal. Chem.* **28** (1956) S. 949–953. [Ref. *Glastechn. Ber.* **30** (1957) S. 346.]
- [15] Leonard, M. A. und West, T. S.: Chelatbildungsreaktionen der 1,2-Dihydroxyanthrachinon-3-methylamin-N,N-diessigsäure mit Metallkationen in wäßrigem Medium. (Orig. engl.) *J. chem. Soc. (London)* 1960, S. 4477–4486.
- [16] Belcher, R. und West, T. S.: Eine Untersuchung der Reaktion von Cer(III)-alizarinkomplexamat mit Fluorid. (Orig. engl.) *Talanta* **8** (1961) S. 853–862.
- [17] Belcher, R. und West, T. S.: Eine vergleichende Untersuchung über einige Lanthanidchelate von Alizarinkomplexen als Reagentien für Fluorid. (Orig. engl.) *Talanta* **8** (1961) S. 863–870.
- [18] Lehmann, H.; Locher, F. W. und Seebach, H. M. v.: Die Bestimmung des Fluors in Rohstoffen, Klinkern und Stäuben der Zementindustrie. *Tonind.-Ztg.* **89** (1965) S. 49–54.
- [19] Horton, C. A.: Trends in the determination of fluorine. In: *Advances in analytical Chemistry and Instrumentation*. Vol. 1. New York, London: Intersci. Publ. 1960. S. 151–197.
- [20] Nardozi, M. J. und Lewis, L. L.: Pyrolytische Abtrennung und Bestimmung von Fluorid in Rohstoffen. (Orig. engl.) *Anal. Chem.* **33** (1961) S. 1261–1263.
- [21] Bloxam, T. W.: Schnellmethode zur Fluoridbestimmung in Silicatgesteinen. (Orig. engl.) *Chem. Geol.* **3** (1968) S. 89–94.
- [22] Clements, R. L.; Sergeant, G. A. und Webb, P. J.: The determination of fluorine in rocks and minerals by a pyrohydrolytic method. *Analyst* **96** (1971) S. 51–54.
- [23] Cammann, K.: *Das Arbeiten mit ionensensitiven Elektroden*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1973. [Ref. *Glastechn. Ber.* **47** (1974) Nr. 11, 74R1545.]
- [24] *Instruction Manual*. Orion Research Inc. FORM IM 96, 94-09/371. 1973.
- [25] Oehme, F. und Dolezalova, L.: Direkt-potentiometrische Konzentrationsbestimmungen mit ionenselektiven Elektroden unter Verwendung komplexierender Hilfsreaktionen. *Fresenius' Z. anal. Chem.* **251** (1970) S. 1–6.
- [26] Metrohm, Herisau. *Application Bull.* No. A 82d. 1971.
- [27] Iskraut, A.: Direktpotentiometrische Bestimmung von Fluorid in Rohmaterialien, Klinker und Zement. *Zement, Kalk, Gips* **10** (1972) S. 502–507.
- [28] Paleček, M.: Über die Boroxidbestimmung in technischen Gläsern. *Glastechn. Ber.* **44** (1971) S. 457–459.
- [29] Mauser, H.: Fehlerrechnung. In: *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*. 3. Aufl. Bd. 2/1. München, Berlin: Urban & Schwarzenberg 1961. S. 858 bis 888.
- [30] Dohr, H.; Herrmann, P. und Seebach, H. M. v.: Bestimmung kleiner Fluormengen in Feststoffen. *Z. techn. Überwach.* **7** (1966) S. 339–342. [Ref. *Glastechn. Ber.* **40** (1967) S. 403.]
- [31] Buck, M.: Die Bestimmung kleiner Fluorgehalte in Pflanzen. *Fresenius' Z. anal. Chem.* **193** (1963) S. 101 bis 112.
- [32] *Certificate of analysis of standard sample no. 91*. Bureau of Standards, Washington. 1931.