

FLUORIDBESTIMMUNG MIT TERNÄREN KOMPLEXEN DREIWER TIGER METALLE

Janina JURKEVIČIŮTE und Miroslav MALÁT

*Institut für analytische Chemie,
Karlsuniversität 128 40 Prag 2*

Eingegangen am 11. Juli 1977

Es wird eine neue Möglichkeit der indirekten photometrischen Fluoridbestimmung durch Entfärben von ternären Komplexen dreiwertiger Metalle mit Eriochromcyanin R oder Chromazurol S und Cetylpyridiniumbromid beschrieben.

Photometrische Fluoridbestimmungen werden mittels indirekter Standardmethoden in der Weise durchgeführt, daß binäre Komplexe der entsprechenden Reagentien mit einigen Metallen (Al, Ce(III), Fe(III), La, Th, Zr und ähnl.), deren Fluoridkomplexe weit fester sind, entfärbt werden¹. Ist in der Lösung des Binärkomplexes mit dem entsprechenden Farbliganden gleichzeitig eine kationaktive Substanz zugegen, dann bildet sich bei deren zweckmäßigen, sog. kritischen Konzentration, in der Mizellarlösung ein ternärer Komplex mit höherer Absorbanz als sie der gleiche binäre Komplex aufweist, wobei das Absorbanzmaximum in der Regel nach den längeren Wellenlängen hin verschoben ist. Die Bildung solcher Komplexe des Aluminiums, Cetylpyridiniumbromids und des Chromazurols S (siehe²) oder des Eriochromcyanins R (siehe³) ebenso wie beispielsweise der Komplex des Urans⁴, Berylliums⁵, Rhodiums⁶, Palladiums⁷ und weiterer Metalle wurde im Institut untersucht.

Die vorliegende Arbeit ist auf die Verwertung der ternären Systeme dreiwertiger Metalle beider Reagentien zur indirekten photometrischen Fluoridbestimmung gerichtet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Apparate und Chemikalien

Die spektrophotometrischen Messungen wurden mit Hilfe der Zeiss-Apparate "SPECORD UV VIS" oder „SPEKQL“ in Küvetten mit 0,5- oder 1,0 cm-Innendurchmesser durchgeführt. Die pH-Messung wurde mittels des Apparates PHM 62 (Radiometer, Kopenhagen) vorgenommen.

Die 1,05 mg/ml enthaltende Fluoridstammlösung wurde aus Natriumfluorid hergestellt und in einer Polyäthylenflasche aufbewahrt. Durch Verdünnen der Stammlösung wurde die 0,01 mg F⁻/ml enthaltende Arbeitslösung hergestellt. Die Stammlösungskonzentration wurde mit Hilfe einer ionenselektiven Elektrode bestimmt. Die $1 \cdot 10^{-1}$ M Aluminiumstammlösung wurde durch Lösen von $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, die $1 \cdot 10^{-3}$ M Arbeitslösung mittels entsprechenden Verdünnens

gewonnen. Die Lösungen von $1 \cdot 10^{-3}$ M Eriochromcyanin R (ECR); $1 \cdot 10^{-3}$ M Chromazurol S (CAS) und $1 \cdot 10^{-2}$ M Cetylpyridiniumbromid (CPB) wurden auf übliche Weise hergestellt^{4,6,7}. Für die Einstellung des pH-Wertes kam ein Acetatpuffer (pH 3,6—5,6) oder der Bates-Puffer (pH 7,0—8,0) zur Anwendung⁸. Bei sämtlichen verwendeten Chemikalien handelte es sich um analysenreine Präparate, wobei deren Lösungen in destilliertem Wasser hergestellt wurden.

ERGEBNISSE

Ternäre Aluminiumkomplexe

Ternäre Aluminiumkomplexe mit Eriochromcyanin R oder Chromazurol S und mit Cetylpyridiniumbromid entfärben sich in Gegenwart von Fluoriden, da sich in der Lösung ein stärkerer Komplex $[\text{AlF}_6]^{3-}$ bildet. Die Entfärbung von Al-CAS-CPB (Abb. 1, Kurve 1) verläuft mit steigender F^- -Konzentration sukzessive (Kurve 2—5), bis bei der Konzentration $8 \mu\text{g F}^-/\text{ml}$ ist die gemessene Absorbanzkurve identisch mit dem CAS-CPB-Spektrum (Kurve 6). Der ternäre Aluminiumkomplex mit beiden Farbstoffen bildet sich bei Raumtemperatur beim CAS in 1 bis 2 Stunden, beim ECR in mindestens 1 Stunde. Die $[\text{AlF}_6]^{3-}$ -Bildung vollzieht sich bei merklicher Verdünnung beider Komponenten auch nicht augenblicklich und erfordert im gegebenen Fall auch 1 Stunde. Werden Fluoride zum bereits gebildeten ternären Komplex zugegeben, dann verläuft der gegenseitige Ligandenaustausch, also die Entfärbung, in der zur $[\text{AlF}_6]^{3-}$ -Bildung erforderlichen Zeit. Es erweist sich also am vorteilhaftesten, die Komponenten des ternären Komplexes und die entsprechende Fluoridmenge gleichzeitig zu mischen, damit die $[\text{AlF}_6]^{3-}$ -Bildung und die des ternären Komplexes mit der verbleibenden freien Aluminiummenge parallel verlaufen. Gleichzeitig zeigte sich im gegebenen Fall bei der Überprüfung, daß durch erhöhte Temperatur die Entfärbung des ternären Komplexes keineswegs beeinflusst wird.

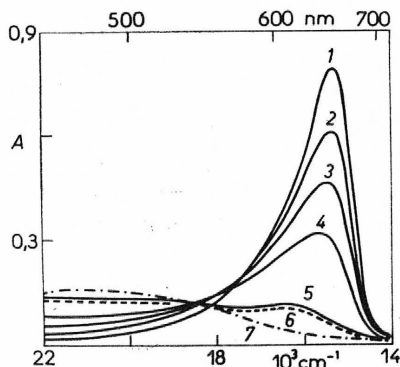


ABB. 1

Einfluß von Fluoriden auf den Al-CAS-CPB-Komplex

($c_{\text{Al}} = 1 \cdot 10^{-5}$ M; $c_{\text{CAS}} = 2 \cdot 10^{-5}$ M; $c_{\text{CPB}} = 6 \cdot 10^{-5}$ M; pH 4,8; c_{F^-} $\mu\text{g}/\text{ml}$ — Kurve 1 0,0, 2 0,5, 3 1,0, 4 2,0, 5 8,0; Kurve 6 CAS + CPB; Kurve 7 CAS).

Desweiteren wurde der Einfluß verschiedener Molverhältnisse der Komponenten des ternären Komplexes auf seinen Entfärbungsgrad mit unterschiedlichen Fluoridmengen untersucht. Die Farbstoffkonzentration wurde dabei nicht geändert, um die Lösungsabsorbanz ungefähr gleichzuhalten. Beim Molverhältnis Al : CAS = 0,2 : 1 wird durch die Menge von 0,2 $\mu\text{g F}^-$ die Absorbanz vom Verhältnis CAS : CPB von 1 : 1 zu 1 : 4 vom Wert 0,284 bis zum Wert 0,064 sukzessive verringert. Wird umgekehrt die Aluminiummenge mit Rücksicht auf den Farbstoff erhöht und das Verhältnis des Farbstoffs zum CPB nicht geändert, ist zum Entfärben eine relativ höhere F^- -Konzentration erforderlich. So beginnt sich beispielweise beim Verhältnis Al : ECR : CPB = 1 : 1 : 2 der ternäre Komplex mit der Konzentration 1 $\mu\text{g F}^-/\text{ml}$ zu entfärben und beim Verhältnis 2 : 1 : 2 erfolgt Entfärbung bis beim Gehalt von 6 $\mu\text{g F}^-/\text{ml}$. Die Verwendung von ternären Komplexen für die indirekte photometrische F^- -Bestimmung zeigt insofern einen neuen Vorteil, daß durch gegenseitige Kombination der Metallkonzentration und der kationenaktiven Substanz die Bedingungen für kleinere oder größere Fluoridmengen geändert werden können. Sind also die Komponenten des ternären Komplexes im Molverhältnis $\text{Al} < \text{L} < \text{CPB}$ ($\text{L} = \text{CAS}$ oder ECR), dann ist die Funktionsabhängigkeit A von c_{F} für kleinere F^- -Mengen linear, beim Verhältnis $\text{L} \leq \text{Al} \leq \text{CPB}$ sind die aufgetragenen Kalibrationskurven für höhere F^- -Konzentrationen linear (Tab. I).

Wie aus Tabelle I hervorgeht, erweist sich Eriochromcyanin R für die Fluoridbestimmung als geeigneter; aus diesem Grund ist als Beispiel der Arbeitsgang für die Bestimmung von 0–0,4 $\mu\text{g F}^-/\text{ml}$ angeführt.

Arbeitsgang: Die Fluoride enthaltende Lösung wird sukzessiv mit 10 ml Acetatpuffer mit pH-Werten von 5–5,1, 0,5 ml $1 \cdot 10^{-3}\text{M-Al}^{3-}$, 2,5 ml $1 \cdot 10^{-3}\text{M ECR}$, 7,5 ml $1 \cdot 10^{-3}\text{M-CPB}$ versetzt und mit destilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt.

TABELLE I

Fluoridbestimmung bei verschiedenem Molverhältnis der Komponenten

Methode	Al	L	CPB	l, cm	λ_{max} , nm	$\mu\text{g F}^-/\text{ml}$	a^c	b^c
I	0,2	1 ^a	3	1	645	0–0,4	0,968	–0,762
II	1	1 ^a	2	0,5	645	2–5	0,885	–0,155
III	0,2	1 ^b	3	1	620	0–0,4	0,684	–0,917
IV	1	1 ^b	2	1	620	1–3	1,129	–0,305

Bemerkungen: ^a $c_{\text{CAS}} = 4 \cdot 10^{-5}\text{M}$, ^b $c_{\text{ECR}} = 5 \cdot 10^{-5}\text{M}$, pH 5,9. ^c Parameter der Gleichung $A = a + bx$, wo $x = \text{F}^-$ -Konzentration in $\mu\text{g}/\text{ml}$.

Nach einer Stunde wird bei 620 nm gemessen. Der mittels der Methode der kleinsten Quadrate berechnete Variationskoeffizient bewegte sich in Grenzen von 0,60 to 1,58%.

Es wurde auch die Einwirkung einiger gegenwärtiger Ionen, u. zw. hauptsächlich Anionen, auf die Fluoridbestimmung untersucht. In Tabelle II wird das Molverhältnis der Fluoride zum entsprechenden, für die Bestimmung des noch geeigneten Ions angeführt. Von Kationen wurden diejenigen ausgewählt, die sich beispielsweise in Gewässern befinden.

Ternäre Komplexe weiterer dreiwertiger Metalle

Die Bedingungen für die Bildung ternärer Komplexe weiterer dreiwertiger Metalle wurden beim La, Ce(III) und Fe(III), sowie CAS und CPB untersucht. Beim La und Ce bildet sich die Färbung des ternären Systems bei relativ höheren Metallmengen als beim Aluminium. Beide Komplexe zeigen λ_{\max} bei 625 nm, der Existenzbereich zeigt sich im annähernd neutralen Medium (Ce : pH 7,3–7,6; La: pH 7,8–8,2), die maximale Entfärbung wird im Verlauf von 10 Minuten erreicht. Ihre Entfärbung in Gegenwart von F^- verläuft bei gleicher Zeitdauer. Ist in der Lösung $c_{CAS} = 4 \cdot 10^{-5} M$ und beim Verhältnis La/Ce : CAS : CPB = 2,5 : 1 : 2, können 2–8 $\mu g F^-/ml$ bestimmt werden. Durch Konzentrationserhöhung von CPB wird die Blaufärbung des ternären Komplexes zerstört.

Beim Fe(III) und ECR bildet sich der Ternärkomplex in den pH-Grenzen 5 bis 6,2 und zeigt die Maximalabsorbanz bei 655 nm. Dieser Komplex konnte für die F^- -Bestimmung nicht herangezogen werden, da sich in diesem Bereich der gebildete Ternärkomplex als sehr stabil erweist und daher die $[FeF_6]^{3-}$ -Bildung nicht erfolgt.

TABELLE II

Fluoridbestimmung in Gegenwart einiger Ionen

Ion ^a , X	F ⁻ : X ^b	Ion, X	F ⁻ : X
SO ₄ ²⁻	1 : 400	B ₄ O ₇ ²⁻	1 : 40
Cl ⁻	1 : 400	K ⁺	1 : 400
NO ₃ ⁻	1 : 400	Ba ²⁺	1 : 400
NO ₂ ⁻	1 : 400	Mg ²⁺	1 : 40
HCO ₃ ⁻	1 : 400	Ca ²⁺	1 : 400
PO ₄ ³⁻	1 : 0,4	Cu ²⁺	1 : 400
AsO ₂ ⁻	1 : 40		

^a Es wurden Natriumsalze der angeführten Anionen verwendet. Die Bestimmung von 0,1 $\mu g F^-/ml$ wurde nach Methode III durchgeführt. ^b Molverhältnis.

Die neue photometrische Fluoridbestimmung gleicht hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit der Bestimmung mit der ionenselektiven Elektrode. Die Selektivität beider Bestimmungsmethoden ist vergleichbar, in beiden Fällen wird bei einem um 5 liegenden pH-Wert gearbeitet, so daß Hydroxidionen nicht stören.

LITERATUR

1. Malát M.: *Absorpční anorganická fotometrie*. Academia, Prag 1973.
2. Moravcová A., Malát M.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
3. Mikulášek J., Malát M.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
4. Malaník V., Malát M.: diese Zeitschrift 41, 42 (1976).
5. Pavlík P., Malát M.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
6. Duchková H., Čermáková L., Malát M.: Anal. Lett. 8, 11 (1975).
7. Duchková H., Malát M., Čermáková L.: Anal. Lett. 9, 487 (1976).
8. Číhalík J., Dvořák J., Suk V.: *Příručka měření pH*. Herausgegeben von SNTL, Prag 1975.

Übersetzt von K. Grundfest.