



Zuzanna Kowalkiewicz

Otrzymywanie i właściwości syntetycznych topników fluorkowych

Synthesis and properties of synthetic fluoride fluxes

Praca przedstawiona
Radzie Wydziału Chemii
Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza
w Poznaniu
celem uzyskania stopnia
Doktora nauk chemicznych

Promotor: prof. UAM, dr hab. Włodzimierz Urbaniak

Promotor pomocniczy: dr Patryk Bielecki

Poznań 2017

*„Piękno naukowej przygody polega na tym, że nigdy nie zabraknie dalszych znaków
zapytania.”*

ks. prof. Michał Heller

Spis treści

WYKAZ SKRÓTÓW I AKRONIMÓW	7
WSTĘP	9
CZĘŚĆ LITERATUROWA	11
1. Fluor i jego występowanie w środowisku	11
2. Fluoryt jako minerał o istotnym znaczeniu dla światowej gospodarki	14
3. Topniki fluorkowe – funkcje i wymogi normatywne	20
4. Metody otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych wykorzystujących kwas heksafluorokrzemowy i węgiel wapnia oraz czynniki wpływających na przebieg tych reakcji	22
5. Ilościowe metody oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia w próbkach stałych	26
5.1. Ilościowego oznaczanie fluoru w próbkach minerałów i skał	26
5.2. Metody bezpośredniego oznaczania fluoru w próbkach minerałów i skał	27
5.3. Metody pośredniego oznaczania fluoru w próbkach skał i minerałów	31
5.4. Oznaczanie fluoru w topnikach fluorkowych	33
6. Spektroskopia fluorescencji rentgenowskiej (XRF) i spektroskopia fluorescencji rentgenowskiej całkowitego odbicia (TXRF)	36
GENEZA, CEL I ZAKRES PRACY	48
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	50
7. Materiały i metody	50
7.1. Odczynniki, wzorce, certyfikowany materiał odniesienia, naczynia laboratoryjne i aparatura	50
7.2. Surowce przemysłowe do otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych	51
7.2.1. Charakterystyka surowców do otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych	51
7.2.1.1. Właściwości i pochodzenie kwasu heksafluorokrzemowego powstającego jako produkt uboczny procesów przemysłu fosforowego	51
7.2.1.2. Pochodzenie, właściwości i zastosowanie węgla wapnia	53
7.2.1.3. Pochodzenie, właściwości i zastosowania wapna posodowego	54
7.2.2. Charakterystyka użytych surowców do otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych	56
7.3. Charakterystyka syntetycznych topników fluorkowych otrzymanych w skali wielkolaboratoryjnej	56
7.4. Metodyka pomiarów właściwości fizyko-chemicznych próbek	57
7.4.1. Wilgotność	57
7.4.2. Uziarnienie	57
7.4.3. Analiza jakościowa próbek za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej	58
7.4.4. Analiza jakościowa jonów fluorkowych w próbkach za pomocą reakcji charakterystycznej	58
7.4.5. Analiza ilościowa stężenia jonów fluorkowych w próbkach za pomocą jonoselektywnej elektrody fluorkowej	58
7.4.6. Analiza ilościowa próbek za pomocą spektrometru emisyjnego z wzbudzeniem plazmowym	59
7.4.7. Analiza jakościowa i ilościowa próbek z pomocą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej całkowitego odbicia	59
7.4.8. Oznaczanie zawartości anionów chlorkowych w próbkach za pomocą argentometrii	61
7.5. Ocena statystyczna wyników	61
WYNIKI I DYSKUSJA	63
8. Oznaczanie fluoru w postaci fluorku wapnia w topnikach fluorkowych za pomocą spektroskopii TXRF	63
8.1. Założenia do opracowania procedury analitycznej oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia	63
8.2. Czynniki wpływające na oznaczanie fluoru w postaci fluorku wapnia	67
8.2.1. Zdefiniowanie substancji przeszkadzających w oznaczeniu	67
8.2.2. Skuteczność ługowania próbek za pomocą kwasu octowego	69
8.2.3. Interferencje spektralne, wzorzec wewnętrzny oraz rodzaje nośników próbek	71
8.2.4. Czas pomiaru	74
8.2.5. Masa analizowanej próbki	75
8.2.6. Objętości próbki nanoszonej na dyski pomiarowe	76
8.2.7. Kontrola uziarnienia próbek	79
8.2.8. Wpływ alkoholu poliwinylowego na homogeniczność rozkładu cząstek próbki na dysku	80
8.2.9. Wpływu homogenizacji ultradźwiękami na precyzję wyników pomiarów	81
8.3. Zdefiniowanie procedury analitycznej oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia za pomocą spektroskopii TXRF	84
8.4. Walidacja procedury analitycznej oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia za pomocą spektroskopii TXRF	85
8.4.1. Liniowość, zakres pomiarowy i czułość	85

8.4.2. Granica wykrywalności i oznaczalności	87
8.4.3. Powtarzalność i wpływu stanu skupienia analitu na parametry opisujące powtarzalność oznaczeń	88
8.4.4. Dokładność	89
8.5. Oszacowanie niepewność wyników pomiarów	90
8.6. Dokładność procedury analitycznej z uwzględnieniem niepewności pomiaru	95
8.7. Przykład zastosowania procedury analitycznej oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia	95
8.8. Porównanie metod oznaczania fluoru w topnikach fluorkowych	96
9. Otrzymywanie syntetycznych topników fluorkowych	98
9.1. Wymogi stawiane topnikom fluorkowym	98
9.2. Metody otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych	99
9.2.1. Metoda I	99
9.2.2. Metoda II	100
9.2.3. Metoda III	101
9.3. Charakterystyka substratów użytych do otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych	102
9.3.1. Właściwości kwasu heksafluorokrzemowego L	102
9.3.2. Właściwości technicznego węgla wapnia L oraz wapnia posodowego	104
9.4. Optymalizacja procedury otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych	108
9.4.1. Metoda I	108
9.4.1.1. Wariant 1: Wpływ stężenia użytego kwasu heksafluorokrzemowego	108
9.4.1.2. Wariant 2: Wpływ temperatury prowadzenia reakcji	110
9.4.1.3. Wariant 3: Wpływ temperatury prowadzenia reakcji	112
9.4.1.4. Wariant 4: Wpływ nadmiaru węgla wapnia	114
9.4.2. Metoda II	116
9.4.2.1. Wariant 1: Wpływ rodzajów użytych substratów	116
9.4.3. Metoda III	118
9.4.3.1. Wariant 1: Wpływ dodatku jonów	118
9.4.3.2. Wariant 2: Wpływ dodatku wielu jonów obecnych jako domieszki w wapnie posodowym	122
9.4.4. Badanie składu przesączu po odsączeniu topnika U16	123
9.5. Prawdopodobny mechanizm reakcji otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych	125
9.6. Procedura otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych	132
9.7. Technologia produkcji syntetycznych topników fluorkowych	133
9.8. Weryfikacja technologii produkcji syntetycznych topników fluorkowych w skali wielkolaboratoryjnej	135
10. Ocena możliwości zastosowania procedury otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych oraz procedury analitycznej oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia za pomocą spektrometrii TXRF	139
PODSUMOWANIE	146
LITERATURA	149
STRESZCZENIE	154
ABSTRACT	156
SPIS TABEL	158
SPIS RYSUNKÓW	159
SPIS REAKCJI CHEMICZNYCH	162
DOROBK NAUKOWY	164

Wykaz skrótów i akronimów

a – współczynnik kierunkowy prostej
AAS – spektrometria absorpcji atomowej
b – wyraz wolny
BAT – najlepsze dostępne techniki
b.d. – brak danych
B+R – badania i rozwój
CDTA – kwas 1,2-dwuaminocykloheksano-N,N,N',N'-czterooctowy
CFC – freony
 $C_{F(CaF_2)}$ – zawartość fluoru w postaci CaF_2 w analizowanej próbce
CRM – materiał odniesienia z certyfikowaną zawartością danego składnika
CSR – społeczna odpowiedzialność biznesu
CV – współczynnik zmienności
cz. – czysty
cz. d. a – czysty do analizy
DPTA – kwas dietylenotriaminopentaoctowy
Dz.U. – Dziennik Ustaw Rzeczypospolitej Polskiej
EDTA – kwas etylenodiaminotetraoctowy
EDXRF – fluorescencja rentgenowska z dyspersją energii
F – wartość parametru testu F-Snedecora
FISE – fluorkowa elektroda jonoselektywna
 F_{kr} – wartość krytyczna testu F-Snedecora
FWHW – szerokość piku mierzona w połowie jego wysokości
GFAAS – spektrometria absorpcji atomowej z atomizacją w piecu grafitowym
HCFC – chlorofluorowęglowodory
HFC – fluorowęglowodory
IC – chromatografia jonowymienna
ICP – atomowa spektrometria emisyjna
ICP-OES – atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej
IR – podczerwień
j. u. – jednostki umowne
j. u. p. – jednostki umowne powierzchni
k – współczynnik rozszerzenia
 K_α K_β – seria linii emisyjnych o głównej liczbie kwantowej $n = 1$
 K_{so} – iloczyn rozpuszczalności stężeniowy
L – produkt produkowany lub oferowany przez zakład Luvena S.A. w Luboniu
 L_α L_β – seria linii emisyjnych o głównej liczbie kwantowej $n = 2$
LD – granica wykrywalności
LQ – granica oznaczalności
m – masa próbki
 M_{Ca} – masa molowa wapnia
m/m – udział masowy
 M_F – masa molowa fluoru
 m_{IS} – masa wzorca wewnętrznego
n – ilość pomiarów
NAA – neutronowa analiza aktywacyjna
 N_i – pole powierzchni piku analitu
 N_{IS} – pole powierzchni piku wzorca wewnętrznego
 \emptyset – średnica
p – graniczny poziom istotności (p-wartość)
pH – wykładnik stężenia jonów wodorowych
PIXE – rentgenowska analiza spektralna ze wzbudzeniem cząstkami naładowanymi
PVA – alkohol poliwinylowy
r – współczynnik korelacji liniowej Pearsona
 r_{pow} – granica powtarzalności
S – czułość sygnału detektora
SD – odchylenie standardowe

S/N – stosunek sygnału do szumu
SEM – siła elektromotoryczna
 S_i – czułość sygnału detektora względem analitu
 S_{IS} – czułość sygnału detektora względem wzorca wewnętrznego
ŚLUACH – Środowiskowe Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
TISAB – bufor całkowitej siły jonowej
TXRF – spektroskopia fluorescencji rentgenowskiej całkowitego odbicia
U – rozszerzona niepewność wyniku pomiaru
 $u_{c(y)}$ – złożona standardowa niepewność wyniku oznaczenia y
UE – Unia Europejska
UV – ultrafiolet
VIS – światło widzialne
WASTE-LAB – Laboratorium Analiz Instrumentalnych WASTE-LAB – dział Poznańskiego Parku Naukowo-Technologicznego Fundacji Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
WDXRF – fluorescencja rentgenowska z dyspersją długości fali
 \bar{x} – średnia arytmetyczna
XRD – dyfrakcja rentgenowska
XRF – spektroskopia fluorescencji rentgenowskiej
 ϵ – molowy współczynnik absorpcji

Wstęp

Działalność antropogeniczna jest odpowiedzialna za eksploatację zasobów naturalnych oraz wytwarzanie odpadów i produktów ubocznych nie będących odpadami. Negatywne skutki tych działań można zaobserwować w obszarze nie tylko ochrony środowiska, ale również gospodarki, zdrowia oraz polityki w ujęciu międzynarodowym i lokalnym. Liczne doniesienia wskazują, że stosowanie modelu rozwoju gospodarczego opierającego się na niezrównoważonym wykorzystywaniu zasobów naturalnych i wytwarzaniu nadmiernych ilości odpadów nie może być stosowane nieprzerwanie.

Jednym z proponowanych rozwiązań ograniczania wpływu działalności antropogenicznej na stan naszej planety jest koncepcja gospodarki o obiegu zamkniętym (ang. *circular economy*). Koncepcja ta zakłada odejście od gospodarki linearnej (gdzie ostatnim etapem życia produktów jest powstanie odpadów) w stronę modelu, w którym surowce, produkty i energie są optymalnie wykorzystywane w całym łańcuchu wartości. Działania ukierunkowane na ograniczenie ilości wytwarzanych odpadów mają rozpocząć się już w momencie projektowania towarów i usług, a jeśli nie jest możliwe całkowite wyeliminowanie powstawania odpadów, to wówczas muszą być one traktowane jako surowce wtórne. Konsekwencją wprowadzenia tej koncepcji będzie ustanowienie nowych połączeń między uczestnikami rynków, powstanie nowych modeli biznesowych oraz opracowanie nowych rozwiązań technologicznych w obszarze zagospodarowania odpadów i produktów ubocznych nie będących odpadami.

Konieczne jest zatem podjęcie kompleksowych działań, wspomagających rozwój rozwiązań przyczyniających się do zamknięcia cyklu życia produktu, w tym tworzenie rozwiązań umożliwiających odzysk surowców i zagospodarowanie dotąd niezagospodarowanych odpadów oraz produktów ubocznych nie będących odpadami. Efektem tych działań będzie zmniejszenie wpływu oddziaływania antropogenicznego na środowisko.

Część literaturowa

1. Fluor i jego występowanie w środowisku

W latach 70. XVII wieku zauważono, że mieszanina fluorytu z kwasem siarkowym(VI) powoduje trawienie szkła. W 1811 roku francuski matematyk i fizyk André-Marie Ampère stwierdził, że powstały w wyniku reakcji składników tej mieszaniny kwas zawiera oprócz wodoru inny wówczas niezaznany pierwiastek. Ze względu na destrukcyjne właściwości nieznanego pierwiastka zaproponował, aby nazwać go fluorem od greckiego słowa *phthore* oznaczającego niszczenie. Odkrycie fluoru miało miejsce 73 lata przed otrzymaniem tego pierwiastka, co udało się dopiero Henry'emu Moissanowi, dzięki przeprowadzeniu elektrolizy roztworu KHF_2 w ciekłym bezwodnym kwasie fluorowodorowym. Za co otrzymał on nagrodę Nobla w 1906 roku [Schmedt auf der Günne i in. 2012].

Fluor jest pierwiastkiem posiadającym unikatowe właściwości. Jego konfiguracja elektronowa w stanie podstawowym ($[\text{He}] 2s^2p^5$) powoduje, że wykazuje on silne powinowactwo do przyjęcia dodatkowego elektronu tworząc jon F^- (wiązanie jonowe) albo do uwspólnienia elektronów walencyjnych (wiązanie kowalencyjne). Elektryczność fluoru wynosi 4,0 i jest ona tak wysoka, że ten pierwiastek nie wchodzi w reakcje chemiczne tylko z helem i neonem. [Lee 1997].

W litosferze i biosferze fluor występuje w stanie związanym jako składnik minerałów i skał. Zawartość tego pierwiastka w skorupie ziemskiej wynosi 0,0585% (m/m). Jedynym potwierdzonym przypadkiem występowania wolnego fluoru, jest jego obecność w złożach fluorytu wspólnie z radioaktywnymi minerałami uranu lub toru. Najbardziej znanym przykładem takich minerałów znajduje się w kopalni w Wölsendorf w Bawarii, gdzie zostały odkryte w I połowie XIX wieku. Cechą charakterystyczną skupień tych minerałów jest czarny kolor oraz nieprzyjemny zapach obecny po zniszczeniu ich struktury. Początkowo mylnie sądzono, że złoża są nowym minerałem i nadano im nazwę antozonit. Dopiero w 2012 roku wykonując analizę *in-situ* za pomocą spektrometrii magnetycznego rezonansu jądrowego ^{19}F udowodniono, że wydzielający się z sieci przestrzennej gaz to fluor (F_2). Uwalnianie fluoru spowodowane jest emisją promieniowania przez obecne w sieci przestrzennej radioaktywne izotopy m. in. ^{238}U lub ^{234}Th , które podczas rozpadu promieniotwórczego emitują

promieniowanie β . Pod wpływem tego promieniowania z sieci przestrzennej kryształów uwalniany jest atomowy fluor, który natychmiastowo łączy się w cząsteczki dwuatomowe [Schmedt auf der Günne i in. 2012].

Znane jest ponad 50 minerałów fluoru. Największe nagromadzenie tego pierwiastka występuje na etapie hydrotermalnym podczas frakcyjnej krystalizacji magmy. Najczęściej występującym minerałem tego pierwiastka jest fluoryt (CaF_2), obecny jest on też w minerałach takich jak kriolit ($\text{Na}_3(\text{AlF}_6)$) czy fluoroapatyt ($3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$) towarzyszący złożom fosforytów ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$). Innymi minerałami zawierającymi fluor są m.in. chilolit ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$), wilomit (NaF), sellait (MgF_2), itrofluorit ($[\text{Ca}_3\text{Y}_2]\text{F}_6$) [Ostaszyński 1971; Migaszewski i Gałuszka 2007].

W atmosferze związki fluoru występują w formie gazowej oraz jako składniki aerozoli i pyłów. Źródłem emisji tych związków jest głównie działalność antropogeniczna. Najważniejszymi gałęziami przemysłu wprowadzającymi związki fluoru do środowiska są metalurgia, hutnictwo, farbiarstwo i przemysł fotochemiczny oraz chemiczny (pestycydy i środki konserwujące drewno).

Wśród minerałów fluoru największe znaczenie przemysłowe mają fluoryt, kriolit i fluoroapatyt. Fluorek wapnia stosowany jest jako topnik do wytopu metali, ceramiki i szkła oraz jako surowiec do otrzymywania fluorowodoru. Kriolit jest topnikiem w elektrolitycznym otrzymywaniu aluminium i służy do produkcji szkła mlecznego, emalii i glazury. Natomiast fosforyty oraz apatyty stanowią źródło fosforu do produkcji kwasu fosforowego(V) oraz nawozów fosforowych. Zanieczyszczenia zawierające związki fluoru trafiają do atmosfery, gleby i wód powierzchniowych również na skutek emisji ze składowisk odpadów zawierających związki tego pierwiastka [Seńczuk 2005].

Związki fluoru przedostają się do wód naturalnych na skutek wietrzenia skał oraz suchej i mokrej depozycji atmosferycznej. Następnie trafiają one do gleby, gdzie średnia zawartość fluoru wynosi $70 - 550 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Związki fluoru pobierane są z gleby przez rośliny. Fluor obecny jest w tkankach roślinnych na poziomie stężeń $0,4 - 11 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (najwyższą zawartość obserwuje się w liściach *Thea sinensis* (herbaty chińskiej)). Fluor przedostaje się do organizmu człowieka najczęściej za pośrednictwem drogi pokarmowej (woda pitna i pokarm) lub drogi oddechowej.

Najważniejszymi antropogenicznymi źródłami emisji nieorganicznych związków fluoru jest proces spalania węgla oraz produkcji nawozów fosforowych, kwasu heksafluorowodorowego i jego pochodnych. Stwierdzono, że gleby w pobliżu złóż fosfatów,

wulkanów i zakładów przemysłowych stosujących związki fluoru zawierają większą zawartość tego pierwiastka [Migaszewski i Gałuszka 2007].

Fluor jest mikroelementem budującym kości i zęby kręgowców. Jednak jego zbyt niska i zbyt wysoka zawartość w środowisku powoduje szereg niekorzystnych efektów u organizmów żywych. Zbyt mała podaż fluoru w diecie powoduje demineralizację kości i próchnicę zębów. Natomiast nadmiar fluoru jest przyczyną fluorozy (objawami jej są m. in.: osłabienie i deformacja kości, zębów, zaburzone wchłanianie wapnia, magnezu i jodu, uszkodzenia nerek) oraz zaburzeń w oddychaniu tkankowym i przemianach węglowodanów i lipidów [Seńczuk 2005].

Toksyczność nieorganicznych związków fluoru maleje w następującym szeregu: związki w stanie gazowym (np. HF, SiF₄) > sole i pochodne kwasu fluorowodorowego oraz heksafluorokrzemowego dobrze rozpuszczalne w wodzie > sole i pochodne kwasu fluorowodorowego i heksafluorokrzemowego trudno rozpuszczalne w wodzie (m.in. CaF₂, MgF₂) [Seńczuk 2005].

Konsekwencją toksyczności nieorganicznych związków fluoru jest ich umieszczenie w katalogu odpadów niebezpiecznych. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. 2014 poz. 1923), odpady zawierające nieorganiczny fluor zaliczane są do następujących grup:

- odpady z produkcji, przygotowania, obrotu i stosowania związków nieorganicznych (grupa 06) – produkcja nawozów fosforowy i nieorganicznych związków fluoru (HF i jego pochodnych) (w szczególności kody: 06 09 80, 06 09 81, 06 01 03*¹, 06 01 04),
- odpady z produkcji, przygotowania, obrotu i stosowania powłok ochronnych (farb, lakierów, emalii ceramicznych), kitów, klejów, szczeliw i farb drukarskich (grupa 08, w szczególności kody: 08 01 11*, 08 01 12, 08 02 02, 08 02 03),
- odpady z procesów termicznych: szlasy fluorokrzemianowe (kod 10 11 80), odpady z hutnictwa aluminium (kod 10 10 03) i odpady z hutnictwa szkła (kod 10 10 11*).

¹ * – odpad niebezpieczny.

2. Fluoryt jako minerał o istotnym znaczeniu dla światowej gospodarki

Od wieków fluoryt jest wykorzystywany w różnych dziedzinach działalności człowieka ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne. Początkowo używano go jako kamień ozdobny, następnie jako topnik w metalurgii i przemyśle ceramicznym skończywszy jako istotny substrat w przemyśle chemicznym oraz materiał o pożądanych właściwościach optycznych.

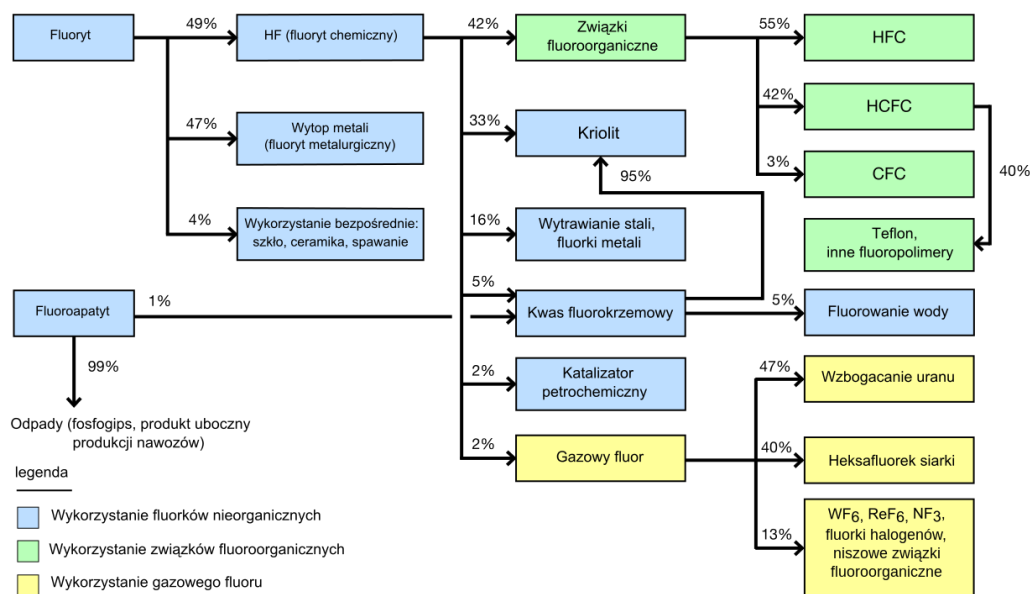
Fluoryt spośród wszystkich minerałów zawierających fluor ma największe znaczenie dla przemysłu. Jego nazwa pochodząca od łacińskiego czasownika *fluere* oznaczającego płynąć, związana z jego właściwością wykorzystywaną na szeroką skalę w gospodarce, czyli zdolnością do obniżania temperatur topnienia innych minerałów i rud metali. Ze względu na zawartość fluorku wapnia w tym mineralu wyróżnia się trzy rodzaje fluorytu [Sylwestrzak 1997]:

- fluoryt metalurgiczny (zawierający 60% – 85% CaF_2) służący do wytopu stali w piecach hutniczych,
- fluoryt ceramiczny (zawierający 85% – 97% CaF_2) stosowany do produkcji nieprzezroczystego szkła i wytopu szkła,
- fluoryt kwasowy (zawierający $\geq 97\%$ CaF_2) używany do produkcji HF i gazowego fluoru, związków fluoroorganicznych.

Wykorzystanie fluorytu w różnych gałęziach przemysłu według ich udziału procentowego przedstawiono na Rysunku 1. Fluoryt kwasowy i metalurgiczny są dominującymi rodzajami fluorytu w gospodarce.

Początkowo fluoryt był stosowany do ozdabiania waz (*murrhins*) w starożytnym Rzymie, ponieważ cechuje go bogactwo barw – występuje w niemal wszystkich odcieniach znajdujących się na kole barw i w kolorze czarnym (wspomniany wcześniej antozonit). Fluoryt bez żadnych domieszek posiada biały kolor. Barwa fluorytu w świetle słonecznym zależy od obecności domieszek innych pierwiastków w jego sieci krystalicznej. Do zmiany koloru fluorytu dochodzi na skutek absorpcji albo emisji promieniowania podczerwonego (termoluminescencja) (IR – ang. *infrared*) oraz widzialnego i ultrafioletu (fotoluminescencja) (UV-VIS – ang. *ultraviolet-visible light*). Współcześnie minerał ten jest rzadko stosowany w zdobnictwie, jubilerstwie czy architekturze wnętrz z uwagi na umiarkowaną twardość (minerał wzorcowy dla 4° w 10° skali twardości Mohsa) oraz niską dyspersję współczynnika

załamania światła czego konsekwencją jest fakt, że kryształy fluorytu nie odbijają dużej ilości światła nie dając intensywnego połysku [Sylwestrzak 1997].



Rysunek 1. Sposoby wykorzystania fluorytu w różnych gałęziach przemysłu (na rysunku przedstawiono udział procentowy danego sposobu wykorzystania; HFC – fluorowęglowodory; HCFC – chlorfluorowęglowodory; CFC – freony) [Villalba i in. 2007]

Fluorek wapnia ma szerokie zastosowanie w optyce. Niska dyspersja współczynnika załamania światła pozwoliła na zastosowanie krystalicznego fluorytu do produkcji pryzmatów, soczewek, powłok antyodblaskowych i obiektywów apochromatycznych, dzięki czemu fale z zakresu widzialnego ogniskuje się prawie w jednym miejscu (korekcja aberracji chromatycznej dla poszczególnych długości fal). Aberracja chromatyczna powoduje rozszczepienie światła widocznego na granicach kontrastowych pól jako kolorowy obwód. Fluoryt znalazł również zastosowanie do produkcji kuwet i okienek w komorach pomiarowych spektrometrów UV-VIS i IR, ponieważ cechuje się wysoką transmitancją dla promieniowania elektromagnetycznego z zakresu UV-VIS-IR oraz nie posiada właściwości higroskopijnych umożliwiając wykonywanie pomiaru próbek zawierających wodną matrycę.

Kolejnym zastosowaniem fluorytu w przemyśle szklarskim, emalierskim i szklarskim jest nadawanie produktom określonych cech lub obniżenie temperatury produkcji wyrobów. Podczas wytopu szkła, fluoryt jest stosowany jako surowiec pomocniczy powodujący zmętnienie masy szklanej (produkcja szkła mlecznego) oraz zwiększenie szybkości jej topnienia poprzez zmniejszenie jej lepkości. Fluoryt pełni podobne funkcje w przemyśle emalierskim, gdzie jest wykorzystany jako substrat podstawowy oraz środek pomocniczy powodujący zmętnienie emalii (zwiększenie zdolności kryjących) oraz obniżenie temperatury

podczas produkcji. W przypadku produkcji ceramiki budowlanej, głównie klinkieru i cementu portlandzkiego dodatek fluorytu pełni rolę dodatku schudzającego (ograniczającego skurcz wyrobów) lub nadającego warstwę szkliwa (zapewniającego gładkość, barwę oraz nieprzepuszczalność dla cieczy i gazów) oraz pełni rolę substancji obniżającej temperaturę procesu produkcji [Czarnecki i in. 2010; Ociński 2013].

Fluorek wapnia wykorzystywany jest również w stomatologii jako cement krzemowy i cement szkło-jonomerowe, które pełnią funkcje wypełnień. Wykorzystanie związków fluoru w tych rodzajach cementów pozwala na osiągnięcie odpowiedniej barwy i stopnia przezroczystości, stabilności i wytrzymałości materiału oraz działania kariostatycznego (zapobiegające rozwojowi próchnicy).

Kwas fluorowodorowy jest otrzymywana w wyniku działania kwasu siarkowego(VI) na fluorek wapnia. HF jest substratem do wytwarzania gazowego fluoru w procesie elektrolizy HF i KHF_2 . Gazowy fluor służy jako substrat do produkcji fluorowanych węglowodorów i ich pochodnych (m. in. Teflon[®], freony, halony) oraz otrzymywania sześćfluorku siarki (SF_6), który znalazł zastosowanie w transformatorach (cehuje się bardzo dobrymi właściwościami izolacyjnymi). Związki fluoroorganiczne są powszechnie wykorzystywane w elektronice, przemyśle odzieżowym (Gore-Tex[®]), w farmakologii jako środki lecznicze i przemyśle chemicznym jako środki ochrony roślin, barwniki, polimery, freony [Villalba i in. 2007].

Nie wszystkie gałęzie przemysłu korzystają z fluorku wapnia pochodzenia naturalnego. CaF_2 mający zastosowanie w optyce jest wytwarzany przez syntetyczną krystalizację z uwagi na trudność wydobycia kryształów o odpowiedniej jakości i odpowiedniej ilości zaspokajającej popyt na ten materiał [Sylwestrzak 1997].

Wydobycie fluorytu na masową skalę rozpoczęto w 1775 roku w Anglii. Zwiększenie produkcji fluoru nastąpiło, gdy odkryto, że sześćfluorek uranu (UF_6) ma zastosowanie przy rozdzielaniu izotopów uranu, co ma kluczowe znaczenie podczas wzbogacania uranu. Surowcem zawierającym źródło fluoru w syntezie UF_6 jest kwas fluorowodorowy [Lee 1997; Bielański 2010]. W latach 90. XX i na początku XXI wieku zaprzestano wydobycia fluorytu w krajach wysoko rozwiniętych m. in. w USA, Kanadzie, Wielkiej Brytanii, Francji i we Włoszech. Obecnie największe wydobycie tego minerału prowadzi się w krajach azjatyckich, Meksyku i południowej Afryce. Pięć największych producentów fluorytu skupia niemal 90% całkowitego wydobycia tego surowca i są to: Chiny (59,50%), Meksyk (17,38%),

Mongolia (5,79%), Republika Południowej Afryki (4,46%), Kazachstan (1,72%)². Szacunkowe analizy rynku fluorytu wskazują, że jego skumulowany roczny wskaźnik wzrostu (CAGR) będzie wynosił 4% w latach 2016 – 2020 [Technavio 2016].

Zestawiając te dane z danymi o wielkości światowych zasobów fluorytu można stwierdzić, że rudy tego surowca nie są eksploatowane równomiernie w skali globu. Ogólnoświatowe zasoby fluorytu są szacowane ok. 230 mln ton, przy czym Chiny, Mongolia, Meksyk i Afryka Południowa dysponują ok. 109 mln ton tego minerału. Na przykład Chiny wydobywające obecnie ok. 3,8 mln ton rocznie, posiadają rezerwy ok. 24 mln ton tego surowca. Z tego powodu chińskie władze podjęły środki zapobiegawcze w celu uniknięcia szybkiego wyczerpania się zasobów fluorytu [British Geological Survey 2011; Technavio 2016].

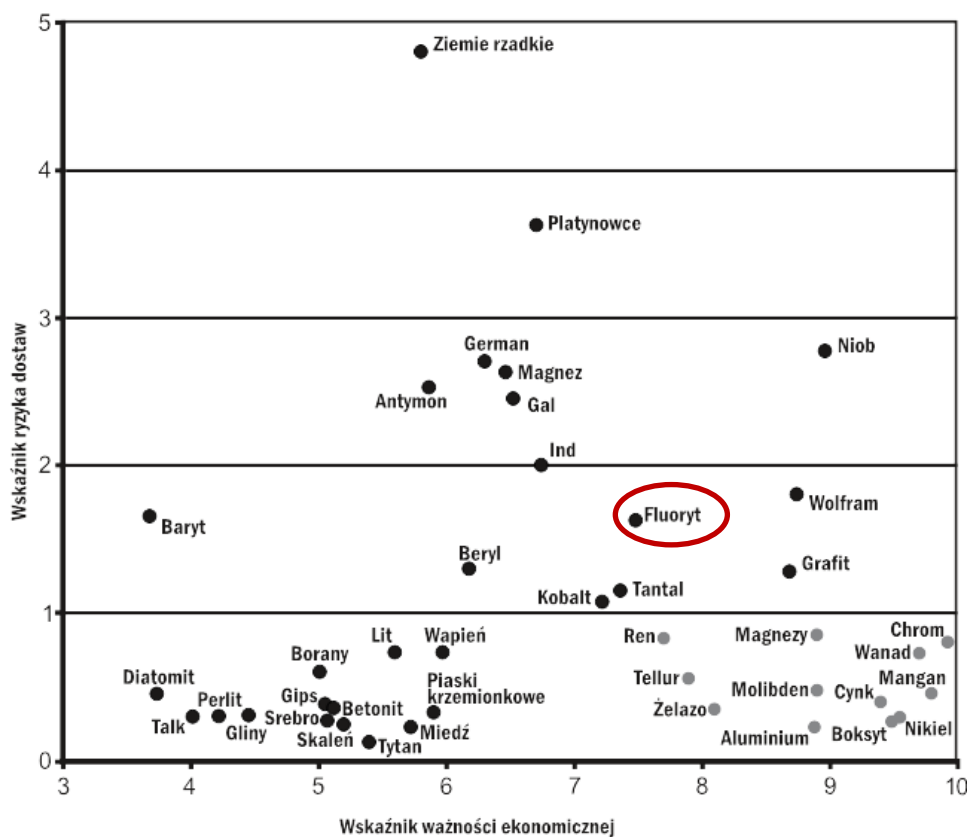
Kraje najważniejszych gospodarek świata (m. in. Stany Zjednoczone, Japonia, Indie, Kanada, Niemcy, Korea Południowa, Wielka Brytania, Włochy, Turcja) są importerami netto fluorytu. Państwa członkowskie Unii Europejskiej (UE) są również zależne od światowych eksporterów fluorytu (wskaźnik zależności importowej³ wyniósł 69% w 2013 roku). Z tego powodu fluoryt znalazł się na liście kluczowych surowców dla gospodarki Stanów Zjednoczonych i krajów Wspólnoty Europejskiej (np. raport pt. „*Critical raw materials for the EU*” z 2010 i 2013 roku) [British Geological Survey 2011; Komisja Europejska 2013; Zieliński 2014]. Raport „*Critical raw materials for the EU*” klasyfikuje surowce mineralne względem znaczenia ich w gospodarce (oś odciętych) oraz ryzyka dostaw (oś rzędnych), co przedstawiono na Rysunku 2. Fluoryt znajduje się w grupie surowców o wysokiej istotności ekonomicznej i jest obciążony średnim ryzykiem dostaw. Jak zaznaczają autorzy tego raportu, zmiany stabilności politycznej producentów, podniesienie norm dotyczących środowiska lub podniesienie koncentracji produkcji mogą wpłynąć istotnie na zwiększenie ryzyka dostaw.

W Polsce nie rozpoznano złóż fluorytu o znaczenie ekonomiczne i z tego powodu nigdy nie był wydobywany w naszym kraju. Nieznaczne ilości syntetycznego fluorytu (ok. 1 – 2 tys. ton · rok⁻¹) są otrzymywane przez Zakłady Chemiczne Siarkopol Tarnobrzeg Sp. z o. o. podczas produkcji kwasu fosforowego(V) z fosforytów [Państwowy Instytut Geologiczny 2015]. Całkowite zapotrzebowanie Polski na ten minerał jest zapewniane przez jego import głównie z Meksyku (fluoryt metalurgiczny i ceramiczny), Niemiec (fluoryt

² W nawiasach podano udział procentowy danego państwa w światowym wydobyciu fluorytu wynoszącym 6,39 milionów ton w 2014 roku.

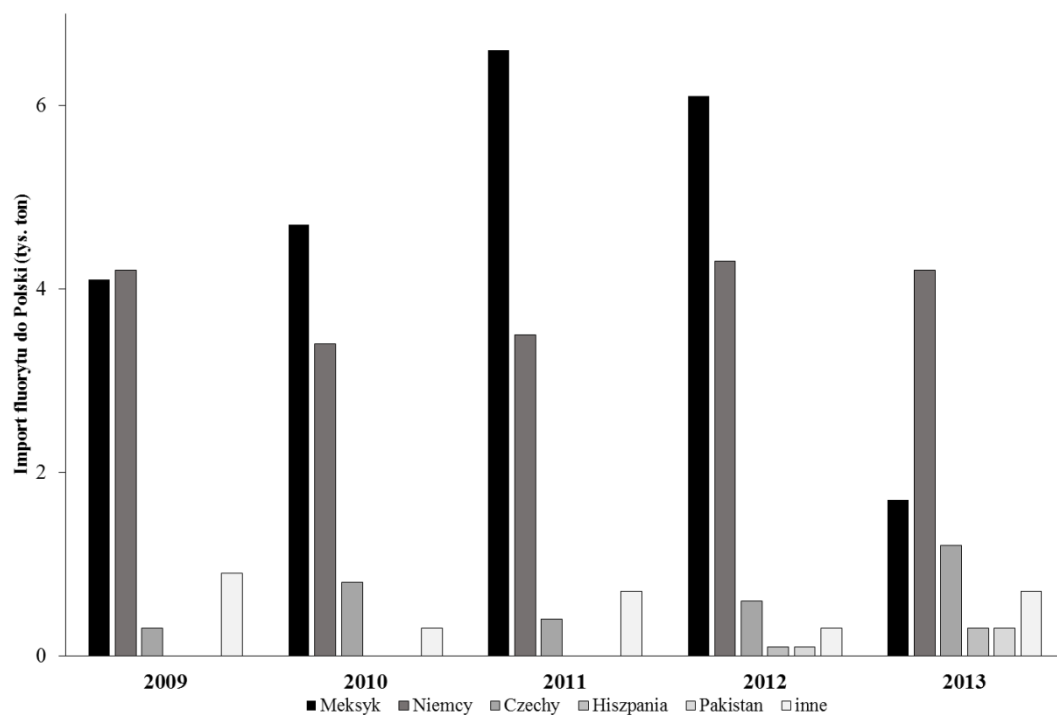
³ Wskaźnik zależności importowej oblicza się jako $\frac{\text{import netto}}{\text{import netto} + \text{produkcja EU}}$

kwasowy) oraz od importerów mających siedzibę w Czechach (fluoryt kwasowy i ceramiczny) (Rysunek 3). Z tego powodu saldo obrotu tym minerałem jest zawsze ujemne.



Rysunek 2. Ocena krytyczności wytypowanych surowców mineralnych przez Komisję Europejską [Komisja Europejska 2013]

W krajach, które zaprzestały wydobycia fluorytu rozważane jest ponowna eksploatacja zamkniętych wyrobisk, wprowadzanie nowych metod odzyskiwania tego surowca (np. podczas wzbogacania uranu) oraz wprowadzenie jego substytutów [British Geological Survey 2011]. Dane z 2013 roku wskazują, że w krajach Unii Europejskiej poziom recyklingu fluorytu wyniósł 0% [Komisja Europejska 2013]. Jednocześnie rośnie globalne zapotrzebowanie przemysłu na fluorek wapnia. Z tego powodu konieczne jest znalezienie nowych metod syntezy tego związku z wykorzystaniem dostępnych surowców w celu zaspokojenia popytu na rynkach surowców.



Rysunek 3. Kierunki importu fluorytu do Polski i ich wielkość (tys. ton) w latach 2009 – 2013 [Państwowy Instytut Geologiczny 2015]

3. Topniki fluorkowe – funkcje i wymogi normatywne

Pojęcie topnik używa się w odniesieniu do substancji będących [Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry 2005]:

- dodatkami do wsadu w procesie otrzymywania i rafinowania metali oraz ich spawania i lutowania w celu związania zanieczyszczeń oraz wytworzenia wraz z nimi żuźla o odpowiedniej gęstości i niskiej temperaturze topnienia (metalurgia),
- dodatkami do wsadu w procesie spiekania mas ceramicznych lub stapiania szkliwa w celu obniżenia temperatury procesu i zmniejszenia porowatości otrzymanych z tych mas wyrobów (przemysł ceramiczny),
- dodatki do stapiania analizowanej substancji w celu rozkładu próbki i jej późniejszej analizie chemicznej (analiza chemiczna).

Topniki fluorkowe znane są również pod nazwą fluorytu hutniczego i są wykorzystywane jako topniki w metalurgii w procesach upłynniania żuźlu oraz wytapiania stali. Topniki fluorkowe przeznaczone dla przemysłu ceramicznego są w szczególności dedykowane do produkcji ceramiki budowlanej (cegła, płytki, parapety, bruk i dachówki klinkierowe) i materiałów wiążących (klinkier portlandzki).

Topniki fluorkowe w przemyśle ceramicznym pełną dwie podstawowe funkcje stanowiąc surowce IV generacji (surowce specjalne) według podziału surowców stosowanych w technologii ceramicznej. Po pierwsze topniki fluorkowe polepszają właściwości produktów poprzez eliminację wilgoci z uzyskanego produktu, co wpływa również na niski stopień porowatości, plastyczności i skurczliwości (właściwości schudzające) wyrobów. Drugą funkcją topników jest obniżanie temperatury prowadzenia procesu wytopu, co prowadzi do zmniejszenia kosztów produkcji i powoduje silniejsze zagęszczeniu wypalanego materiału [Schmidt-Szałowski i in. 2013]. W przypadku ceramiki budowlanej topniki pełną obie funkcje, natomiast podczas produkcji materiałów wiążących spełniają wyłącznie drugą rolę.

Właściwości topników fluorkowych są determinowane przez ich skład określony przez procedurę według Polskiej Normy PN-61 H-1110 [1961] (Tabela 1). Podstawowym składnikiem topników fluorkowych jest fluorek wapnia o temperaturze topnienia 1 423°C [Utigard i in. 1998]. Pozostałymi składnikami topników są krzemionka i siarczan(VI) baru. Wilgotność topnika nie może przekroczyć 1% (m/m), a zawartość zanieczyszczeń nie może być większa niż 0,5% (m/m). Niewielka zmiana składu topnika powoduje istotne zmiany jego

właściwości, dlatego konieczne jest potwierdzenie prawidłowości składu topników fluorkowych przed ich przemysłowym stosowaniem [Wróblewski i in. 2009].

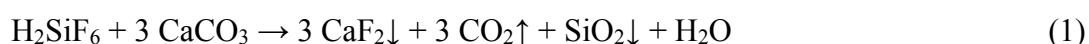
Tabela 1. Uziarnienie (mm) i skład chemiczny (%) fluorytu według Polskiej Normy PN-61 H-1110 [1961]

Postać fluorytu	Wielkość ziaren (mm)	Skład chemiczny (%) (m/m)		
		CaF₂	SiO₂	BaSO₄
kawałkowy	30 – 250	66 – 85	10 – 20	2 – 6
ziarnisty	3 – 30 1 – 30	76 – 85	10 – 15	2 – 3

4. Metody otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych wykorzystujących kwas heksafluorokrzemowy i węglan wapnia oraz czynniki wpływających na przebieg tych reakcji

Otrzymywanie syntetycznych topników fluorkowych z kwasu heksafluorokrzemowego i związków wapnia (np. sole wapnia, wodorotlenek wapnia) było przedmiotem kilkunastu publikacji naukowych, opisów zgłoszeniowych i patentowych. Nadrzędnym celem badań wykorzystujących te związki było ponowne zagospodarowanie odpadów lub produktów ubocznych innych procesów przemysłowych, szczególnie produkcji kwasu fosforowego(V) i nawozów fosforowych [Kowalkiewicz i Urbaniak 2016a; Kowalkiewicz i Urbaniak 2016b].

Reakcję pomiędzy kwasem heksafluorokrzemowym i węglanem wapnia można zapisać w sposób nie uwzględniający reakcji pośrednich jako poniższe równanie.

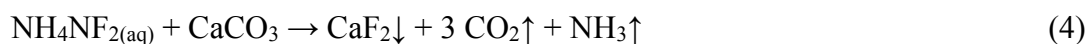
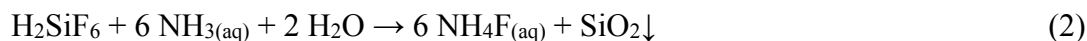


Zazwyczaj reakcja (1) jest prowadzona wieloetapowo. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie większej wydajności tej reakcji i otrzymanie czystszych produktów reakcji.

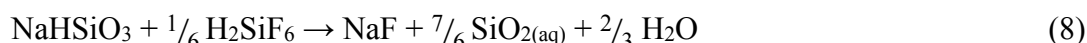
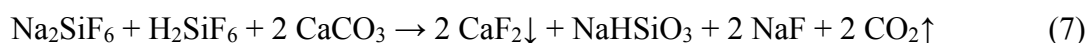
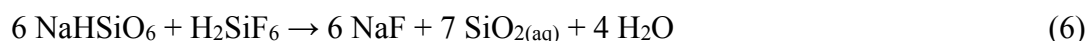
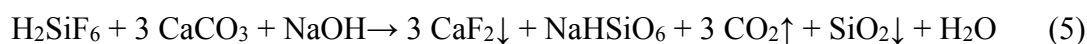
Przedstawione poniżej metody syntezy wykorzystujące kwas heksafluorokrzemowy i węglan wapnia dzielą się na trzy grupy pod względem oczekiwanego produktu reakcji. Pierwsza grupa metod koncentruje się na otrzymywaniu krzemionki amorficznej o określonych właściwościach, głównie oczekiwanym uziarnieniu cząstek. Druga grupa metod dąży do uzyskania fluorku wapnia o największej czystości. Natomiast trzecia grupa metod ma na celu uzyskanie fluorku wapnia oraz jednocześnie amorficznej krzemionki jako dwóch oddzielnych produktów reakcji.

Zgłoszenie patentowe nr PCT/IB2015/000442 [Pal i Lavang 2015] należy do pierwszej grupy metod. Pala i Lavang zaproponowali otrzymywanie syntetycznego fluorku wapnia o wysokiej czystości z kwasu heksafluorokrzemowego. Uzyskany fluoryt jest klasyfikowany jako fluoryt kwasowy pod względem zawartości CaF_2 , co oznacza, że zawiera ponad 97% (m/m) tego związku chemicznego. Według sposobu zgodnie z tym wynalazkiem kwas heksafluorokrzemowy ulega rozkładowi pod wpływem amoniaku. Produktami tej reakcji są krzemionka, fluorek amonu i woda (reakcja (2)). Następnie fluorek amonu jest odsączany z mieszaniny reakcyjnej i dodawany jest węglan wapnia lub wodorotlenek wapnia w nadmiarze wynoszącym od 0,01% do 0,50% (m/m). Reakcje prowadzi się w temperaturze 60 – 90°C przez 10 – 60 minut, korzystnie przez 30 minut. Sposób obejmuje również obieg amoniaku (reakcja (4)), który jest odzyskiwany i dzięki temu możliwe jest jego ponowne użycie jako

substrat w reakcji (2). Uzyskany fluorek wapnia jest sączony i suszony do osiągnięcia zawartości wody ok. 40% (m/m).



Badania Dorna i Podschusa [1970] przedstawione w amerykańskim opisie patentowym nr 3549317 należą do drugiej grupy metod. Celem ich wynalazku jest zagospodarowanie produktów ubocznych produkcji kwasu fosforowego(V) i nawozów fosforowych. Kwas heksafluorokrzemowy o stężeniu w zakresie 10 – 40% (m/m) mieszany jest z zawiesiną sproszkowanego węglanu wapnia (kalcytu) (o zawartości minimum 100 g CaCO₃ na 1 dm³ wody), tak aby stosunek substratów reakcji wynosił 1:3. Reakcja prowadzona jest w temperaturze minimum 50°C. Następnie do ciepłej mieszaniny reakcyjnej zawierającej fluorek wapnia oraz krzemionkę dodawany jest wodorotlenek sodu o stężeniu minimum 10% (m/m), w proporcjach 1 – 3 mol NaOH na 1 mol powstającej w poprzednim etapie krzemionki. Dodatek wodorotlenku sodu pełni rolę flokulatora, ponieważ jego dodanie do mieszaniny reakcyjnej istotnie poprawia rozdzielanie produktów reakcji. Dorn i Podschus [1970] zaproponowali następujący mechanizm reakcji zachodzących w mieszaninie reakcyjnej (reakcje (5 – 8)).



Otrzymana zawiesina jest sączona na gorąco w temperaturze ponad 50°C w celu oddzielenia krzemionki od mieszaniny reakcyjnej, z której następnie ponownie wytrąca się pozostała krzemionka poprzez zobojętnienie kwasem nieorganicznym (najlepiej H₂SiF₆) do pH w zakresie 7 – 9. Alternatywnie jako substrat może zostać użyty także heksafluorokrzemian sodu lub mieszanina kwasu heksafluorokrzemowego i heksafluorokrzemianu sodu. Uzyskanym produktem według tego sposobu jest krzemionka amorficzna o powierzchni właściwej wynoszącej od 50 – 200 m² · g⁻¹. W mieszaninie poreakcyjnej znajdują się: CaF₂, SiO₂, NaF, CaO, Na₂O, Na₂SiF₆.

Prace Glossa [1957], Bechera i Massonne'a [1977; 1978] i Zorya i Krota [1993] należą do trzeciej grupy metod. Badania Zorya i Knota dotyczyły otrzymywania czystego CaF₂ (czystość 92 – 95%) i amorficznej krzemionki o wysokiej czystości w wyniku bezpośredniej reakcji roztworu kwasu heksafluorokrzemowego i węglanu wapnia zgodnie z reakcją (1).

Według tego sposobu prowadzona jest reakcja kwasu heksafluorokrzemowego o preferowanym stężeniu 6 – 8% wobec 10% nadmiaru węgla wapnia o uziarnieniu $0,125 \pm 0,050$ mm przy pH w zakresie 4,3 – 5,5. Otrzymany fluorek wapnia oddzielany jest od występującej w postaci zolu krzemionki za pomocą odwirowania, a następnie jest przemywany i suszony. Z oddzielonego zolu $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wyodrębnia się krzemionkę amorficzną o wysokiej czystości z wykorzystaniem dwuetapowej metody oczyszczania na kationicie wodorowym oraz poprzez przemywanie otrzymanego produktu wodą dejonizowaną, a następnie sączeniu przez sączonek o średnicy porów 1 – 3 mm.

Innym sposobem otrzymywania krzemionki amorficznej i fluorku wapnia jest sposób opisany w amerykańskim opisie patentowym nr 2780523 [Gloss 1957], w którym przedstawiono metodę zagospodarowania odpadowego kwasu heksafluorokrzemowego w formie ciekłej i gazowej w celu otrzymania fluorku wapnia i koloidalnej krzemionki. Odpadowy roztwór kwasu heksafluorokrzemowego o stężeniu mniejszym niż 4% (m/m) jest mieszany z drobno zmielonym węglanem wapnia przy 25% niedomiarze węgla. Następnie dodawana jest kolejna porcja węgla wapnia, tak aby substraty reagowały w stosunku stechiometrycznym. pH mieszaniny reakcyjnej po dodaniu drugiej porcji węgla wapnia jest utrzymywane w zakresie 7,0 – 7,3. Łączny czas trwania obu etapów reakcji nie powinien być dłuższy niż trzy godziny. Uzyskany produkt jest sączony w obniżonej temperaturze w celu uzyskania krystalicznego CaF_2 . Następnie zawiesinę podgrzewa się i osusza w celu uzyskania koloidalnej krzemionki.

Z amerykańskich opisów patentowych nr 4031193 i 4078043, których autorami byli Becher i Massonne [1977; 1978], znany jest sposób otrzymywania syntetycznego fluorku wapnia i żelu kwasu krzemowego lub aktywnego kwasu krzemowego, który może stanowić surowiec do produkcji heksafluorokrzemianów wapnia lub magnezu. W wyniku reakcji węgla wapnia z kwasem heksafluorokrzemowym (reakcja (5)) przy pH w zakresie 4 – 5 i w obecności jonów siarczanowych(VI) lub jonów glinu powstaje wysokiej czystości fluorek wapnia (czystość $\geq 97\%$) oraz pochodne kwasu krzemowego. Spadek pH mieszaniny reakcyjnej poniżej 3 oznacza zakończenie reakcji. Dodatek tych jonów przyspiesza wytrącanie osadu oraz znacząco poprawia możliwość odfiltrowania wodnego zolu krzemionkowego od osadu fluorku wapnia. Najlepsze rezultaty uzyskano przy stosunku molowym jonów siarczanowych do kwasu heksafluorokrzemowego pomiędzy 1:1 a 1:70, a w przypadku jonów glinu odpowiednio 1:7 do 1:100.

We wszystkich grupach omówionych metod zasadniczym problemem jest rozdzielenie trudno rozpuszczalnych w wodzie i trudnych do sączenia produktów reakcji. Jak wynika

z literatury, znane sposoby syntezy fluorku wapnia z kwasu heksafluorokrzemowego koncentrują się na rozdzieleniu produktów reakcji (1). Uzyskanie optymalnych warunków do usunięcia krzemionki w postaci zolu lub fluorku wapnia, a więc uzyskania osadu łatwiejszego do sączenia i przemywania, wymaga prowadzenia reakcji przy relatywnie niskim pH, co z kolei nie gwarantuje całkowitego przereagowania kwasu heksafluorokrzemowego. W przypadku niedokładnego przemywania produktu, będą w nim obecne jony SiF_6^{4-} , które podczas procesów termicznych mogą być źródłem emisji tetrafluorosilanu (SiF_4) [Kowalkiewicz i Urbaniak 2016a; Kowalkiewicz i Urbaniak 2016b].

5. Ilościowe metody oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia w próbkach stałych

Analityczne metody ilościowego oznaczania fluoru dzieli się na bezpośrednie i pośrednie. Metody bezpośrednie są częściej stosowane do analizy próbek zawierających fluor niż metody pośrednie. Wśród najpopularniejszych bezpośrednich metod oznaczania fluoru można wymienić: potencjometrię bezpośrednią (przy użyciu fluorkowej elektrody jonoselektywnej (FISE – ang. *fluoride ion-selective electrode*)), spektrometrię UV-VIS, chromatografię jonowymienną (IC – ang. *ion-exchange chromatography*), neutronową analizę aktywacyjną (NAA – ang. *neutron activation analysis*) [Ogoński i Samujło 1996; Yeager i in. 2006; Yahyavi i in. 2015].

Z powodu rodzaju analizowanych próbek w niniejszej pracy doktorskiej, omówienie ilościowych metod oznaczania fluoru zostanie zawężone do przedstawienia metod oznaczania fluoru w próbkach minerałów i skał.

5.1. Ilościowego oznaczanie fluoru w próbkach minerałów i skał

Przegląd literatury naukowej poświęconej oznaczaniu fluoru w minerałach i skałach pozwala stwierdzić, że fluorkowa elektroda jonoselektywna, spektrometria UV-VIS, miareczkowanie azotanem(V) toru(IV), chromatografia jonowa, neutronowa analiza aktywacyjna są wykorzystywane dla analizy tego rodzaju próbek. W przypadku pierwszych czterech z powyżej wymienionych metod, fluor jest oznaczany w formie rozpuszczalnej w wodzie lub innych rozpuszczalnikach, co wymaga zazwyczaj przeprowadzenia analitu w formę jonów fluorkowych (F^-).

Najczęściej spotykane metody izolacji fluoru przed przeprowadzeniem oznaczenia końcowego to destylacja z kwasem siarkowym(VI), pirohydroliza i stapianie z alkalicznymi topnikami. Destylacja fluoru opiera się na izolacji lotnego HF za pomocą kwasu chlorowego(VII) lub siarkowego(VI). W przypadku obecności w próbce związków krzemu, glinu lub żelaza, zalecane jest prowadzenie destylacji w środowisku kwasu siarkowego(VI). Natomiast pirohydroliza polega na rozdzielaniu fluoru w postaci HF za pomocą rozgrzanej pary wodnej. Najszybszą metodą izolacji fluoru z próbek jest pirohydroliza w porównaniu do destylacji lub stapiania z topnikami [Williams 1985; Pardillo i in. 1989; Yahyavi i in. 2015].

Oznaczanie fluoru w próbkach stałych stanowi wyzwanie analityczne. W przypadku oznaczania próbek minerałów i skał zawierających fluor, bardzo istotny wpływ na analizy ma skład matrycy próbki oraz sposób przygotowania próbek do analizy [Fabian i in. 1998]. Substancje przeszkadzające w oznaczaniu fluoru mogą powodować strącanie się fluorków lub tworzenie trwałych kompleksów metal-fluorek, co obniża jakość pomiarów analitycznych. Z tego powodu często izoluje się fluor z matrycy próbki przed wykonaniem oznaczenia końcowego [Williams 1985].

Ponadto przygotowanie do analizy próbek zawierających fluor w postaci fluorku wapnia wymaga specjalnego postępowania z powodu bardzo niskiej rozpuszczalności tego związku w wodzie. Iloczyn rozpuszczalności CaF_2 w temperaturze 25°C wynosi $2,9 \cdot 10^{-11}$, co oznacza, że teoretycznie 1 g tego związku chemicznego rozpuszcza się w $6\,629,9 \text{ dm}^3$ wody destylowanej.

Podczas pracy ze związkami fluoru należy stosować naczynia wykonane z tworzyw sztucznych (np. teflonu) lub naczynia wykonane z metali np. platyny, stopów miedzi i niklu (np. monel). Używanie naczyń szklanych jest źródłem błędów w analizie z powodu reakcji trawienia szkła przez kwas fluorowodorowy oraz możliwą adsorpcją jonów fluorkowych na powierzchni naczyń (tzw. efekt pamięci ścianki) i wbudowywaniu się tych jonów w sieć krystaliczną szkła [Williams 1985].

5.2. Metody bezpośredniego oznaczania fluoru w próbkach minerałów i skał

Klasyczne metody analizy chemicznej (np. analiza miareczkowa i analiza wagowa) umożliwiają bezpośrednio oznaczanie fluoru w próbkach minerałów i skał. Metoda grawimetryczna oznaczania fluorków opiera się na wytworzeniu nierozpuszczalnych w wodzie połączeń fluoru i niektórych metali (np. wapnia (CaF_2), lantanu (LaF_3), toru (ThF_4) czy chloru i ołowiu (PbClF)) i strąceniu ich osadu. Na podstawie masy strąconego osadu oblicza się zawartość analitu w próbce. Błędy w analizie wagowej wynikają m. in. z tworzenia się osadów galaretowatych i współstrącania innych jonów obecnych w próbce [Williams 1985; Yeager i in. 2006].

Znana jest również metoda oznaczania fluoru za pomocą analizy miareczkowej np. miareczkowanie azotanem(V) toru(IV) wobec alizaryny jako wskaźnika [Górski i Stupnicka 1961; Ogoński i Samujło 1996]. Zasada tego oznaczenia polega na wytworzeniu bezbarwnego i trwałego kompleksu fluoru i toru (ThF_4). Gdy w miareczkowanej próbce nie ma już wolnych

jonów fluorkowych, to wówczas tworzą się barwne połączenia alizarynowo-torowe. Istotny wpływ na dokładność tego oznaczenia ma pH miareczkowanego roztworu, które musi być w zakresie 2,9 – 3,2 [Górski i Stupnicka 1961]. Jony przeszkadzające w tym oznaczeniu to jony strącające lub kompleksujące tor(IV) lub fluorki, do których zaliczane są m. in. Fe(II), Al, Ba, P(V), siarczany(VI) i siarczki [Williams 1985]. Znane jest zastosowanie fluorkowej elektrody jonoselektywnej lub spektrofotometrii UV-VIS do kontrolowania przebiegu miareczkowania $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ [Bebeshho i Karpov 2012].

W Polskiej Normie BN-74 6016-49 [1974] opisano procedurę analityczną oznaczania fluorku glinu stosowanego w przemyśle ceramicznym. W procedurze według tej normy zastosowano miareczkowanie azotanem(V) toru(IV) poprzedzone destylacją próbki w środowisku kwasu siarkowego(VI). Zastosowanie tej metody przez Fabiana i jego współpracowników [1998] do oznaczania zawartości fluoru w fluoroapatycie przy pomocy miareczkowania azotanem(V) toru(IV) poprzedzonego destylacją z H_2SO_4 lub pirohydrolizą doprowadziło do uzyskania wyników o 45% niższych niż wartości rzeczywiste próbek.

Metody instrumentalne należą do najczęściej stosowanych metod oznaczania fluoru w próbkach minerałów i skał. Poniżej omówiono potencjometrię bezpośrednią, spektrometrię UV-VIS, chromatografię jonową i neutronową analizę aktywacyjną.

Potencjometria bezpośrednia jest najczęściej wykorzystywaną techniką analityczną do oznaczania fluoru, zwłaszcza w próbkach ciekłych. Analiza próbek ciekłych za pomocą jonoselektywnej elektrody z membraną wykonaną z fluorku lantanu jest zazwyczaj poprzedzona dodaniem buforu całkowitej siły jonowej do analizowanej próbki (TISAB – ang. *total ionic strength adjustment buffer*) i ewentualnie substancji maskujących jony przeszkadzające w oznaczeniu. W przypadku analizy próbek stałych, konieczny jest rozkład próbki w celu uzyskania roztworu zawierającego analizowany materiał [Williams 1985; Bebeshko i Karpova 2012]. W tym celu podczas oznaczaniu próbek fluorytu i skał zawierających fluor (fosforynów, fluoroapatytu) stosuje się pirohydrolizę [Berns i van der Zwaan 1972; Doolan 1987; Rice 1988; Fabian i in. 1998; Dressler i in. 2002], rozkład w bombie tlenowej [Doolan 1987], stapianie z zasadowymi topnikami [Ficklin 1970; Peters i Ladd 1971; Troll i in. 1978; Yeager i in. 2006], destylację z kwasem siarkowym(VI) [Fabian i in. 1998], rozpuszczanie w podwyższonej temperaturze w $\text{AlCl}_3\text{-HCl}$ [Palmer 1972], kwasie azotowym(V) [Fabian i in. 1998] lub w kwasie cytrynowym [Al-Othman i Sweileh 2000; Sweileh 2007].

Stosowanie fluorkowej elektrody jonoselektywnej pozwala wykonać pomiar próbek w krótkim czasie i trybie automatycznym on-line [Sweileh 2007]. Istnieją w literaturze liczne

doniesienia o przyczynach niezadawalającej dokładności i precyzji oznaczeń z wykorzystaniem FISE takich jak:

- niestabilność pracy elektrod [Ogoński i Samujło 1996],
- możliwe straty analitu podczas procesu przygotowania próbek [Sweileh 2007] (np. Rice [1988] uzyskał odzysk fluorków w zakresie 80 – 90% wykorzystując pirohydroлизę jako sposób rozkładu próbki),
- obecności jonów przeszkadzających w oznaczeniu (jony m. in. żelaza, glinu, krzemu, magnezu, wapnia, manganu, tytanu) [Nicholson 1983; Yeager i in. 2006; Sweileh 2007].

Metody spektrofotometryczne umożliwiają oznaczenie fluoru w postaci jonów fluorkowych za pomocą pomiarów zmiany absorbancji barwnych kompleksów fluorków typu metal-wskaźnik podczas ich powstawania lub rozpadu. Próbka przed analizą musi zostać rozłożona w celu otrzymania jonów fluorkowych lub oddzielenia analitu od pozostałych składników próbki, które mogą stanowić substancje przeszkadzające w oznaczeniu (np. jony amonowe, wapnia, glinu, żelaza(III), baru, magnezu, siarczany(VI), fosforany) [Kiciak 1967]. Najczęściej stosowanymi metodami izolacji fluoru z próbek analizowanych spektrofotometrycznie są dyfuzja, destylacja w środowisku kwasu siarkowego(VI), stapianie z zasadowymi topnikami [Adelantado i in. 1985] i pirohydroлиза [Pardillo i in. 1989]. Dyfuzja umożliwia oddzielenie fluorków w postaci HF na skutek działania kwasów mineralnych, a następnie są one absorbowane w roztworach alkalicznych.

Do spektrofotometrycznych metod oznaczania fluoru w skałach i minerałach stosowane są [Williams 1985; Ogoński i Samujło 1996; Marczenko i Balcerzak 1998]:

1. Metoda alizarynokompleksonu

Metoda pozwala oznaczać fluor w postaci związku kompleksowego z alizarynokompleksonem i jonami lantanu lub ceru(III). Podczas pomiarów mierzy się absorbancję przy analitycznej długości fali równej 610 nm ($\epsilon^4 = 59\ 000$), 620 nm, 622 nm albo 625 nm. Pomiar dokonuje się przy pH w zakresie 4,3 – 4,7. Czas tworzenia związku kompleksowego z użyciem acetonu jako rozpuszczalnika wynosi 20 minut. Substancje przeszkadzające w tym oznaczeniu to kationy metali tworzące trwałe kompleksy z fluorkami (Al, Fe(III), Sn(IV), Ca, Mg) oraz niektóre aniony (fosforany, siarczany, szczawiany, azotany(III)). Metoda ta jest szeroko stosowana do analizy próbek powietrza, gleby, wód, skał, próbek biologicznych oraz surowców przemysłowych.

⁴ Molowy współczynnik absorpcji ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

2. Metoda cyrkonowo-eriochromocyjanowa

Podstawą metody jest reakcja jonów fluorkowych z kompleksem cyrkonowo-eriochromocyjaninowym. W wyniku tej reakcji dochodzi do rozpadu tego kompleksu i tworzenia się nowego fluorkowego kompleksu cyrkonu. Opisanym reakcjom towarzyszy zmiana barwy roztworu. Najwyższą czułość tej procedury uzyskuje się dla pH równe $1,0 \pm 0,1$. Analityczna długość fali dla tej metody wynosi 540 nm ($14\ 000 \leq \epsilon \leq 25\ 000$). Substancjami przeszkadzającymi w tym oznaczeniu są siarczany i jony metali tworzące trwałe kompleksy z fluorkami (Al, Fe(III), Sn(IV), Ca, Mg). Metoda wskazuje, by fluorki zostały wyizolowane z próbki poprzez destylację. Metoda znajduje zastosowanie do oznaczania fluorków w powietrzu, skałach, wodach, próbkach biologicznych i surowcach przemysłowych.

Chromatograficzne oznaczanie fluoru możliwe jest za pomocą chromatografii jonowymiennej i gazowej. W chromatografii jonowymiennej podstawę podziału składników próbki stanowią reakcje wymiany jonów znajdujących się w roztworze z jonami zatrzymanymi przez fazę stałą. Przed przeprowadzaniem rozdziału chromatograficznego, konieczny jest rozkład próbki i uwolnienie jonów fluorkowych. Wang wraz z współpracownikami [2010] zaproponowali oznaczenia fluoru w skałach (andezyt i bazalt) za pomocą rozkładu pirolitycznego lub stapiania z alkalicznymi topnikami ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZnO}$). Druga metoda rozkładania próbek spowodowała znaczne straty jonów fluorkowych (odzysk F^- wyniósł 77%). Według autorów tych badań nie jest to zalecana metoda przygotowania próbek do dalszej analizy. Podobne wyniki otrzymał Fabian wraz ze współautorami [1998], którzy zastosowali rozpuszczenie próbek fluoroapatytu w kwasie siarkowym(VI) i ich późniejszą analizę za pomocą IC. Badacze otrzymali niezadawalające wyniki dokładności metody (-23%), prawdopodobnie przez ulotnienie się fluoru w postaci HF. Jednocześnie zastosowanie innego kwasu mineralnego nie było możliwe, ponieważ aniony reszt kwasowych tych kwasów zakłócały rozdział chromatograficzny.

Neutronowa analiza aktywacyjna jest stosowana do bezpośredniego oznaczania fluoru bez konieczności czasochłonnego przygotowania próbki [Jeffery i Bakes 1967; Sánchez i in. 2010]. Podstawą tej techniki analitycznej jest pomiar charakterystycznego wtórnego promieniowania emitowanego przez radionuklidy obecne w próbce, które jest wywoływane przez naświetlenie próbki strumieniem neutronów. Do niewątpliwych zalet tej techniki analitycznej należy szybkie, automatyczne i bezpośrednie oznaczanie fluoru bez konieczności rozkładu próbki przed analizą. Istotną wadą techniki NNA jest koszt zakupu i utrzymania aparatury oraz jej mała dostępność na rynku komercyjnym.

5.3. Metody pośredniego oznaczania fluoru w próbkach skał i minerałów

W procedurach analitycznych, w których fluor znajduje się poza zakresem analitycznym danej metody stosowane jest pośrednie oznaczanie fluoru. Pośrednie metody oznaczania fluoru wymagają przeprowadzenia fluoru w trwałe i stechiometrycznie stałe połączenia z innymi pierwiastkami lub kompleksami. Analitem wówczas nie jest fluor, a jego ilość w próbce oznacza się znając stosunek fluoru i oznaczanego składnika. Pośrednie metody oznaczania fluoru wykorzystują miareczkowanie (argentometria) oraz metody instrumentalne (np. spektrometrię absorpcji atomowej (AAS – ang. *atomic absorption spectrometry*)).

Argentometria (odmiana precypitometrii) umożliwia pośrednie oznaczanie fluorków. Podstawą metody jest reakcja fluorków z PbCl_2 i powstaniem PbClF oraz jonów chlorkowych zgodnie z poniższym równaniem (9) [Williams 1985]:



Produktem reakcji (9) są m. in. jony chlorkowe, które są oznaczane metodą Volharda polegającą na odmiareczkowaniu nadmiaru AgNO_3 roztworem tiocyjanianu amonu (SCN^-) wobec alunu żelazowo-amonowego ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) jako wskaźnika [Domka 2000].

Oznaczanie fluoru za pomocą spektrometrii atomowej jest utrudnione ze względu na emisję linii rezonansowych w paśmie UV o wysokiej energii (92,2 nm i 95,5 nm), która nie może zostać wytworzona w konwencjonalnych spektrometrach absorpcji atomowej i spektrometrach ICP-OES (ICP-OES; ang. – *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*).

Stosując spektrometrię AAS fluor oznacza się najczęściej pośrednio przez wytworzenie stechiometrycznych i trwałych połączeń fluoru z galem, glinem, wapniem lub indem (GaF , AlF , CaF_2 , InF) lub połączeń z wytworzeniem związków kompleksowych. Oznaczanie fluoru prowadzone jest z wykorzystaniem AAS z atomizacją w piecu grafitowym (GFAAS – ang. *graphite furnace atomic absorption spectroscopy*). Pomimo licznych zalet tej techniki analitycznej (m. in. wysokiej dokładności, precyzji, czułości i niskiej granicy wykrywalności), spektrometria AAS jest obarczona występowaniem interferencji spektralnych spowodowanych przez składniki matrycy próbki prowadzących do wzmocnienia lub osłabienia sygnału analitu.

Huang wraz z współpracownikami [2006] zaproponował pośrednie oznaczanie fluoru w postaci fluorku galu w próbkach superfosfatu za pomocą spektrometrii absorpcji atomowej przy użyciu powietrza jako gazu utleniającego oraz acetylenu jako gazu palnego przy długości linii rezonansowej galu równej 211,248 nm. Kolejną odmianą tej metody zaproponowali Flores

wraz z współpracownikami [2007] do oznaczenia zawartości fluoru w próbach węgla. Ich metoda polega na tworzeniu gazowego monofluorku glinu (AlF) i atomizacji próbek w piecu grafitowym i pomiarze absorbancji przy długości fali równej 227,5 nm.

Technika ICP nie jest rutynowo stosowana do oznaczania zawartości fluoru w próbkach, ponieważ komercyjnie dostępne spektrometry ICP są wyposażone w kwarcowe palniki, które mogą ulec zniszczeniu w wyniku reakcji trawienia szkła. Znane są jednak przykłady wykorzystania tej metody analitycznej do bezpośredniego oznaczania fluoru za pomocą linii nierezonansowych (685,602 nm F(I)) lub pośredniego oznaczania F jako np. CeF, AlF₂, co zostało opisane w pracach naukowych np. Fry i in. [1980], Okamoto [2010] czy Kovacs i in. [2009]. We wspomnianych badaniach, oznaczanie fluoru za pomocą techniki ICP prowadzone jest dla próbek o niskiej zawartości fluoru. Analizowane próbki muszą zawierać fluor w takich połączeniach, które nie reagują ze składnikami palnika spektrometru (np. CF₄, CCl₂F₂) [Kovacs i in. 2009].

Fluor jako pierwiastek zawierający dziewięć elektronów posiada tylko jedną linię emisyjną K_α o energii wynoszącej 0,6768 eV. Z tego powodu fluorescencja rentgenowska z dyspersją energii (EDXRF – ang. *energy-dispersive X-ray fluorescence*) i jej odmiana – spektroskopia fluorescencji rentgenowskiej całkowitego odbicia (TXRF – ang. *total reflection X-ray fluorescence*) oraz rentgenowska analiza spektralna ze wzbudzeniem cząstkami naładowanymi (PIXE – ang. *particle-induced X-ray emission*) nie są stosowane do bezpośredniego oznaczania fluoru z uwagi na niską wydajność fluorescencji i dominację emisji elektronu Augera przez pierwiastki o liczbie atomowej ≤ 10 u [Sánchez i in. 2010].

Przykładowo w pracy An i jego współpracowników [2012] opisano analizę gleby zawierającej w swoim składzie związki żelaza. Analiza próbki została przeprowadzona w próżni, a uzyskane wyniki skorygowano o zaistniałe interferencje spektralne spowodowane obecnością żelaza w próbce. Zaletą opracowanej przez nich metody jest możliwość analizy próbki bez konieczności wcześniejszego jej rozkładu. Natomiast wadą jest konieczność wyznaczania współczynników korekcji efektów matrycowych dla próbek o nieznanym składzie. Dotąd znana jest jedna publikacja opisująca oznaczanie fluoru za pomocą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej całkowitego odbicia. W pracy Tarsoly'a i jego współpracowników [2010] zaproponowano oznaczanie fluoru w próbkach ciekłych za pomocą specjalnie skonstruowanego spektrometru TXRF znajdującego się Instytucie Atomowym (Atominstitut) w Wiedniu. Spektrometry o takiej konstrukcji nie są komercyjnie dostępne. Autorom tej pracy udało się wyznaczyć granicę wykrywalności dla tego pierwiastka wynoszącą 100 mg · dm⁻³. Jednak była ona zbyt wysoka, aby oznaczyć zawartość fluorków w wodzie

pitnej. Podczas wykonywania pomiarów stwierdzono występowanie interferencji spektralnych między linią emisyjną fluoru i chloru, bromu, jodu i siarki.

Niewiele procedur analitycznych pozwala na analizę stałych próbek zawierających fluor bez konieczności ich rozkładu, który stwarza ryzyko strat analitu i kontaminacji próbek [Beneshho i Karpov 2012]. Do technik analitycznych pozwalających na analizę próbek bez ich rozkładu lub przeprowadzenia fluoru w formę aktywnych jonów należą neutronowa analiza aktywacyjna oraz spektrometria fluorescencji rentgenowskiej i jej odmiany [Cantaluppi i in. 2013].

Dokładny przegląd innych sposobów oznaczania fluoru w próbkach ciekłych i gazowych przedstawiono w pracy np. Bebeshko i Karpova [2012] oraz Yahyavi i jego współpracowników [2015]. Autorzy tych publikacji zwracają uwagę na niedostateczną ilość badań naukowych dotyczących specjacji fluoru oraz fakt, że zdecydowana większość metod oznaczania zawartości fluoru wymaga przeprowadzenia go w formę rozpuszczalną w wodzie, tj. w jony fluorkowe (metody bezpośrednie) lub w formę innych pierwiastków np. wapnia (w metodach pośrednich) [Bebeshko i Karpova 2012].

5.4. Oznaczanie fluoru w topnikach fluorkowych

Oznaczanie fluoru w próbkach stałych, w szczególności w topnikach fluorkowych powoduje szereg dodatkowych trudności analitycznych spowodowanych obecnością w matrycy tych próbek składników przeszkadzających w oznaczeniu takich jak Fe(II), Fe(III), Ca, Mg, Ba, Al, siarczany i fosforany. Typowe składniki matrycy topników fluorkowych są składnikami interferującymi w oznaczeniu podczas miareczkowania azotanem(V) toru(IV) oraz wykorzystywania FISE, spektrometrii UV-VIS i AAS.

W literaturze znajduje się niewiele doniesień o sposobach oznaczania fluoru w topnikach fluorkowych. Tradycyjną metodą oznaczania fluoru w topnikach fluorkowych jest metoda Berzeliusa, początkowo dedykowana do oznaczania fluorków w skałach. Metoda ta polega na stapianiu próbki z zasadowymi węglanami, usunięciu krzemu i glinu przez ich strącanie węglanem amonu i cynku. Następnie strącane są chromiany i fosforany za pomocą roztworu azotanu(V) srebra(I). Na podstawie masy strąconego osadu CaF_2 , wyznacza się zawartość fluorków w próbce wykorzystując stały stosunek molowy wapnia i fluoru w fluorku wapnia [Jeffery 1981; Williams 1985; Yeager i in. 2006]. Alternatywnymi procedurami

oznaczenia fluoru w topnikach fluorkowych są metoda nazywana Foote⁵, [Jeffery 1981; Yeager i in. 2006] oraz normatywna procedura według Polskiej Normy PN-61 H-111 [1961]. Metoda Foote polega na pirohydroлизie próbki z NaOH oraz HCl i pośrednim miareczkowaniu otrzymanego roztworu. Natomiast procedura według Polskiej Normy [1961] polega na pośrednim oznaczaniu fluoru w postaci fluorku wapnia. Zgodnie z tą normą próbka jest ługowana kwasem octowym w celu usunięcia wszystkich soli wapnia poza fluorkiem wapnia, który w tych warunkach jest praktycznie nierozpuszczalny. Następnie próbkę sączy się, a uzyskany osad rozpuszcza się w kwasie borowym i chlorowodorowym w celu usunięcia fluoru i wyizolowania nierozpuszczalnego kwasu krzemowego. Oznaczeniem końcowym jest miareczkowanie kompleksometryczne wapnia w uzyskanym przesączu przy użyciu wersenianu sodu.

Metody Berzeliusa, Foote i procedura według PN-61 H-111 [1961] są kosztowne ze względu na czasochłonność i pracochłonność (analiza wymaga wieloetapowego przygotowania próbki, a czas analizy trwa od kilkunastu godzin do kilku dni). Podczas wykonywania oznaczeń według procedur określonych w tych metodach, konieczne jest wykonanie wielu etapów pośrednich, a każdy z nich wnosi wkład do budżetu niepewności. Dodatkowo wadą metody Foote jest wymóg konstrukcji aparatury wykonywanej wyłącznie na zamówienie.

Szczegółowe trudności z oznaczaniem całkowitego fluoru w próbkach topników fluorkowych wskazała praca Yeagera i jego współpracowników [2006]. W tych badaniach stwierdzono, że matryca topników fluorkowych jest źródłem wielu jonów interferujących w oznaczeniu przy użyciu fluorkowej elektrody selektywnej. Jednoczesne współwystępowanie wielu jonów przeszkadzających w oznaczeniu uniemożliwia zastosowanie uniwersalnego środka kompleksującego (np. EDTA, CDTA, DPTA, kwas cytrynowy, nitylotrioctowy lub winowy). W pracy Yeagera i jego współpracowników [2006] topniki fluorkowe były najpierw stapiane z zasadowymi topnikami (węglan sodu/tetraboran sodu) i następnie trawione kwasem azotowym(V). Potem dodawano do uzyskanego roztworu pięć odczynników kompleksujących (EDTA, etylenodiaminą, cytrynian amonu, winian amonu, kwas cytrynowy). Pomiar zawartości fluorków prowadzono przy użyciu FISE w zakresie pH 8,0 – 9,0. Opisana metoda pozwala na znaczne skrócenie czasu i kosztów analizy w stosunku do metody Foote. Jednak nie jest to metoda uniwersalna, ponieważ pozwala na analizę topników fluorkowych o zawartości fluorku wapnia $\leq 63\%$ (m/m). Przy wyższej zawartości CaF₂ zaproponowane środki kompleksujące nie są skuteczne. Pomimo licznych zalet procedury analitycznej opracowanej przez Yeagera i jego

⁵ Metoda Foote była używana przez nieistniejącą już firmę Foote Mineral Company.

współpracowników [2006], metoda ta nie znajduje zastosowania do analizy topników fluorkowych o składzie zdefiniowanym w procedurze według normy PN-61 H-111 [1961] (Tabela 1).

Kontynuacją badań Yeagera i jego współpracowników [2006] były badania Wróblewskiego i jego grupy badawczej [2009], w których zaproponowano zastosowanie jonitów do zatrzymywania jonów takich jak Ca^{2+} i Al^{3+} , które stanowią substancje zakłócające w oznaczeniach potencjometrycznych. Jednak autorom tych badań nie udało się usunąć pozostałych składników przeszkadzających w oznaczeniu, tj. m. in. Mg, Mn, Si.

Zupełnie innym podejściem analitycznym kierowali się Zheng i Jian-Ping [2008] opracowując procedurę oznaczania fluoru w fluorku wapnia. Według ich procedury analitycznej próbka jest stapiana z $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Następnie oznacza się w próbce zawartość wapnia za pomocą fluorescencji rentgenowskiej oraz zawartość węgla w postaci węglanu wapnia za pomocą spektroskopii w podczerwieni. Na podstawie pomiarów wykonanych przy pomocy spektroskopii XRF uzyskuje się całkowitą zawartość wapnia w próbce. Zawartość węgla w próbce pozwala obliczyć zawartość wapnia znajdującego się w postaci węglanu wapnia (przy założeniu, że CaCO_3 jest jedynym źródłem węgla w próbce). Na podstawie różnicy między całkowitą zawartością wapnia w próbce (uzyskaną przy pomocy analizy XRF) i zawartością wapnia występującego w postaci węglanu wapnia można obliczyć zawartość wapnia w próbce pochodzącą wyłącznie z CaF_2 (przy założeniu, że w próbce nie ma innych form, w których występuje wapń). Wyników tej pracy nie można bezpośrednio przekładać na możliwość oznaczania zawartości fluoru w postaci fluorku wapnia w topnikach fluorkowych, ponieważ autorzy tej pracy prowadzili badania próbek zawierających wyłącznie CaCO_3 i CaF_2 . Z tego powodu ich wyniki nie były obciążone ryzykiem występowania efektów matrycowych będących poważną wadą techniki XRF. Dodatkowo metoda zaproponowana przez Zheng i Jian-Ping [2008] wymaga stosowania dwóch metod analitycznych do oznaczania jednej próbki, co powoduje wzrost kosztów wykonania oznaczeń.

6. Spektroskopia fluorescencji rentgenowskiej (XRF) i spektroskopia fluorescencji rentgenowskiej całkowitego odbicia (TXRF)

Spektroskopia fluorescencji rentgenowskiej (XRF – ang. *X-ray fluorescence*) jest jedną z technik spektroskopii atomowej. Spektroskopia XRF wykorzystuje promieniowanie rentgenowskie do analizy jakościowej i ilościowej próbek. Zasada pomiaru opiera się na naświetleniu próbki promieniowaniem z zakresu $10^{-3} - 10^0$ nm (promieniowane X) i rejestracją wtórnego promieniowania emitowanego przez próbkę. Podczas ekspozycji próbki na wysokoenergetyczne promieniowanie dochodzi do wybicia elektronu z rdzenia atomowego. Tzw. dziura elektronowa powstała w miejscu wybitego elektronu zostaje uzupełniona przez elektron z powłoki bardziej oddalonej od jądra (energia elektronów niewalencyjnych jest znacznie większa niż energia elektronów walencyjnych). Towarzyszy temu emisja kwantu promieniowania. Emitowane wtórne promieniowanie jest charakterystyczne dla każdego atomu, a jego liczbę falową określa równanie Moseley'a (wzór (1)) [Pigoń i Ruziewicz 2005].

$$\tilde{\nu} = R (Z - \delta)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1)$$

gdzie:

$\tilde{\nu}$ – liczba falowa (cm^{-1}),

R – stała Rydberga (cm^{-1}),

Z – liczba atomowa,

δ – stała ekranowania (dla serii K i L wynosi odpowiednio 1 i 7,4),

n_1, n_2 – główne liczby kwantowe takie, że $n_2 > n_1$.

Równanie Moseley'a umożliwia przybliżone obliczenie liczby falowej emitowanego promieniowania dla serii K i L, a dla dalszych serii nie daje wartości zgodnych z danymi eksperymentalnymi.

Sposób zapełniania tzw. dziury elektronowej musi być zgodny z następującymi regułami wyboru:

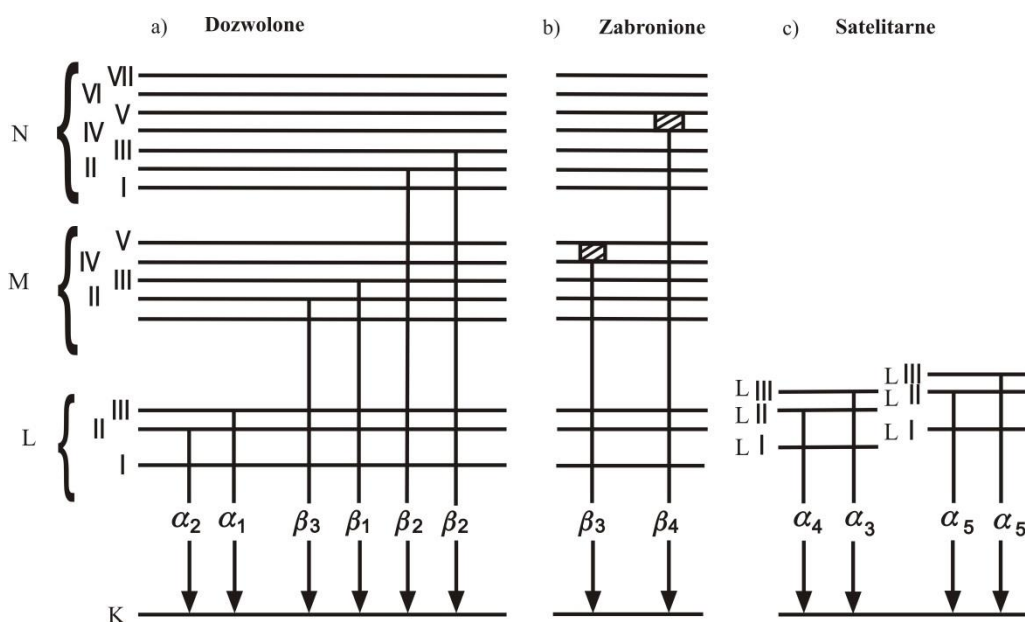
1. zmiana głównej liczby kwantowej n musi spełniać warunek: $\Delta n \geq 1$,
2. zmiana orbitalnej liczby kwantowej l musi spełniać warunek: $\Delta l = \pm 1$,
3. zmiana całkowitego momentu pędu J musi spełniać warunek: $\Delta J = \pm 1$ lub $\Delta J = 0$.

Przejścia zgodne z regułami wyboru są opisywane jako przejścia dozwolone (Rysunek 4a), a przejścia niezgodne z regułami wyboru określane są przejściami wzbronionymi

(Rysunek 4b). Istnieje też trzeci rodzaj przejść – przejścia satelitarne (Rysunek 4c) zachodzące w momencie jednoczesnego wzbudzenia dwoma elektronami jednego atomu.

Z uwagi na fakt, że istnieje wiele przejść dozwolonych (Rysunek 4a) obserwuje się wiele linii widmowych. Zbiór wszystkich emitowanych kwantów promieniowania z danej powłoki określa się jako serię. Seria K polega na uzupełnianiu tzw. dziury elektronowej na powłoce K. Podczas serii L uzupełniane są tzw. dziury elektronowe na powłoce L itd. W każdej serii rozróżniane są dozwolone przejścia oznaczone indeksem dolnym – α , β , γ , η (wymienione według malejącej energii koniecznej do przejścia elektronowego). Ponadto do indeksu symbolu linii emisyjnej dopisuje się liczbę arabską wskazującą różną multipletowość, np. linia widmowa $K_{\alpha 1}$ czy $K_{\alpha 2}$.

Prawdopodobieństwa przejść elektronowych między różnymi poziomami i podpoziomami energetycznymi nie są jednakowe, dlatego też rejestrowane natężenie promieniowania poszczególnych linii widmowych w jednej serii posiada istotnie różną wydajność fluorescencji. Największe prawdopodobieństwo przejścia i tym samym największą wydajność fluorescencji obserwuje się dla linii widmowej w następującym szeregu: $K_{\alpha 1} > K_{\alpha 2} > K_{\beta 1} > K_{\beta 2}$ itd. Z tej przyczyny na widmie rentgenowskim znajduje się tylko część możliwych linii widmowych i interpretacja tych widm jest relatywnie prosta.



Rysunek 4. Przejścia dozwolone (a), zabronione (b) i satelitarne (c) dla serii K [Jenkins 1999]

Wydajność fluorescencji ω opisuje poniższa zależność:

$$\omega = \frac{Z^4}{A+Z^4} \quad (2)$$

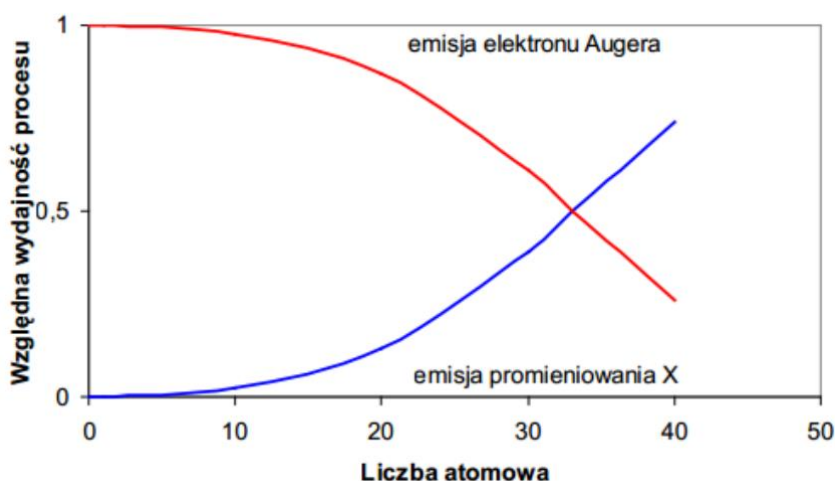
gdzie:

ω – wydajność fluorescencji,

Z – liczba atomowa,

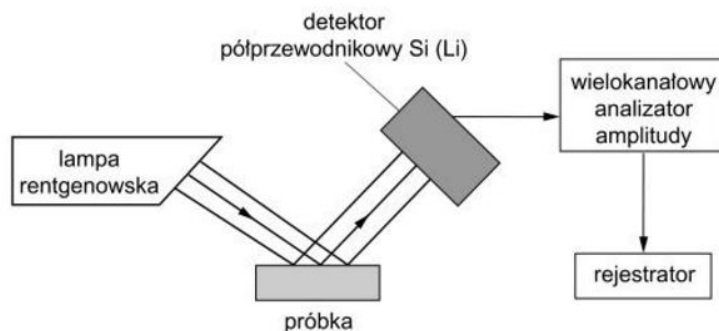
A – stała charakterystyczna dla danej serii (dla serii K, L i M wynosi odpowiednio $9 \cdot 10^5$, $7 \cdot 10^7$ i $1 \cdot 10^9$).

Emisja kwantu promieniowania rentgenowskiego nie jest jedyną możliwą skutkiem wewnętrznej jonizacji. W przypadku atomów lekkich dominującym zjawiskiem jest efekt Augera, tj. emisja elektronu nazywanego elektronem Augera. Elektron ten pochodzi z powłoki walencyjnej lub powłoki oddalonej od jądra atomowego. Na Rysunku 5 przedstawiono prawdopodobieństwo emisji elektronu Augera i emisji kwantu promieniowania wtórnego na skutek napromieniowania atomów promieniowaniem rentgenowskim.



Rysunek 5. Prawdopodobieństwo emisji elektronu Augera i emisji kwantu promieniowania wtórnego wyrażone jako względna wydajność fluorescencji na skutek napromieniowania atomów promieniowaniem rentgenowskim [Seńczyk 2013]

Analizę jakościową i ilościową przy pomocy spektrometrii XRF przeprowadza się za pomocą spektrometru XRF. Schemat budowy spektrometru XRF i zasadę pomiaru przedstawiono na Rysunku 6.



Rysunek 6. Schemat budowy spektrometru XRF [Szczepaniak 2012]

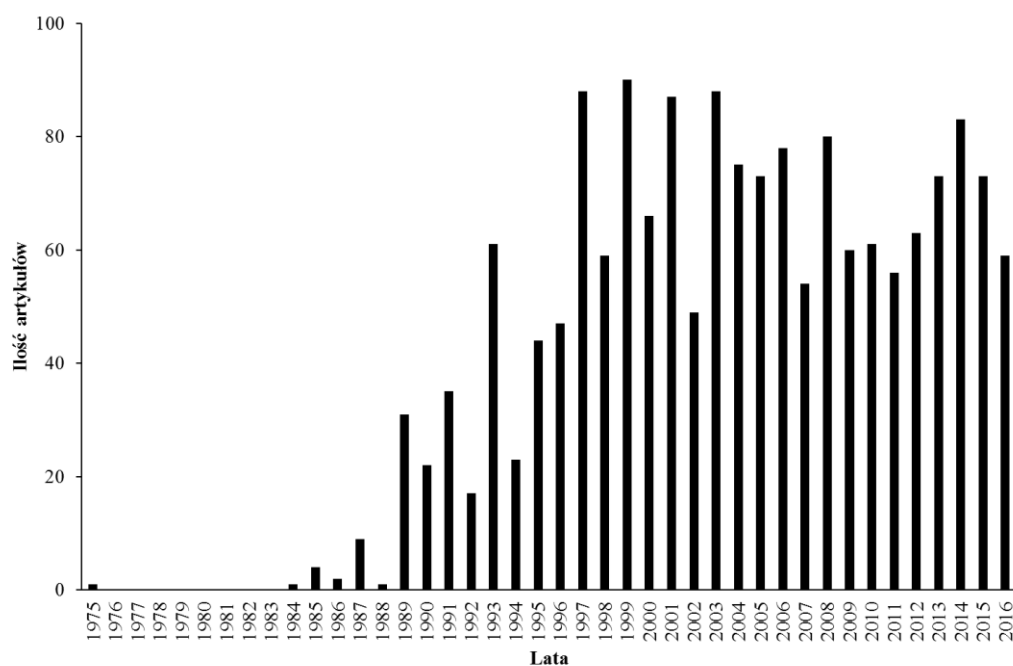
Podczas analizy techniką spektrometrii rentgenowskiej próbka jest naświetlana promieniowaniem z lampy rentgenowskiej umieszczonej pod kątem 45° . Najczęściej stosowanym źródłem promieniowania są lampy rentgenowskie, których katody są wykonane z W, Cr, Cu, Ag, Au, Mo, Rh albo źródła izotopowe promieniowania γ . Na skutek oddziaływania promieniowania rentgenowskiego dochodzi do wtórnej emisji promieniowania charakterystycznego rejestrowanego przez detektor. W zależności od zastosowanego rodzaju detektora spektrometru fluorescencji rentgenowskiej dzieli się na:

- spektrometrię fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją długości fali, gdzie kryształ monochromatora wybiera z polichromatycznej wiązki promieniowania wtórnego pojedynczą linię spektralną. Następnie promieniowanie jest rejestrowane za pomocą licznika Geigera-Mullera, scyntylicyjnego lub proporcjonalnego,
- spektrometrię fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (EDXRF), gdzie rejestrowane jest wtórne promieniowanie emitowane przez próbkę. Następnie wielokanałowy analizator amplitudy przekształca energię zaadsorbowanych fotonów na sygnał elektryczny.

Spektrometria fluorescencji rentgenowskiej jest powszechnie stosowaną metodą analizy próbek stałych i ciekłych charakteryzującą się łatwą interpretacją widm rentgenowskich, wysoką selektywnością (szczególnie spektrometria WDXRF), łatwym sposobem przygotowania próbek do analizy (w tym możliwość nieniszczącej analizy próbek) i niskim kosztem wykonania pomiaru. Zaletami spektrometrii XRF jest krótki czas pomiaru w zakresie od kilkunastu do kilkuset sekund. Natomiast do wad techniki XRF można zaliczyć niższą precyzją, dokładność i czułość niż w metodach spektroskopii optycznej oraz możliwość analizy pierwiastków o liczbie atomowej od 11 u do 92 u (dla szeregu Na – K zalecana jest analiza w obecności helu). Błędy w analizie próbek z wykorzystaniem techniki XRF są

spowodowane przez rozpraszanie promieniowania przez składniki matrycy próbki, co skutkuje wysokim promieniowaniem tła. Promieniowanie padające na próbkę penetruje ją na bardzo niewielką odległość, dlatego też niejednorodność składu próbki bardzo istotnie wpływa na precyzję oznaczeń [Misra i in. 2014]

Rozwój techniki spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii miał na celu poprawę czułości, precyzji i dokładności oznaczeń poprzez zmniejszenie efektów matrycowych. Yoneda i Horiuchi w 1971 roku zaproponowali wykorzystanie zjawiska całkowitego wewnętrznego odbicia do analizy próbek techniką fluorescencji rentgenowskiej. Dało to podstawy naukowe do opracowania nowej odmiany EDXRF – spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej całkowitego odbicia. Na poniższym rysunku pokazano ilość publikacji dotyczących spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej całkowitego odbicia indeksowanych w bazie Scopus w kolejnych latach.



Rysunek 7. Ilość publikacji naukowych dotyczących spektrometrii TXRF indeksowanych w bazie Scopus w latach 1975 – 2016

Ilość badań naukowych związanych z spektrometrią TXRF zaczęła gwałtownie rosnać od połowy lat 90. XX wieku (Rysunek 7). Obecnie obserwuje się stałą ilość artykułów dotyczących tego tematu badawczego.

Całkowite wewnętrzne odbicie jest powszechnym zjawiskiem fizycznym obserwowanym dla fal elektromagnetycznych i akustycznych. Całkowite wewnętrzne odbicie zachodzi na granicy dwóch ośrodków o różnych wartościach współczynnika załamania światła. Istotą zjawiska jest brak propagacji fali między ośrodkiem o wyższej wartości współczynnika

załamania a ośrodkiem o niższej wartości tego współczynnika pod warunkiem, że kąt padania promieniowania padającego jest większy niż kąt graniczny. Wartość kąta granicznego dla dwóch ośrodków zależy od wartości współczynników załamania, które można obliczyć na podstawie poniższej zależności (3).

$$\alpha_{\text{critical}} = \arccos n_1 \cdot n_2^{-1} \quad (3)$$

gdzie,

α_{critical} – kąt graniczny ($^{\circ}$),

n_1 – wartość współczynnika załamania dla ośrodka n_1 ,

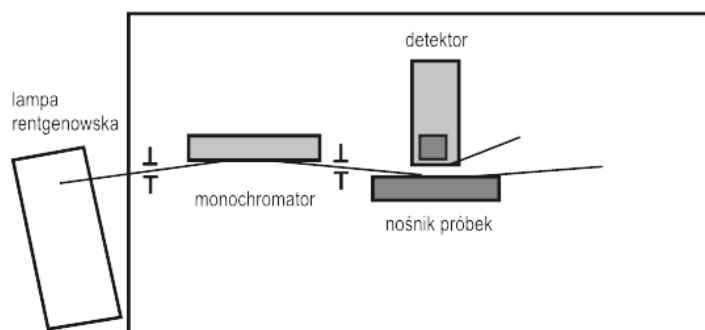
n_2 – wartość współczynnika załamania dla ośrodka n_2 .

W wyniku różnej prędkości rozchodzenia się fal widzialnych i promieniowania X (spowodowanej różnicą energii ich fotonów) obserwuje się różną gęstość optyczną ośrodków dla fal o różnej energii. Dla promieniowania z zakresu widzialnego większość istniejących materiałów (ośrodków) posiada większą gęstość optyczną niż próżnia. Natomiast dla promieniowania rentgenowskiego każdy ośrodek ma mniejszą gęstość optyczną niż próżnia. Konsekwencją tej prawidłowości jest fakt, że współczynniki załamania dla fal rentgenowskich są znacznie mniejsze niż dla światła widzialnego. Dla ośrodków takich jak kwarc, szkło akrylowe czy węgiel szklisty mieszczą się one w zakresie $0,04^{\circ} - 0,60^{\circ}$ [Klockenkaemper 1997].

Podczas całkowitego wewnętrznego odbicia notuje się niemal 100% wartość współczynnika odbicia i zredukowaną do kilku nanometrów głębokością wnikania promieniowania. Powyższe cechy w połączeniu z bardzo niskimi wartościami kąta granicznego, dały podstawy fizyczne do skonstruowania spektrometrów TXRF o diametralnie różnej geometrii układu pomiarowego, w porównaniu do „klasycznych” spektrometrów XRF omówionych powyżej.

Zasada pomiaru próbek za pomocą spektrometrii TXRF polega na naświetlaniu próbki monochromatycznym promieniowaniem pierwotnym z zakresu promieniowania rentgenowskiego. Próbkę w postaci bardzo cienkiej warstwy ($< 0,5$ mm) umieszczona jest na bardzo płaskiej powierzchni (nośniku, dysku pomiarowym) zachowującej się jak zwierciadło podczas całkowitego wewnętrznego odbicia. Próbkę jest podwójnie naświetlana wiązką promieniowania padającego i odbitego. Emisja charakterystycznego promieniowania wtórnego jest rejestrowana przez detektor umieszczony w odległości 1 – 2 mm od nośnika z próbką. Następnie oprogramowanie komputerowe dekonwoluje uzyskane linie spektralne, usuwa szumy i tło oraz błędy detektora (piki sumy, ucieczki i satelitarne) i przedstawia wyniki pomiaru

w postaci widma TXRF. Schemat budowy typowego spektrometru TXRF przedstawiono na Rysunku 8.



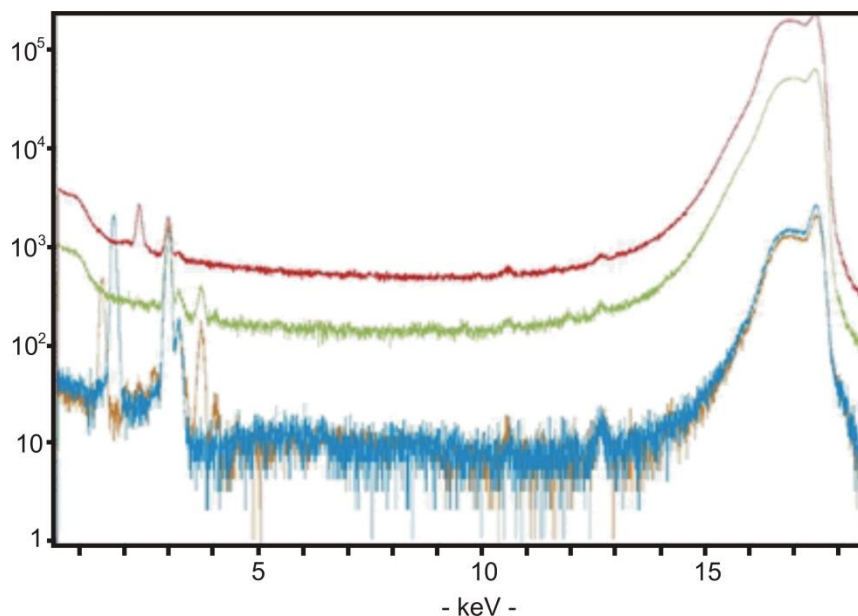
Rysunek 8. Schemat budowy spektrometru fluorescencji rentgenowskiej całkowitego odbicia [Wobruschek 2007]

Jakość wykonania dysków pomiarowych oraz przygotowanie próbek są kluczowymi czynnikami zapewniającym jakość pomiarów za pomocą spektrometrii TXRF. Materiał nośników próbek musi cechować się bardzo wysokim współczynnikiem odbicia, być gładki, obojętny dla analizowanych próbek i pozbawiony zanieczyszczeń. Na rynku dostępne są nośniki wykonane np. z kwarcu (SiO_2), szafiru (Al_2O_3), szkła akrylowego (poli(metakrylan metylu)) i węgla szklistego (C). Zalety i wady nośników wykonanych z różnych materiałów przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Porównanie dysków pomiarowych wykonanych z różnych materiałów [Theisen i Niessner 1999; Bruker 2007]

Rodzaj materiału	Zaleta	Wada
kwarc	wysoka czystość wysoka twardość (7 w skali Mohsa) wysoka wytrzymałość	pojawienie się na widmie TXRF sygnału analitycznego krzemu brak chemicznej odporności na HF
szafir	inertność chemiczna wysoka twardość (9 w skali Mohsa)	pojawienie się na widmie TXRF sygnału analitycznego glinu
szkło akrylowe	niskie koszty zakupu brak konieczności mycia	jednorazowego użytku wysoki poziom tła brak chemicznej odporności na niektóre rozpuszczalniki organiczne i stężone kwasy nieorganiczne pojawienie się na widmie TXRF sygnału analitycznego siarki (częste zanieczyszczenie)
węgiel szklisty	brak sygnałów analitycznych na widmie TXRF	wysoki poziom tła

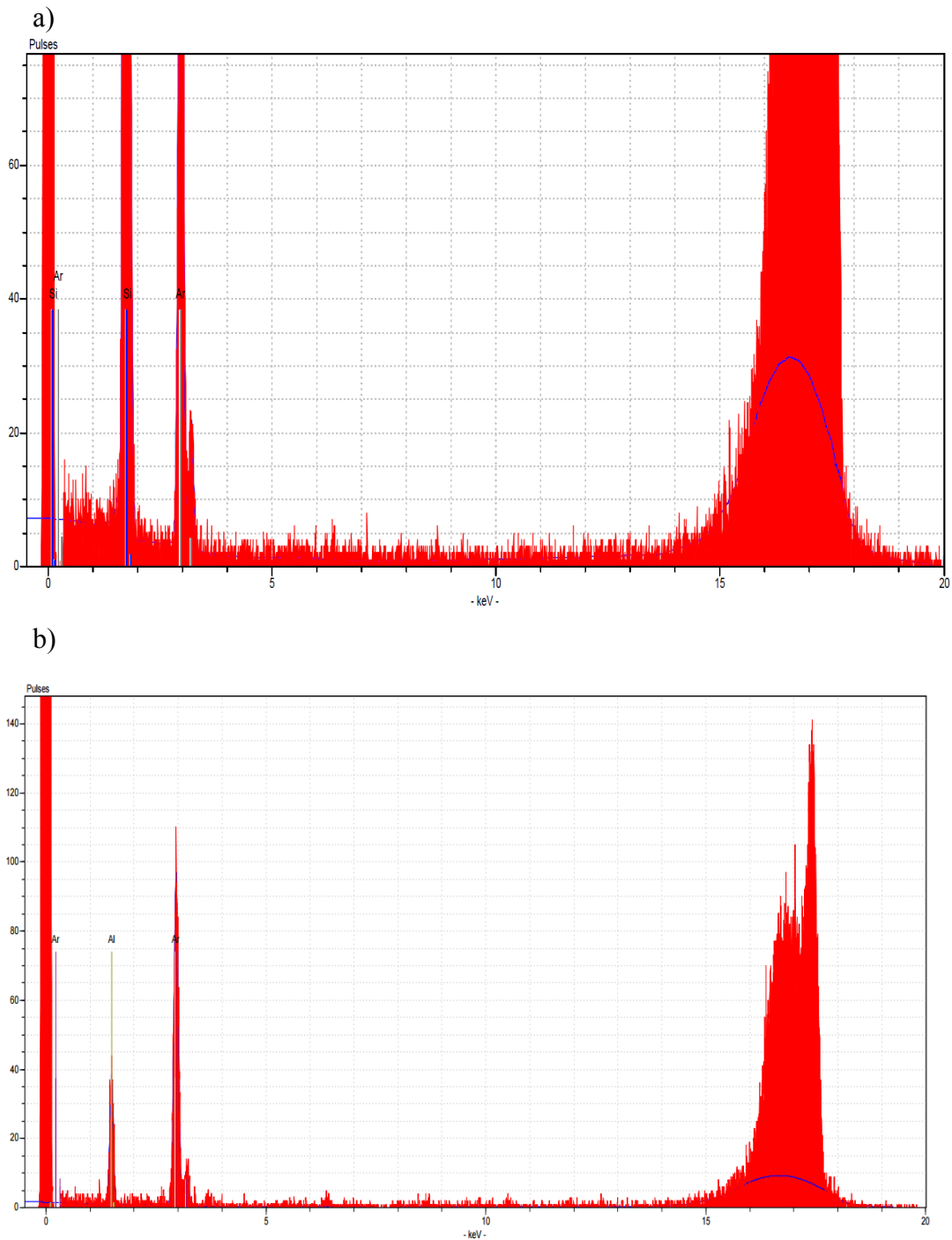
Wybór materiału dysków pomiarowych dokonywany jest ze względu na oznaczany składnik oraz poziom stężeń analitu w próbce. Najczęściej stosowanymi nośnikami próbek są dyski wykonane z kwarcu i szafiru ze względu na niską wartość sygnału tła na widmie TXRF (Rysunek 9) oraz relatywnie niskie koszty zakupu i ich eksploatacji [Bruker 2007].



Rysunek 9. Widmo TXRF dysków pomiarowych wykonanych z szkła akrylowego (czerwony), węgla szklanego (zielony), kwarcu (niebieski) i szafiru (pomarańczowy) (czas pomiaru 1 800 s) [Bruker 2007]

Przygotowując próbki do analiz z wykorzystaniem spektrometrii TXRF należy pamiętać, że muszą one wraz z nośnikiem spełniać założenia całkowitego wewnętrznego odbicia, które są następujące: warstwa próbki musi być płaska i mieć $\leq 50 \mu\text{m}$, a wielkość cząstek próbki musi wynosić $\leq 20 \mu\text{m}$. Ponadto z uwagi na fakt, że przed umieszczeniem w komorze pomiarowej odparowuje się matrycę próbki, analiza lotnych analitów wymaga specjalnej procedury przygotowania próbek do analizy [Bruker 2007].

Na widmie TXRF widoczne są nie tylko składniki analizowanej próbki, ale również materiał, z którego wykonano nośniki, widmo emisyjne lampy spektrometru oraz składniki powietrza obecnego w komorze pomiarowej. Z tego powodu niemożliwe jest oznaczanie krzemu korzystając z kwarcowych dysków pomiarowych (oraz próbek zawierających kwas fluorowodorowy) lub glinu przy użyciu szafirowych nośników próbek [Bruker 2007]. Na Rysunku 10 przedstawiono widmo TXRF czystego dysku pomiarowego wykonanego z kwarcu (a) i szafiru (b).

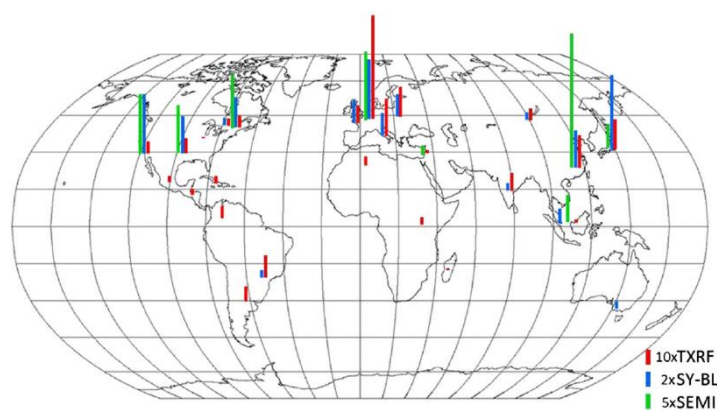


Rysunek 10. Widmo TXRF czystych dysków pomiarowych wykonanych z kwarcu (a) i szafiru (b) (czas pomiaru 100 s)

Na widmie TXRF (Rysunek 10) widoczne są linie emisyjne molibdenu, argonu, krzemu, których obecność na widmie jest spowodowana odpowiednio: emisją promieniowania przez katodę lampy spektrometru, obecnością argonu w powietrzu komory pomiarowej oraz obecnością krzemu albo glinu w materiale, z którego zbudowane są dyski pomiarowe (odpowiednio Rysunek 10a i Rysunek 10b). Podczas pomiarów próbek dochodzi nie tylko do

emisji promieniowania wtórnego przez składniki próbki, ale również do rozpraszania Rayleigha oraz Comptonowskiego, które jest usuwane przez oprogramowanie dostarczone przez producenta spektrometrów. W przypadku oznaczania lekkich pierwiastków zalecane jest prowadzenie analizy w próżni lub atmosferze azotu, aby ograniczyć absorpcję promieniowania pierwotnego i wtórnego przez składniki powietrza. W chwili przygotowywania niniejszej pracy doktorskiej nie są dostępne na rynku spektrometry TXRF wyposażone przez producentów w systemy umożliwiające oznaczanie lekkich pierwiastków [Misra i in. 2014].

Technika TXRF znalazła szerokie zastosowanie w analizie powierzchni w przemyśle elektronicznym, liniach badawczych w synchrotronach oraz analityce chemicznej. Rozmieszczenie aparatury wykorzystującej spektrometrię TXRF na świecie przedstawiono na Rysunku 11.



Rysunek 11. Rozmieszczenie urządzeń wykorzystujących spektrometrię TXRF na kuli ziemskiej według ich przeznaczenia (TXRF – instrumenty stosowane w analityce chemicznej; SY-BL – linie badawcze synchrotronu; SEMI – kontrola jakości w przemyśle półprzewodników) [Klockenkaemper i von Bohlen 2014]

„Spis powszechny” dotyczący sposobów zastosowania spektrometrii TXRF przeprowadzony w 2013 roku ujawnił, że na świecie jest 478 urządzeń wykorzystujących technikę TXRF. Przy czym 59,2% wszystkich urządzeń jest wykorzystywana w analityce chemicznej, 29,3% jako aparatura do kontroli jakości w przemyśle półprzewodników i 11,5% jest składnikiem linii badawczych synchrotronów [Klockenkaemper i von Bohlen 2014].

Analiza powyższych danych pozwala stwierdzić, że technika TXRF nie jest obecnie popularną i rutynowo stosowaną metodą analityczną. Zalety spektrometrii TXRF takie jak łatwość przygotowania próbek do analizy, krótki czas pomiaru, możliwość wielopierwiastkowej analizy pierwiastków podczas jednego pomiaru oraz niskie koszty eksploatacji sprzętu spotkały się z zainteresowaniem świata nauki. Obserwuje się wzrost ilości stosowanych spektrometrów i w konsekwencji jest coraz więcej doniesień o możliwych

zastosowaniach tej techniki analitycznej i nowych sposobach przygotowania próbek do analizy. W tej chwili zoptymalizowano i zwalidowano procedury analityczne oznaczania śladowych ilości pierwiastków wykorzystujące spektroskopię TXRF w badaniach próbek środowiskowych, żywności, biologicznych oraz w kontroli jakości wyrobów, konserwacji zabytków i kryminalistyce. Szczegółowe wyliczenie dostępnych zastosowań techniki TXRF przedstawiono w Tabeli 3.

Tabela 3. Zastosowanie spektrometrii TXRF w analityce chemicznej [Klockenkaemper 1997; De La Calle i in. 2013; Klockenkaemper i von Bohlen 2014]

Próbki środowiskowe:	
woda	woda rzeczna, morska, pitna, ścieki, rdzenie lodowe, opad mokry, solanka, wody porowe,
gleba	osad
aerozole i cząstki zawieszone	pyły wulkaniczne, kurz, pyły aerozole różnego pochodzenia, PM 10, PM 2,5
skały i rudy	kwarc, rudy krzemu i manganu, apatyty, kryształy minerałów
organizmy roślinne	tkanki alg, traw, roślin, mchów, grzybów, porostów, roślin wyższych (korzenie, igły, łodygi, pyłki, liście, orzechy)
organizmy zwierzęce	tkanki ryb, krabów, zooplanktonu, mięczaków (małże)
inne	osad ściekowy, odciek ze składowisk odpadów
Próbki medyczne:	
płyny ustrojowe	krw, osocze, mocz, wody płodowe, ślina, płyn mózgowo-rdzeniowy
inne	tkanki nerki, kości, wątroby, paznokci, jelita grubego, żołądka, płuc, osad nazębny
Konserwacja zabytków:	
barwniki nieorganiczne	obrazy olejne, werniks, malowidła ściennie, ceramika, rzeźba
włókna	wełna, wiskoza
Kryminalistyka:	
dowody	włosy, cząstki szkła, odciski palców, ślady postrzałowe
Archeologia:	
artefakty	przedmioty wykonane z brązu, ceramika, biżuteria, manuskrypty, maski królów egipskich
Przemysł:	
przemysł spożywczy	miód, liście herbaty, ziarna kawy, płatki zbożowe, mąka, warzywa, oleje roślinne, soki owocowe, wino, mleko, napoje gazowane
górnictwo	węgiel, torf, rudy metali
przemysł petrochemiczny	ropa naftowa i produkty jej destylacji (benzyna, nafta, olej napędowy, mazut), łupki bitumiczne
metalurgia	stopy (stal), żelazo, aluminium
przemysł chemiczny	odczynniki chemiczne woda, kwasy, zasady, sole, rozpuszczalniki, wysokiej czystości barwniki, farby olejne, tusze
farmacja	leki, suplementy diety
przemysł atomowy	zużyte paliwo nuklearne

Technika TXRF dedykowana do analizy powierzchni znalazła rutynowe zastosowanie w przemyśle półprzewodników. Kontroli jakości podlegają wafle krzemowe zbudowane z monokrystalicznego krzemu stosowane w różnego typu półprzewodnikach (np. w układach scalonych, ogniwach słonecznych). Powierzchnia wafli jest optycznie gładka dla promieniowania X i spełnia założenia spektrometrii TXRF, dlatego wykorzystuje się ją do wykrywania zanieczyszczeń (np. metali przejściowych) na poziomie stężeń 10^{10} atomów \cdot cm⁻² [Pahlke 2003].

Geneza, cel i zakres pracy

Genezą pracy doktorskiej było opracowanie procedury zagospodarowania produktów ubocznych produkcji kwasu fosforowego(V) i nawozów fosforowych oraz produkcji sody według metody Solvay'a poprzez wykorzystanie ich jako substratów do otrzymywania syntetycznego topnika fluorkowego. Skład i właściwości syntetycznego topnika fluorkowego powinny być zgodne z oczekiwaniami odbiorców tego produktu oraz normami dotyczącymi emisji zanieczyszczeń do środowiska oraz z normami zapewniającymi właściwą jakość wyrobów. Ponadto otrzymywanie syntetycznego topnika fluorkowego może zaspokoić rosnące globalne zapotrzebowanie przemysłu na fluorek wapnia pozyskiwany z fluorytu pochodzenia naturalnego. W ten sposób syntetyczne topniki fluorkowe będą mogły pełnić rolę substytutu tego surowca. Wdrożenie procedury otrzymywania syntetycznych topników może uniezależnić kraje nie posiadające dostępu do fluorytu (np. Polskę) od głównych eksporterów tego surowca. Ponadto wdrożenie może umożliwić zagospodarowanie produktów ubocznych produkcji przemysłu chemicznego, co pozwoli wykorzystać ich potencjał i włączyć je w cykl życia produktów.

Istotą niniejszej pracy doktorskiej jest zatem zaproponowanie sposobu ograniczenia zużycia surowców pierwotnych (w tym surowców nieodnawialnych) poprzez zagospodarowanie produktów ubocznych produkcji kwasu heksafluorokrzemowego i wapna posodowego pochodzących z procesów przemysłowych. Takie podejście umożliwi przekształcenie tego rodzaju produktów ubocznych w produkt o mniejszej szkodliwości dla środowiska. Zagospodarowanie nadwyżek produktów ubocznych zmniejszy ryzyko wytwarzania i składowania odpadów w sytuacji, gdy nadwyżki tych produktów ubocznych nie znajdują odbiorcy.

Podczas prac nad otrzymywaniem syntetycznych topników fluorkowych, okazało się, że brak jest prostej i szybkiej procedury analitycznej oznaczania fluoru w formie trudno rozpuszczalnej w wodzie soli – fluorku wapnia. Stąd podjęto badania nad opracowaniem nowej instrumentalnej procedury analitycznej oraz jej optymalizacją i walidacją. Nowa procedura ma umożliwić rutynowe, szybkie i wiarygodne oznaczanie zawartości fluoru w postaci fluorku wapnia.

Główne hipotezy badawcze niniejszej pracy doktorskiej to:

1. Czy możliwe jest otrzymywanie topnika fluorkowego z surowców przemysłowych mających często charakter odpadowy, tj. kwasu heksafluorokrzemowego (produkt

uboczny procesów przemysłu fosforowego) oraz źródła wapnia – technicznego węglanu wapnia przeznaczonego do stosowania w przemyśle chemicznym albo wapna posodowego (produkt uboczny w procesie produkcji węglanu sodu metodą Solvay'a)?

2. Czy możliwym jest opracowanie prostej, szybkiej i wiarygodnej procedury analitycznej oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia w topnikach fluorkowych z wykorzystaniem spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej całkowitego odbicia?

Głównym celem pracy doktorskiej zatem jest opracowanie procedury otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych i optymalizacja oraz walidacja procedury analitycznej oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia w topnikach fluorkowych.

Realizowane zadania badawcze obejmowały:

- zdefiniowanie czynników wpływających na oznaczanie fluoru w postaci fluorku wapnia za pomocą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej całkowitego odbicia,
- optymalizacja i walidacja procedury analitycznej oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia oraz oszacowanie niepewności uzyskanych wyników pomiarów analitycznych,
- opracowanie procedury analitycznej oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia za pomocą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej całkowitego odbicia,
- określenie składu potencjalnych surowców do otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych,
- zdefiniowanie czynników wpływających na przebieg reakcji otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych,
- określenie składu uzyskanych topników w wyniku reakcji na skalę wielkolaboratoryjną,
- opracowanie procedury otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych,
- ocenę możliwości wdrożenia technologii otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych.

W pracy przedstawiono także możliwości praktycznego zastosowania zaproponowanej procedury otrzymywania topników fluorkowych z surowców stanowiących produkty uboczne procesów przemysłowych oraz procedury analitycznej oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia w uzyskanym topniku.

Część doświadczalna

7. Materiały i metody

7.1. Odczynniki, wzorce, certyfikowany materiał odniesienia, naczynia laboratoryjne i aparatura

W badaniach stosowano odczynniki chemiczne o czystości (cz. d. a.), bez dodatkowego oczyszczania, a w przypadku braku ich dostępności stosowano odczynniki czyste (cz.). Podczas badań korzystano z wody destylowanej uzyskanej za pomocą demineralizatora wody – model HLP 10UV firmy Hydrolab oraz wody do HPLC (Chemsolve[®]), podczas optymalizacji i walidacji procedury analitycznej.

W celu oznaczenia stężenia jonów F⁻ stosowano wzorzec zewnętrzny o stężeniu 10⁻¹ mol F⁻ · dm⁻³, który został przygotowany za pomocą rozpuszczenia 0,5810 g KF (cz. d. a.) (POCH Gliwice) w wodzie destylowanej w kolbie miarowej o pojemności 0,1 dm³.

Podczas oznaczeń wykonywanych za pomocą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej całkowitego odbicia korzystano z wzorców wewnętrznych galu (ICP standard, 1 g Ga · ml⁻¹, matryca: 2 – 3% HNO₃, Merck Millipore), itru (ICP standard, 1 g Y · ml⁻¹, matryca: 2 – 3% HNO₃, Merck Millipore) oraz wapnia (ICP standard, 1 g Ca · ml⁻¹, matryca: 2 – 3% HNO₃, Merck Millipore).

Do walidacji procedury analitycznej wykorzystano materiał odniesienia z certyfikowaną zawartością składników (CRM), którym był fluoryt nr GBW 07253 (Fluorspar) firmy Brammer Standard Company, Inc.

Podczas wykonywania prac badawczych korzystano z naczyń laboratoryjnych wykonanych z polipropylenu z uwagi na obecność fluorków w badanych próbkach. Próbki były mielone w moździerzu agatowym.

W laboratorium korzystano z następującego sprzętu:

- waga analityczna RADWAG; model WPS 510/C/1 o dokładności 0,1 mg,
- waga analityczna Ohaus Adventurer Pro AV264CM o dokładności 0,1 mg,
- waga laboratoryjna RADWAG o dokładności 0,01 g,
- wagosuszarka model MAC 210 firmy Radwag o dokładności 0,01 g
- suszarka laboratoryjna SU-P-2,
- piec laboratoryjny Neoterm NT 1313 KPX3,
- płyta grzewcza CERAN,

- mieszadło magnetyczne z płytą grzejną WIGO, model: MS 11H,
- mieszadło rotacyjne model BRoT-10s Biomix,
- łąźnia sonikacyjna (POLSONIC Sonic 3),
- wytrząsarka laboratoryjna (Hidolph Reax Control),
- mieszadło mechaniczne R 50 D,
- mikroskop optyczny OPTEK BINO ADVANCED (znajdujący się w Laboratorium Analiz Instrumentalnych WASTE-LAB – dział Poznańskiego Parku Naukowo-Technologicznego Fundacji Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (WASTE-LAB)),
- dyfraktometr rentgenowski model AXS D8 Advanced, Bruker wyposażony w monochromator Johanssona, lampę $\lambda\text{Cu K}\alpha 1 = 1,5406\text{\AA}$ oraz detektor paskowy LynxEye (znajdujący się w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (ŚLUACH)),
- spektrometr rentgenowski TXRF model S2 PICOFOX Bruker wyposażony w lampę Mo, 50 kV (znajdujący się w WASTE-LAB),
- spektrometr emisyjny Varian ICP-OES VISTA-MPX (znajdujący się w ŚLUACH),
- mineralizator mikrofalowy CEM Corporation USA Mars 5 (znajdujący się w ŚLUACH),
- jonoselektywna elektroda fluorkowa Marat, typ: 09 – 37,
- chlorkowa elektroda odniesienia Marat, typ RAE 111,
- pH-metr firmy Elemtron CX-701,
- ręczny homogenizator ultradźwiękowy SONOPULS HD 3100 (znajdujący się w WASTE-LAB).

7.2. Surowce przemysłowe do otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych

7.2.1. Charakterystyka surowców do otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych

7.2.1.1. Właściwości i pochodzenie kwasu heksafluorokrzemowego powstającego jako produkt uboczny procesów przemysłu fosforowego

Kwas heksafluorokrzemowy należy do mocnych i jednocześnie nietrwałych kwasów, ponieważ w temperaturze pokojowej ulega rozkładowi zgodnie z reakcją (10). Z tego powodu nie jest zalecane przechowywanie tego związku chemicznego w naczyniach wykonanych ze szkła.

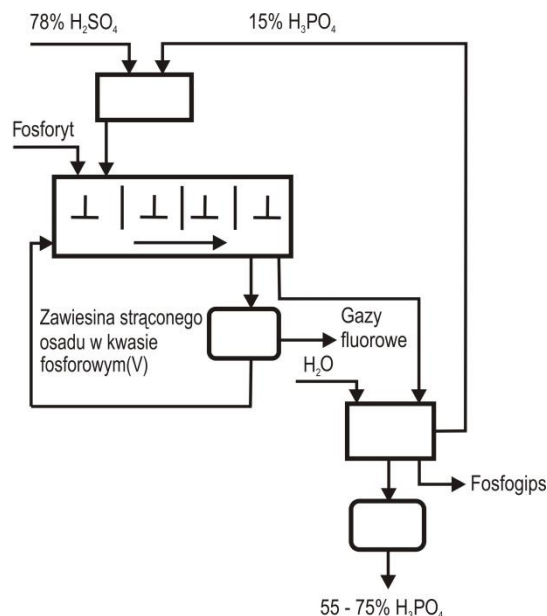


W przemyśle fosforowym kwas heksafluorokrzemowy stanowi produkt uboczny produkcji kwasu fosforowego(V) według metody ekstrakcyjnej (mokrej) oraz nawozów

fosforowych (superfosfatu prostego i potrójnego). Produkcja kwasu fosforowego(V) zgodnie z metodą ekstrakcyjną polega na reakcji kwasu siarkowego(VI) z surowcami fosforanowymi (apatytem i fosforytem) według reakcji (11) [Żebrowska 2013].



Etapy procesu technologicznego otrzymywania H_3PO_4 metodą moką zostały przedstawione na Rysunku 12.



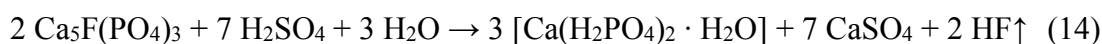
Rysunek 12. Schemat otrzymywania kwasu fosforowego(V) metodą ekstrakcyjną [Żebrowska 2013]

Powstający w reakcji (11) kwas fluorowodorowy wchodzi w reakcję z krzemionką zawartą w surowcach fosforanowych zgodnie z poniższymi reakcjami (12) i (13).



Produkcja superfosfatu prostego i potrójnego również stanowi źródło kwasu heksafluorokrzemowego jako produktu ubocznego. Podstawową różnicą między superfosfatem prostym i potrójnym jest zawartość P_2O_5 , która wynosi w tych nawozach odpowiednio ok. 20% i 50%.

Surowcem do produkcji superfosfatu prostego są zmielone apatyty i fosforyty, które podlegają działaniu kwasu siarkowego(VI). Sumaryczną reakcję tworzenia superfosfatu prostego można przedstawić jako reakcję (14) [Schmidt-Szadłowski i in. 2012].



Natomiast produkcja superfosfatu potrójnego wykorzystuje kwas fosforowy(V) oraz zmielone surowce fosforanowe według równania reakcji (15).



Otrzymany kwas fluorowodorowy stosowany jest do produkcji heksafluorokrzemianu sodu, kriolitu, kwasu fluorowodorowego lub fluorku wapnia [Schmidt-Szadłowski i in. 2012]. W przypadku sprzedaży kwasu heksafluorokrzemowego powstałego jako produkt uboczny produkcji H_3PO_4 metodą ekstrakcyjną, konieczne jest kosztochłonne zateżenie kwasu, aby znaleźć odbiorców na ten produkt.

7.2.1.2. Pochodzenie, właściwości i zastosowanie węgla wapnia

Węgiel wapnia pozyskuje się z minerałów i skał osadowych lub w wyniku procesów syntezy chemicznej. Syntetyczny węgiel wapnia (kreda strącana) otrzymuje się w wyniku jego strącania i charakteryzuje się on wysokim stopniem rozdrobienia. Naturalne surowce wapiennicze i ich skład chemiczny przedstawiono w Tabeli 4.

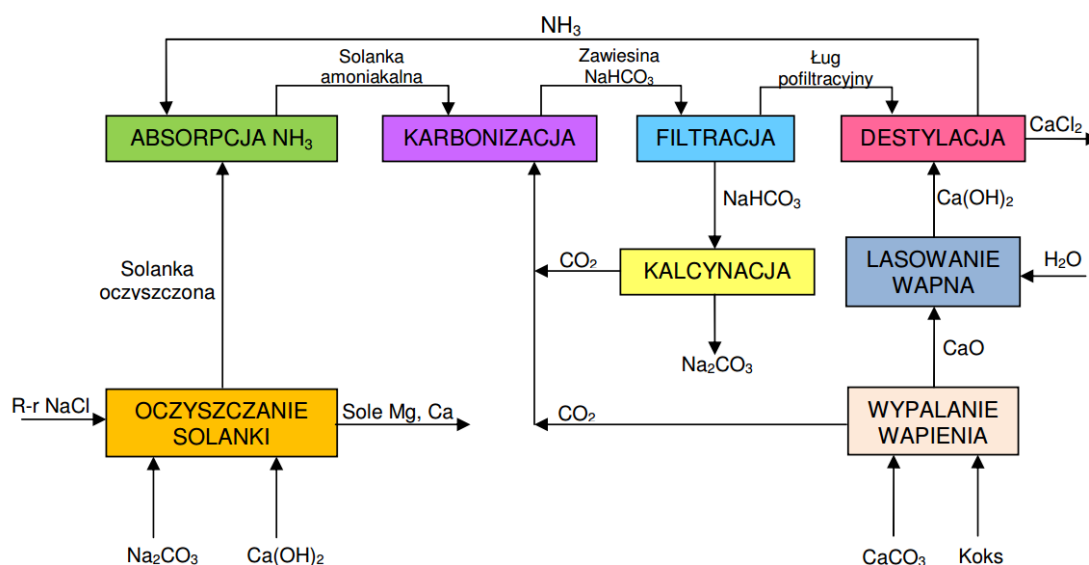
Tabela 4. Skład chemiczny (%) surowców wapienniczych [Pińkowska 2013]

Rodzaj surowca	Skład chemiczny (%)		
	CaCO ₃	MgCO ₃	Pozostałe składniki
Aragonit, kalcyt, kreda, szpat islandzki	100	udział śladowy	udział śladowy
Czysta kreda, czysty wapień, wapień marmurowy	90 – 100	0 – 10	0 – 5
Wapień wysokoprocentowy	95 – 100	0 – 5	5 – 10
Wapień marglowy	70 – 90	0 – 10	10 – 30
Dolomit	50 – 60	40 – 50	0 – 10

Powszechnie wykorzystuje się wapień, dolomit i kredę jako surowce do pozyskiwania węgla wapnia. Minerale te po wydobyciu poddawane są kruszeniu i segregacji, a produktem tych procesów jest kamień wapienny o średnicy ziaren do 1 000 mm. Dalsze mielenie kamienia wapiennego prowadzi do uzyskania kruszywa ($31 < \varnothing < 63$ mm) i mączki wapiennej ($\varnothing > 0,1$ mm). Kamień wapienny, kruszywo i mączka wapienna stanowią produkty wapiennicze niepalone. W zależności od rodzaju rozdrobienia, produkty niepalone znajdują zastosowanie w budownictwie, rolnictwie, ochronie środowiska, hutnictwie, papiernictwie oraz przemyśle chemicznym i spożywczym. W wyniku wypalania kamienia wapiennego uzyskuje się produkty palone: wapno palone i wapno gaszone mające szerokie zastosowanie w budownictwie, rolnictwie, ochronie środowiska i przemyśle chemicznym, ceramicznym, spożywczym oraz papierniczym [Pińkowska 2013].

7.2.1.3. Pochodzenie, właściwości i zastosowania wapna posodowego

Wapno posodowe jest to mieszanina powstająca jako produkt uboczny w procesie produkcji węglanu sodu (sody) metodą Solvay'a, którego uproszczony schemat przedstawiono na Rysunku 13. Wapno posodowe powstaje na skutek oddzielenia fazy stałej obecnej w płynie podestylacyjnym. Skład fazy stałej i ciekłej zależy od składu surowców i wydajności procesu. Fazę ciekłą powstałą po odmyciu stanowi 10% roztwór chlorku wapnia i 4% roztwór chlorku sodu. Natomiast faza stała zawiera głównie strącony węglan wapnia, wodorotlenek wapnia i magnezu, siarczan wapnia, węglan magnezu, krzemionkę, związki siarki oraz glinu i nieodmyty chlorek wapnia oraz sodu [Folek i in. 2012; Schmidt-Szałowski i in. 2013].



Rysunek 13. Uproszczony schemat produkcji sody metodą Solvay'a [Schmidt-Szałowski i in. 2013]

W Polsce rozpoczęto produkcję sody metodą Solvay'a w 1879 roku na Kujawach. Jej lokalizacja została wybrana ze względu na bliskie sąsiedztwo złóż podstawowych surowców do produkcji, tj. złóż soli kamiennej i wapieni. Produkcja jest nadal prowadzona w Inowrocławiu i Janikowie w zakładach należących do spółki CIECH Soda Polska S.A. Roczna produkcja sody szacowana jest na 1,2 mln ton sody rocznie, co pozycjonuje Polskę jako drugiego w Europie producenta sody. Z produkcji 1 tony sody powstaje 8,5 – 10,7 m³ (w zależności od wydajności produkcji) ciekłego produktu ubocznego i 0,09 – 0,24 m³ stałego produktu ubocznego [Folek i in. 2012; Schmidt-Szałowski i in. 2013]. Oznacza to, że rocznie powstaje 8,5 – 12,8 mln m³ produktów ubocznych w postaci ciekłej i 90 – 288 tysięcy m³ w postaci stałej.

Stosowane są dwa podstawowe sposoby postępowania z ciekłymi i stałymi produktami ubocznymi procesu produkcji sody według metody Solvay'a. W zależności od lokalizacji zakładu i źródeł surowców. Stosowane jest całkowite rozcieńczanie w akwenach o dużej objętości masy wodnej (np. rzeki o dużym przepływie lub morze) lub wprowadzanie do stawów osadowych (po ich przemyciu i oddzieleniu fazy stałej), w celu odwodnienia, zagęszczenia i magazynowania [Folek i in. 2012].

Istnieje kilka metod zagospodarowania stałych produktów ubocznych produkcji sody. Wapno posodowe wykorzystywane jest głównie do celów rolniczych, pod warunkiem spełnienia wymagań określonych Rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 8 września 2010 r. w sprawie sposobu pakowania nawozów mineralnych, umieszczania informacji o składnikach nawozowych na tych opakowaniach, sposobu badania nawozów mineralnych oraz typów wapna nawozowego (Dz.U. 2010 nr 183 poz. 1229) i Rozporządzeniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz.U. 2008 nr 119 poz. 765). W szczególności rozporządzenia określają minimalną zawartość CaO, maksymalne uwodnienie oraz stężenie chlorków, kadmu i ołowiu. Jednak rolnicze wykorzystanie wapna posodowego nie pokrywa całej podaży, powodując problemy z zagospodarowaniem całej ilości wytwarzanego wapna poza okresem nawożenia gleb. Nadmiar wapna posodowego magazynowany jest w stawach osadowych.

Pozostałe znane sposoby zagospodarowania wapna posodowego to wykorzystanie go w [Folek i in. 2012]:

- budownictwie, w tym budownictwie drogowym (wypełniacz w materiałach budowlanych),
- przemyśle cementowym (spoiwo cementowe),
- ochronie środowiska (odczynnik strącający, np. jony fosforanowe w oczyszczalniach ścieków).

Szeroko opisywane w literaturze odpady wapna posodowego, powstające na skutek produkcji sody, stanowią stałe produkty uboczne produkcji, które ze względu na swój skład chemiczny nie mogą zostać zagospodarowane np. wapno posodowe składowane w stawach osadowych (tzw. białe morza). Z uwagi na bardzo dużą powierzchnię zajmowaną przez stawy osadowe i ryzyka uwolnienia znacznej ilości składników uciążliwych dla środowiska, tego rodzaju obszary są poddawane rekultywacji. Zrekultywowane stawy osadowe znajdują się na przykład terenach nieczynnych Krakowskich Zakładach Sodowych Solvay'a i funkcjonujących Zakładów Produkcyjnych Janikosoda w Janikowie [Siuta 2007; Folek i in. 2012].

Ze względu na zgromadzenie znacznych ilości produktów ubocznych i odpadów powstałych w wyniku produkcji sody metodą Solvay'a, intensywnie poszukiwane są nowe sposoby zagospodarowania wapna posodowego, szczególnie dla stałych produktów ubocznych, nie spełniających wymogów określonych w aktach normatywnych i występujących w niejednorodnym i zmiennym składzie.

7.2.2. Charakterystyka użytych surowców do otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych

Prowadząc reakcje otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych wykorzystywano następujące surowce przemysłowe:

- 1) kwas heksafluorokrzemowy powstający jako produkt uboczny procesów przemysłu fosforowego, wytworzony w zakładach Luvena S.A. w Luboniu k/Poznania (zwany dalej kwasem heksafluorokrzemowym L),
- 2) techniczny węglan wapnia (kamień wapienny) mielony i oferowany do sprzedaży przez zakłady Luvena S.A. w Luboniu k/Poznania, przeznaczony do stosowania w przemyśle chemicznym (zwany dalej węglanem wapnia L),
- 3) wapno posodowe pobrane z klarowników będące produktem ubocznym w procesie produkcji węgla sodu metodą Solvay'a, pochodzące z zakładów CIECH Soda Polska S.A. w Janikowie (zwane dalej wapnem posodowym).

7.3. Charakterystyka syntetycznych topników fluorkowych otrzymanych w skali wielkolaboratoryjnej

Topniki fluorkowe otrzymane w wyniku reakcji prowadzonych w skali wielkolaboratoryjnej zostały oznaczone symbolem U15 i U16. Sposób otrzymania tych produktów został opisany w podrozdziale 9.2. Dokładne omówienie składu uzyskanych topników znajduje się w podrozdziale 9.8.

7.4. Metodyka pomiarów właściwości fizyko-chemicznych próbek

7.4.1. Wilgotność

Oznaczenie wilgotności próbek przeprowadzono poprzez wyznaczenie różnicy między masą próbek przed i po ich wysuszeniu do stałej masy w temperaturze 105°C. Uzyskany suchy materiał przechowywano w polietylenowych workach strunowych w ciemności. Wilgotność wyznaczono korzystając ze wzoru (4) [Myślińska 2001].

$$W = \frac{M_w - M_s}{M_s - M_p} \cdot 100\% \quad (4)$$

gdzie:

W – wilgotność (%),

M_w – masa próbki przed wysuszeniem do stałej masy w temperaturze 105°C (g),

M_s – masa próbki po wysuszeniu do stałej masy w temperaturze 105°C (g) umieszczonej na szalce Petriego albo innym użytym naczyniu,

M_p – masa szalki Petriego albo innego użytego naczynia (g).

7.4.2. Uziarnienie

Analizę uziarnienia próbek przeprowadzono z wykorzystaniem mikroskopu optycznego wyposażonego w podłączoną do komputera kamerę cyfrową MotiCam 2000 o wysokiej rozdzielczości (2.0 megapiksela). Podczas wykonywania pomiarów mikroskopowych stosowano głównie obiektyw z powiększeniem 10-krotnym i rzadziej 40-krotnym. Podczas badań zdjęcia były wykonywane w rozmiarze 800 x 600 pikseli i analizowane wykorzystaniem oprogramowania Axio Vision LE.

Próbki przed pomiarami zostały wysuszone do stałej masy. W mikropróbówkach typu Eppendorf umieszczono $0,5 \pm 0,1$ g homogenicznych i reprezentatywnych próbek. Do mikropróbówek dodawano $1,5 \text{ cm}^3$ wody destylowanej i mieszano ich zawartość z użyciem wytrząsarki laboratoryjnej. Następnie pobrano $0,02 \text{ cm}^3$ zawiesiny i umieszczono na szkiełkach podstawowych o wymiarach 26 x 76 mm i grubości 1 mm, które przykryto szkiełkami nakrywkowymi o wymiarach 24 x 36 mm.

Przed właściwymi pomiarami uziarnienia, kalibrowano skalę mikroskopu za pomocą szkiełka kalibracyjnego oraz płytki przedmiotowej o dokładności 0,01 mm w postaci 1 mm odcinka podzielonego na 100 (PZO Warszawa – PP-1/100). Po zweryfikowaniu poprawności kalibracji wykonywano zdjęcia mikroskopowe preparatów i wykonano ich analizę za pomocą dedykowanego oprogramowania komputerowego. Dla każdej próbki wykonano zdjęcia

minimum dziesięciu losowo wybranych pól widzenia, na których potem mierzono wielkość cząstek widocznych na zdjęciach mikroskopowych.

7.4.3. Analiza jakościowa próbek za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej

Analiza próbek za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD – ang. *X-ray diffraction*) była przeprowadzana w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Próbki przed analizą zostały wysuszone do stałej masy i utarte w moździerz agatowym. Pomiar próbek był dokonywany przy kącie $6 - 60^\circ 2\theta$ (krok $0,05^\circ 2\theta$, 1 s na krok). Otrzymane refleksy i ich intensywność na dyfraktogramach zostały porównane z refleksami i ich intensywnością dyfraktogramów substancji wzorcowych znajdujących się w bazie Crystallography Open Database. Analizę i porównanie dyfraktogramów prowadzono za pomocą oprogramowania Match! 3.0.

7.4.4. Analiza jakościowa jonów fluorkowych w próbkach za pomocą reakcji charakterystycznej

Metoda analizy jakościowej jonów fluorkowych opiera się na procesie trawienia szła, zachodzącego zgodnie z reakcją (12). Procedura została przeprowadzona zgodnie wytycznymi Minczewskiego i Marczenki [2004]. Zaobserwowanie zmatowienia szklanej płytki (np. szkiełko podstawowe) potwierdzało obecność jonów F^- w badanej próbce.

7.4.5. Analiza ilościowa stężenia jonów fluorkowych w próbkach za pomocą jonoselektywnej elektrody fluorkowej

Przed analizą przygotowano roztwór wzorcowy o stężeniu $10^{-1} \text{ mol } F^- \cdot \text{ dm}^{-3}$, a wzorce o niższych stężeniach jonów F^- (tj. $10^{-2} - 10^{-6} \text{ mol } F^- \cdot \text{ dm}^{-3}$) zostały przygotowane metodą rozcieńczeń seryjnych. Przygotowanie próbek do analizy i roztworów wzorcowych do przygotowania krzywej wzorcowej prowadzono w identyczny sposób. Pobierano 25 cm^3 próbki lub roztworu wzorcowego do polipropylenowej zlewki, następnie do każdej zlewki dodano 25 cm^3 buforu siły jonowej TISAB. Bufor siły jonowej przygotowano w zlewce o objętości 1 dm^3 poprzez dodanie ok. 500 cm^3 wody destylowanej i rozpuszczenie $4,6 \text{ g}$ octanu amonu, $58,0 \text{ g}$ chlorku sodu oraz $174,0 \text{ g}$ cytrynianu sodu. Do tak przygotowanej mieszaniny dodano

kwas octowy lodowaty w celu doprowadzenia pH roztworu do wartości 6 i uzupełniono zlewkę do objętości 1 dm³ cały czas mieszając.

Przed pomiarami potencjometrycznymi elektrody kondycjonowano przez 24 godziny w odpowiednich roztworach wzorcowych (elektroda odniesienia – przesycony roztwór KCl; elektroda fluorkowa – roztwór 1 mol F⁻ · dm⁻³).

W tak przygotowanych próbkach przeprowadzono pomiar siły elektromotorycznej ogniw pomiarowych w trzech powtórzeniach. Siłę elektromotoryczną odczytano po ustabilizowaniu się jej wartości z dokładnością ± 1 mV (czas ok. 60 – 90 s). Między pomiarami kolejnych próbek, elektrody zostały przemyte wodą destylowaną oraz osuszone. Na podstawie wartości siły elektromotorycznej wykreślono krzywą kalibracyjną w układzie współrzędnych SEM = f(p_{Cf}), gdzie p_{Cf} jest ujemnym logarytmem dziesiętnym z stężenia jonów fluorkowych. Współczynnik regresji dla krzywej wzorcowej SEM = f(p_{Cf}), wyniósł 0,99 (p < 0,05).

7.4.6. Analiza ilościowa próbek za pomocą spektrometru emisyjnego z wzbudzeniem plazmowym

Analiza próbek za pomocą atomowej spektrometrii emisyjnej z wzbudzeniem plazmowym była przeprowadzana w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Próbki przed analizą wysuszono do stałej masy i utarto w moździerzu agatowym. Z każdej próbki pobrano trzy niezależne odważki i mineralizowano je w piecu mikrofalowym. Po mineralizacji roztwory uzupełniano do znanej objętości. W tak przygotowanych roztworach oznaczano zawartość analitów w próbkach.

7.4.7. Analiza jakościowa i ilościowa próbek z pomocą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej całkowitego odbicia

Przed wykonaniem analizy próbek przy pomocy spektrometrii TXRF oraz walidowaniem procedury analitycznej, sprawdzono rozdzielczość spektralną używanego aparatu za pomocą zmierzenia szerokości piku mierzonej w połowie jego wysokości (tj. FWHM – ang. *full width at half maximum*) oraz czułość detektora aparatu względem niklu.

Zakres rozdzielczości spektralnej był sprawdzany podczas 60 sekundowego (*live time*⁶) pomiaru kwarcowego dysku z naniesionym wzorcem 1 µg manganu. Po wykonaniu pomiaru potwierdzono prawidłową lokalizację maksimum linii emisyjnej manganu (K_{α}) na widmie TXRF oraz wartość FWHW, która nie odbiegała o wartość większą niż 10% w stosunku do wartości ustawień fabrycznych urządzenia.

Czułość detektora spektrometru TXRF została wyznaczona przy użyciu kwarcowego dysku będącym wielopierwiastkowym wzorcem – Kraft 13 oraz oprogramowania Spectra 7.0 Bruker Nano GmbH. Wyznaczona czułość detektora (S – ang. *sensitivity*) dla poszczególnych pierwiastków mieściła się w zakresie zalecanym przez producenta sprzętu, tj. wartość fabryczna – $20\% < S < \text{wartość fabryczna} + 20\%$.

Przed wykonaniem pomiarów lampa spektrometru TXRF była rozgrzewana przez minimum 60 minut. Po ich upływie wykonywano korektę wzmocnienia przy pomocy oprogramowania dedykowanego do obsługi urządzenia i nośników próbek z naniesionym 1 ng Ni jako wzorzec.

Próbki przed analizą zostały utarte w moździerz agatowy tak, aby średnica ich cząstek była mniejsza niż 20 µm w celu spełnienia warunków całkowitego wewnętrznego odbicia promieniowania rentgenowskiego na powierzchni próbki. Kontrolę uziarnienia próbek wykonywano za pomocą mikroskopu optycznego wyposażonego w kamerę cyfrową.

Do próbek stożkowych typu Falcon odważono ok. 20,00 mg próbki, następnie dodawano 1,000 – 15,000 cm³ surfaktantu niejonowego o handlowej nazwie Triton X-100[®], wzorzec wewnętrzny o objętości uzależnionej od poziomu stężenia analitów w próbce oraz 2 – 10 µl roztworu 0,3 g · dm⁻³ alkoholu poliwinylowego (PVA). Próbki homogenizowano za pomocą wytrząsarki laboratoryjnej przez minimum 60 sekund, a po upływie tego czasu zmniejszono prędkość wytrząsania na prędkość minimalną i pobierano 10 µl próbki, które nanoszono na dysk pomiarowy. Przed wykonaniem oznaczenia, czystość nośników próbek była sprawdzana za pomocą spektrometru TXRF podczas 100 sekundowego pomiaru. Dekonwolucja linii spektralnych i analiza widm TXRF została przeprowadzona z wykorzystaniem programu Spectra 7.0 Bruker Nano GmbH. Szczegółowa procedura przygotowania próbek została opisana przez producenta spektrometru PICOFOX S2 w broszurze *S2 PICOFOX user manual* [2007].

⁶ Rzeczywisty czas rejestracji promieniowania emitowanego przez próbkę przez spektrometr TXRF.

7.4.8. Oznaczanie zawartości anionów chlorkowych w próbkach za pomocą argentometrii

Oznaczanie zawartości anionów chlorkowych było przeprowadzane za pomocą metody Mohra. Oznaczanie zawartości anionów chlorkowych znajdujących się w próbkach stałych nie zostało wykonywane bezpośrednio ze stałej próbki, tylko sporządzano z niej odciek, w którym znajdowały się jony wymyte z próbki. Odciek przygotowano zgodnie z normą PN-EN 12457-4:2006 *Charakteryzowanie odpadów – Wymywanie – Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów* [2006].

7.5. Ocena statystyczna wyników

Do oceny statystycznej uzyskanych wyników użyto oprogramowania Statistica 12.0 (Stat Soft® Polska) oraz Microsoft Office® Excel 2007®. Hipotezy statystyczne weryfikowano na poziomie istotności równym 5%. Charakter rozkładu danych ustalano za pomocą testu Shapiro-Wilka albo testu Kołmogorowa-Lillieforsa ($n > 50$), a ilość klas histogramu (k_h) przyjęto zgodnie z wzorem (5).

$$k_h = 1 + 3,3 \log(n) \quad (5)$$

gdzie,

k_h – ilość klas histogramu,

n – ilość pomiarów.

W przypadku pomiarów wielokrotnych, przeprowadzono test Q-Dixona w celu eliminacji błędów grubych na poziomie ufności równym 95%, a przedstawione wartości wyników pomiarów zostały podane jako wartość średniej arytmetycznej.

Estymatorami zastosowanymi do statystycznej oceny wyników były:

- średnia arytmetyczna (\bar{x}) (wzór (6)),
- odchylenie standardowe (SD – *standard deviation*) (wzór (7)),
- współczynnik zmienności (CV – ang. *coefficient of variation*) (wzór (8)).

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (6)$$

gdzie:

\bar{x} – średnia arytmetyczna,

x_i – wynik pomiaru i , gdzie $i \in N$,

n – ilość pomiarów.

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (7)$$

gdzie:

SD – odchylenie standardowe,

\bar{x} – średnia arytmetyczna,

x_i – wynik pomiaru i , gdzie $i \in N$,

n – ilość pomiarów.

$$CV = \frac{SD}{\bar{x}} 100\% \quad (8)$$

gdzie:

CV – współczynnik zmienności (%),

SD – odchylenie standardowe,

\bar{x} – średnia arytmetyczna.

W celu stwierdzenia występowania statystycznie istotnych różnic między danymi użyto, testu t-Studenta, F-Snedecora i U Manna-Whitney'a. Korelację między zmiennymi badano stosując korelację liniową Pearsona.

Wyniki i dyskusja

8. Oznaczanie fluoru w postaci fluorku wapnia w topnikach fluorkowych za pomocą spektroskopii TXRF

8.1. Założenia do opracowania procedury analitycznej oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia

Normatywną metodą oznaczania zawartości fluoru w postaci fluorku wapnia w topnikach fluorkowych jest Polska Norma PN-70 H-04132 [1970]. Norma ta jest powiązana z Polską Normą PN-61 H-111 [1961] definiującą skład topników fluorkowych wykorzystywanych w przemyśle. Skład topników według normy PN-61 H-111 [1961] znajduje się w Tabeli 1. Procedura analityczna oznaczania fluoru w postaci CaF_2 musi zatem być dedykowana do analizy próbek o zbliżonym składzie matrycy, jak został określony według normy PN-61 H-111 [1961].

Opracowana procedura analityczna powinna być szybką, prostą i wiarygodną metodą, która może być rutynowo stosowana w laboratoriach chemicznych. Stosowanie znanej metody normatywnej PN-70 H-04132 [1970] nie pozwala na uzyskanie szybkiej informacji o zawartości fluoru w postaci fluorku wapnia w próbkach. Procedura według normy PN-70 H-04132 [1970] obejmuje kilkanaście etapów przygotowania próbki do analizy, które zostały przedstawione poniżej. Na Rysunku 14 przedstawiono schematycznie procedurę według tej normy.

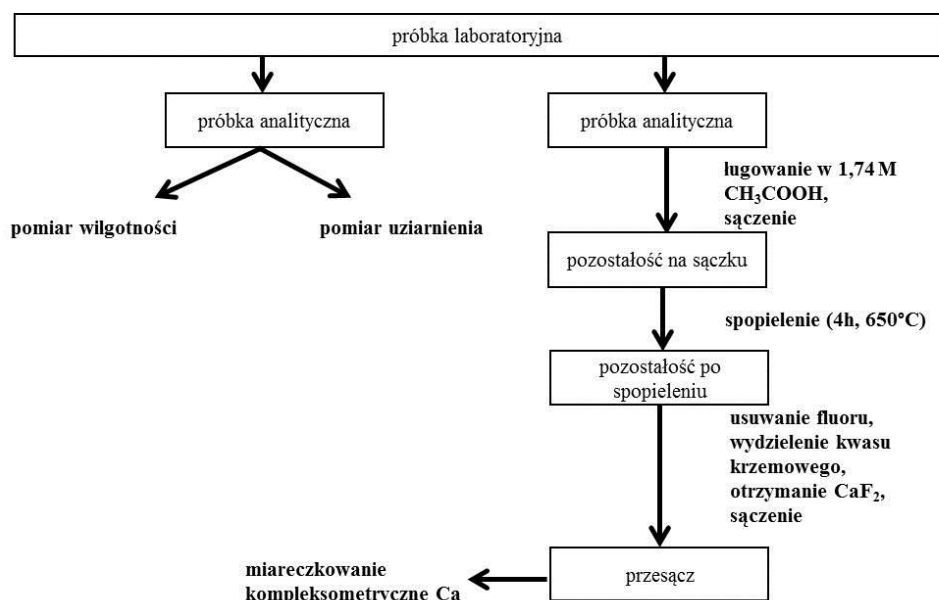
Etapy przygotowania próbki według normy PN-70 H-04132 [1970]:

1. 1,000 g próbki ługuje się w 30 cm^3 $1,74 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kwasu octowego przez 60 minut w celu rozpuszczenia wszystkich rozpuszczalnych w wodzie lub kwasie octowym związków wapnia.
2. Próbkę sączy się w rezultacie uzyskując przesącz i osad. Pozostałość na sączku (osad) wraz z sączkiem wypraża się w tyglu w temperaturze 650°C . Przesącz służy do oznaczania wapnia w postaci innych połączeń niż CaF_2 i może służyć do kontroli procesu ługowania próbki kwasem octowym.

3. Wyprażoną zawartość tygla przenosi się ilościowo do zlewki. Do zlewki dodaje się 15 cm³ mieszaniny kwasu borowego oraz chlorowodorowego (1,18 mol · dm⁻³ HCl nasycony H₃BO₃ w temperaturze 50°C) w celu usunięcia fluoru. Następnie odparowuje się próbkę do sucha. Ten etap jest wykonywany trzykrotnie.
4. Po ostudzeniu zawartości w zlewce, dodaje się 10 cm³ 1,18 mol · dm⁻³ HCl oraz 10 cm³ CH₃OH i znów odparowuje się próbkę do sucha w celu usunięcia nadmiaru kwasu borowego.
5. Następnie do zlewki dodaje się 5 cm³ 1,18 mol · dm⁻³ HCl i 80 cm³ gorącej wody destylowanej w celu usunięcia kwasu krzemowego.
6. Po upływie 10 minut zawartość zlewki sączy się uzyskując przesącz oraz sączek z osadem. Przesącz należy zachować do oznaczania zawartości wapnia za pomocą miareczkowania kompleksometrycznego wersenianem disodu.
7. Sączek wraz z osadem przemywa się trzykrotnie gorącym roztworem HCl o stężeniu 0,074 mol · dm⁻³ i trzykrotnie gorącą wodą destylowaną.
8. Tak przemyty sączek umieszcza się w tyglu i wypraża w temperaturze 1 000°C przez 60 minut.
9. Wyprażony osad jest zwilżany kilkoma kroplami kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 1,83 mol · dm⁻³ i odparowany do sucha. Następnie wypraża się osad do stałej masy w temperaturze 800°C.
10. Do wyprażonego osadu dodaje się 4 – 8 kropli kwasu siarkowego(VI) i 10 cm³ 40% kwasu fluorowodorowego i następnie odparowuje zawartość do sucha. Ten etap jest wykonywany trzykrotnie.
11. Pozostałość w tyglu wypraża się do stałej masy w temperaturze 800°C.
12. Wyprażoną pozostałość stapia się z niewielką ilością węglanu sodu potasu i rozpuszcza w wodzie z dodatkiem 1,18 mol · dm⁻³ HCl.
13. Uzyskany roztwór jest studzony i łączony z przesączem uzyskanym zgodnie z punktem 6 w kolbie miarowej o pojemności 250 cm³.
14. Kolbę miarową dopełnia do kreski wodą destylowaną i z tak uzyskanego roztworu przenosi się 25 cm³ do kolby stożkowej o pojemności 250 cm³.
15. Do kolby dodaje się 1,5 cm³ 99,5% roztworu trietyloaminy, 10 cm³ 5 mol · dm⁻³ roztworu wodorotlenku potasu, 2 cm³ 3% roztworu cyjanku potasu i ok. 0,01 g wskaźnika. Wskaźnik przygotowuje się przez zmieszanie 0,40 g flureksonu (kalceiny), 0,33 g tymoloflaleiny i 40,00 g KCl.

16. W przypadku, gdy zabarwienie roztworu nie jest ciemnozielone, dodaje się do roztworu wodorotlenek potasu.
17. Roztwór jest miareczkowany mianowanym roztworem wersenianu disodu do zmiany barwy na fioletową.
18. Na podstawie znanej objętości dodanego titrantu, znajomości masy analizowanej próbki i stosunku masy molowej między wapniem i fluorem w CaF_2 jest obliczana procentowa zawartość fluorku wapnia w próbce.

Oszacowano, że wykonanie analizy próbek za pomocą przedstawionej wyżej procedury zajmuje ok. 36 godzin. Uproszczony schemat procedury analitycznej oznaczania fluoru w próbkach stałych według Polskiej Normy PN-70 H-04132 [1970] przedstawiono na Rysunku 14.



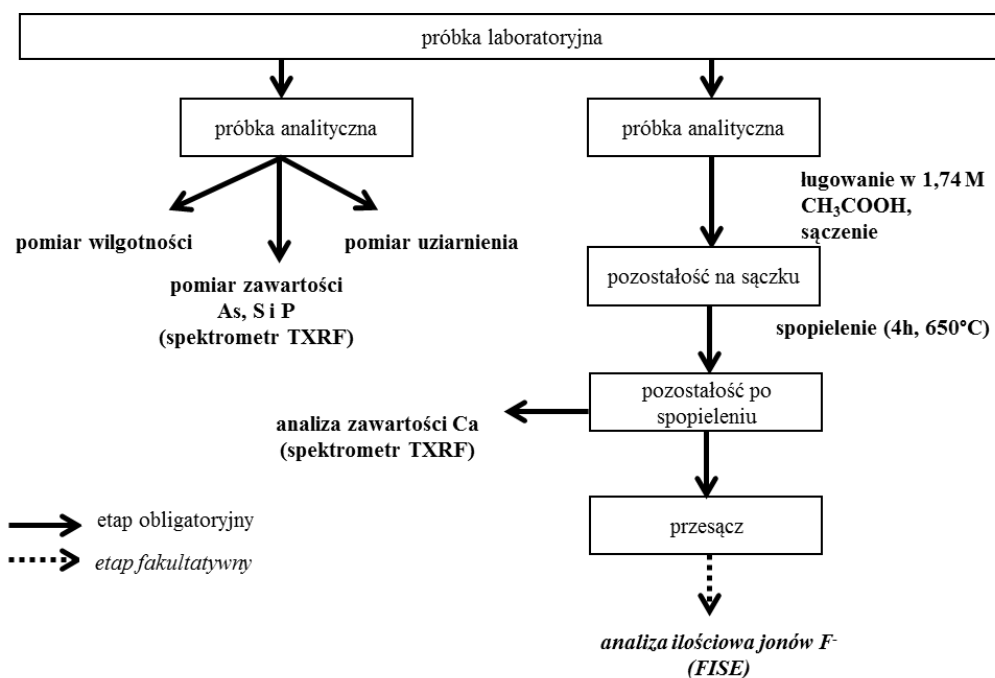
Rysunek 14. Uproszczony schemat procedury analitycznej oznaczania fluoru w próbkach stałych według Polskiej Normy PN-70 H-04132 [1970]

Omówiona powyżej procedura według normy PN-70 H-04132 [1970] jest czasochłonna i pracochłonna, przez co nie może być stosowana do rutynowych analiz podczas produkcji przemysłowej prowadzonej w sposób ciągły. Nowa procedura analityczna oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia ma być dedykowana do kontroli jakości podczas procesów otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych prowadzonych w warunkach produkcji ciągłej. W szczególności, nowa procedura analityczna ma znaleźć zastosowanie do kontroli jakości surowców, półproduktów i produktów końcowych oraz do standaryzacji zawartości CaF_2 uzyskanych w kolejnych partiach.

Zatem celem opracowania nowej procedury analitycznej oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia jest znaczne skrócenie czasu analizy. Z tego powodu zaproponowano modyfikację metody normatywnej PN-70 H-04132 [1970] w taki sposób, aby zastosować spektroskopię fluorescencji rentgenowskiej całkowitego odbicia jako metodę oznaczenia końcowego. Zastąpienie miareczkowania metodą instrumentalną wymaga usunięcia niektórych etapów oraz dodania nowych etapów procesu przygotowania próbek do analizy. Częścią wspólną procedury według normy PN-70 H-04132 [1970] oraz nowej procedury analitycznej oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia jest ługowanie próbki za pomocą kwasu octowego, sączenie uzyskanej mieszaniny oraz wyprażenie sączka wraz z osadem (pierwszy i drugi etap według procedury opisanej powyżej). W przypadku nowej procedury oznaczania fluoru, prowadzenie dalszych etapów procedury (tj. etapów 3 – 18) według normy PN-70 H-04132 [1970] nie jest konieczne, gdyż próbki przygotowane według pierwszego i drugiego etapu spełniają założenia spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej całkowitego odbicia. Aby zagwarantować spełnianie założeń spektrometrii TXRF, procedura według nowej metody musi zawierać dodatkowe etapy procesu przygotowania próbek do analizy, w szczególności:

- wprowadzenie wstępnej analizy jakościowej próbki z wykorzystaniem spektrometrii TXRF przed wykonaniem ilościowego oznaczania wapnia w celu oszacowania zawartości substancji przeszkadzających oraz wyboru stężenia i rodzaju wzorca wewnętrznego,
- wprowadzenie kontroli uziarnienia próbki przed jej analizą ilościową.

Na Rysunku 15 przedstawiono schematycznie nową procedurę analityczną oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia w próbkach stałych za pomocą spektrometrii TXRF. Oczekiwane parametry walidacyjne nowej procedury powinny być takie same lub lepsze niż określone przez normę PN-70 H-04132 [1970]. W procedurze według normy PN-70 H-04132 [1970] zdefiniowano tylko zakres tej procedury (wynosił on 20 – 100% CaF₂), co uniemożliwia porównanie innych parametrów walidacyjnych obu procedur analitycznych.



Rysunek 15. Uproszczony schemat nowej procedury analitycznej oznaczania fluoru w próbkach stałych

8.2. Czynniki wpływające na oznaczanie fluoru w postaci fluorku wapnia

8.2.1. Zdefiniowanie substancji przeszkadzających w oznaczeniu

Wśród substancji potencjalnie obecnych w analizowanych próbkach, które mogą stanowić substancje przeszkadzające w oznaczeniu można wymienić trudno rozpuszczalne w wodzie i kwasie octowym sole zawierające kationy wapnia (m.in. CaSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaCrO_4 , $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$, CaSO_3 , $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$). Wyżej wymienione sole mogą nie zostać wyługowane przez użytą ilość roztworu kwasu octowego w pierwszym etapie przygotowania próbki, co spowoduje uzyskanie zawyżonych wyników zawartości wapnia w próbkach i tym samym zawyżone wyniki zawartości fluorku wapnia w próbce.

Aby określić obecność substancji przeszkadzających w analizowanych próbkach, zaproponowano przeprowadzenie oznaczenia składu próbek przed ich właściwą analizą za pomocą spektrometrii TXRF.

Wyżej zdefiniowane substancje przeszkadzające można podzielić na trzy grupy ze względu na możliwość sprawdzenia ich obecności za pomocą spektrometrii TXRF. Pierwszą grupę stanowią związki chemiczne zawierające pierwiastki znajdujące się w zakresie

spektralnym spektrometrii TXRF. Należą do niej m. in. sole kwasów nieorganicznych CaSO_4 ($K_{\text{so}}^7 = 2,4 \cdot 10^{-5}$), CaSO_3 ($K_{\text{so}} = 1,3 \cdot 10^{-8}$), Ca_3PO_4 ($K_{\text{so}} = 2,1 \cdot 10^{-33}$), $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ ($K_{\text{so}} = 1,1 \cdot 10^{-18}$). Do drugiej grupy należą związki posiadające pierwiastki znajdujące się poza zakresem spektralnym spektrometrii TXRF, np. sole organicznych kwasów – CaC_2O_4 i $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Trzecią grupę stanowią związki zawierające pierwiastki możliwe do oznaczenia za pomocą spektrometrii TXRF, ale występujące równocześnie w matrycy analizowanych próbek, np. CaSiO_3 .

Z tego powodu zaproponowano przeprowadzenie oznaczenia ilościowego próbek przed właściwą analizą w celu wykrycia takich pierwiastków jak siarka, fosfor i arsen. Najwyższy poziom zawartości tych pierwiastków został obliczony na podstawie rozpuszczalności tych soli przy założeniu, że dany pierwiastek występuje wyłącznie w formie danej soli. Maksymalna zawartość siarki, fosforu i arsenu nie zakłócająca przebiegu analizy przedstawiono w Tabeli 5.

Tabela 5. Maksymalna zawartość CaSO_4 , CaSO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ oraz siarki, fosforu o arsenu w 1 g próbki. W tabeli podkreślono wartości maksymalnej zawartości wymienionych pierwiastków w 1 g analizowanej próbki (K_{so} – iloczyn rozpuszczalności stężeniowy)

Związek chemiczny	CaSO_4	CaSO_3	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$
Iloczyn rozpuszczalności stężeniowy (K_{so})	$2,40 \cdot 10^{-5}$	$1,30 \cdot 10^{-8}$	$2,10 \cdot 10^{-33}$	$1,10 \cdot 10^{-18}$
Rozpuszczalność ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	$4,90 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-7}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$
Masa molowa ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	136,1	120,1	310,2	398,1
Rozpuszczalność ($\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$)	$6,67 \cdot 10^{-1}$	$1,37 \cdot 10^{-2}$	$3,54 \cdot 10^{-5}$	$4,00 \cdot 10^{-2}$
Maksymalna zawartość związku obecna w próbce o masie 1 g nie zakłócająca przebiegu analizy (%) (m/m)	2,00	0,04	$1,06 \cdot 10^{-4}$	0,12
Maksymalna zawartość analizowanego pierwiastka (S, P, As) w próbce o masie 1 g nie zakłócająca przebiegu analizy (%) (m/m)	0,47	<u>0,01</u>	<u>$0,21 \cdot 10^{-4}$</u>	<u>0,05</u>

Z pośród pierwiastków zakłócających przebieg analizy, fosfor jest pierwiastkiem, którego maksymalna zawartość w próbce jest najmniejsza – nie może ona być większa niż $0,21 \cdot 10^{-4}\%$ (m/m). Siarka może być zawarta w postaci siarczanu(VI) wapnia lub siarczanu(IV) wapnia. Z uwagi na fakt, że rozpuszczalność CaSO_3 jest o rząd wielkości mniejsza niż CaSO_4 ,

⁷ Iloczyn rozpuszczalności stężeniowy.

za najwyższą dopuszczalną zawartość siarki w próbkach została przyjęta wartość wyznaczona na podstawie rozpuszczalności siarczanu(IV) wapnia i wynosiła ona 0,01% (m/m). Na najwyższym poziomie spośród zidentyfikowanych pierwiastków zakłócających przebieg analizy jest arsen, jego najwyższa zawartość w próbce nie może przekraczać 0,05% (m/m).

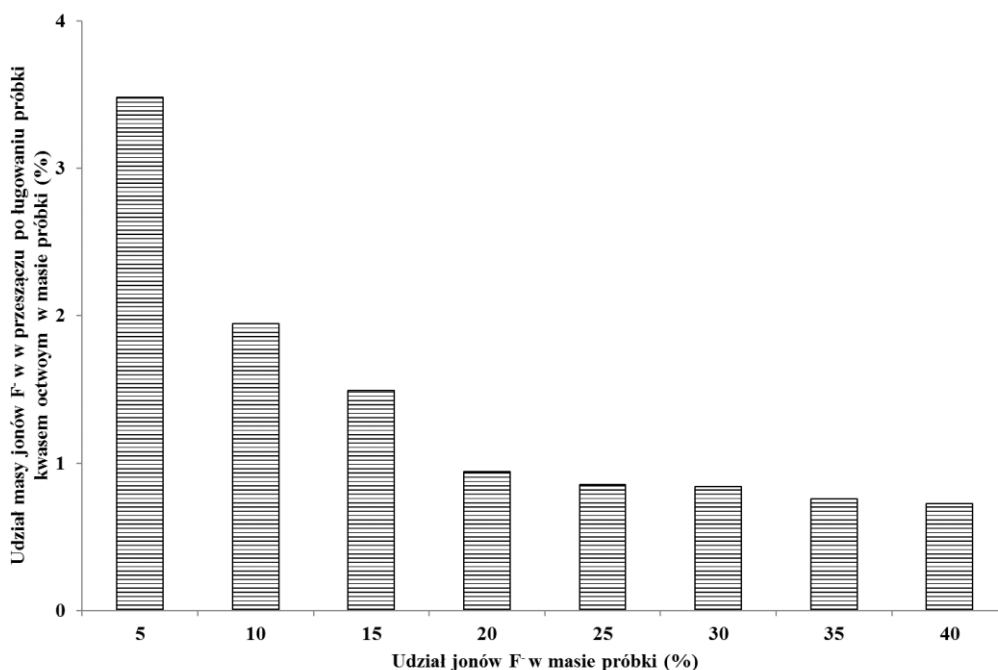
8.2.2. Skuteczność ługowania próbek za pomocą kwasu octowego

Wyznaczenie skuteczności ługowania próbek kwasem octowym została przeprowadzona za pomocą roztworów zawierających < 0,001%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35% lub 40% (m/m) jonów fluorkowych w postaci fluorku wapnia. Pozostałymi składnikami matrycy próbek były SiO₂ (5%), CaCO₃ (5%), Ca(OH)₂ (5%) oraz CaO w zakresie 45% – 85%. Wszystkie próbki przygotowano zgodnie ze zmodyfikowaną procedurą (Rysunek 25), a oznaczanie stężenia jonów fluorkowych w przesączu dokonano za pomocą potencjometrii bezpośredniej.

Udział procentowy jonów fluorkowych zmierzonych w przesączu, w odniesieniu do zawartości tych jonów zawartych w próbce dla próbek o różnej zawartości procentowej fluoru w postaci CaF₂ przedstawiono na Rysunku 16. Udział procentowy masy jonów F⁻ w przesączu w masie tych jonów zawartych w próbce mieścił się w zakresie od 0,72% dla próbki zawierającej 40% F⁻ do 3,48% dla próbki zawierającej 5% F⁻. Im większa zawartość procentowa jonów fluorkowych w próbce tym mniejszy był udział procentowy tych jonów obecnych w przesączu w odniesieniu do zawartości fluoru w próbce. Straty analitu wynikające z rozpuszczalności CaF₂ w kwasie octowym nie przekraczają 1,00% dla próbek o zawartości jonów fluorkowych większej niż 20%.

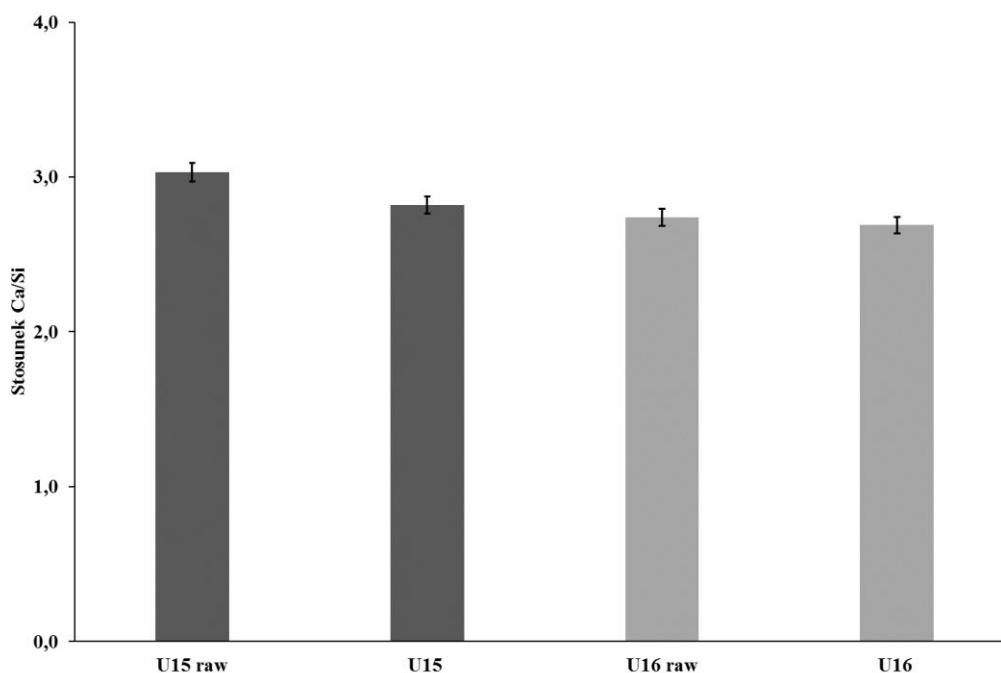
Z tego powodu zalecany jest dodatkowy pomiar stężenia jonów F⁻ w przesączu dla próbek o zawartości tych jonów powyżej 20%, czyli zawierających fluorek wapnia na poziomie wyższym niż 41% (m/m). W przypadku konieczności zwiększenia dokładności oznaczenia zalecane jest wykonanie dodatkowego pomiaru stężenia jonów F⁻ w przesączu.

Potwierdzono również zdolność CH₃COOH do wyługowania nieorganicznych związków wapnia innych niż CaF₂ stanowiących matrycę potencjalnych próbek. Stwierdzono, że ługowanie 1 g próbki 30 cm³ 1,74 M CH₃COOH skutecznie usuwa nieorganiczne związki wapnia inne niż CaF₂, jak CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃.



Rysunek 16. Udział procentowy jonów fluorkowych zmierzonych w przesączu w odniesieniu do zawartości tych jonów zawartych w próbce dla próbek o różnej zawartość procentowej fluoru

W celu sprawdzenia czy analizowane próbki zawierały inne związki wapnia niż fluorek wapnia, porównano stosunek zawartości wapnia do krzemu w próbkach analizowanych bez ługowania kwasem octowym, jak i próbkach ługowanych tym kwasem. Do tego porównania wybrano krzem, ponieważ jego zawartość w próbce nie ulega zmianie w wyniku przygotowania próbki do oznaczenia. Porównanie stosunku pola powierzchni analitu (wapnia) i pola powierzchni krzemu (stosunek Ca/Si) w próbkach ługowanych kwasem octowym i przygotowanych bez ługowania tym kwasem przedstawiono na Rysunku 17. W przypadku obu analizowanych próbek zaobserwowano nieznaczny spadek stosunku Ca/Si. Wartość tego stosunku dla topnika U15 zmniejszyła się o 6,9%, a dla topnika U16 obniżyła się o 1,8%. Zmniejszenie się wartości stosunku Ca/Si świadczy, że obecne w analizowanych próbkach związki wapnia inne niż CaF_2 zostały usunięte przez ługowanie kwasem octowym.



Rysunek 17. Stosunek pola powierzchni analitu (wapnia) i pola powierzchni krzemu (stosunek Ca/Si) w próbkach topnika U15 i U16 przygotowanych do oznaczenia bez ługowania kwasem octowym (oznaczonych odpowiednio jako U15 raw i U16 raw) oraz próbkach topnika U15 i U16 ługowanych kwasem octowym (oznaczonych odpowiednio jako U15 i U16)

8.2.3. Interferencje spektralne, wzorzec wewnętrzny oraz rodzaje nośników próbek

Podczas opracowywania nowych procedur analitycznych konieczne jest sprawdzenie czy stosowane odczynniki, wzorce lub matryca próbek nie zawierają składników interferujących spektralnie z analitem. W tym celu zestawiono teoretyczne wartości energii linii emisyjnych analitu, składników matrycy próbki oraz możliwych wzorców wewnętrznych, które mogą zostać dodane do próbek (gal albo itr) oraz wykonano widmo TXRF przykładowych próbek topników oraz materiału odniesienia z certyfikowaną zawartością składników analizowanych zgodnie ze zmodyfikowaną procedurą (Rysunek 25). Zestawienie teoretycznych wartości energii linii emisyjnych analitu, składników matrycy próbek, katody lampy spektrometru TXRF (Mo), składników powietrza w komorze pomiarowej oraz możliwych wzorców wewnętrznych, które mogą zostać dodane do próbek (gal albo itr) zostały przedstawione w Tabeli 6.

Tabela 6. Energia (eV) linii emisyjnych analitu i innych pierwiastków występujących na widmach TXRF [Bruker 2007]

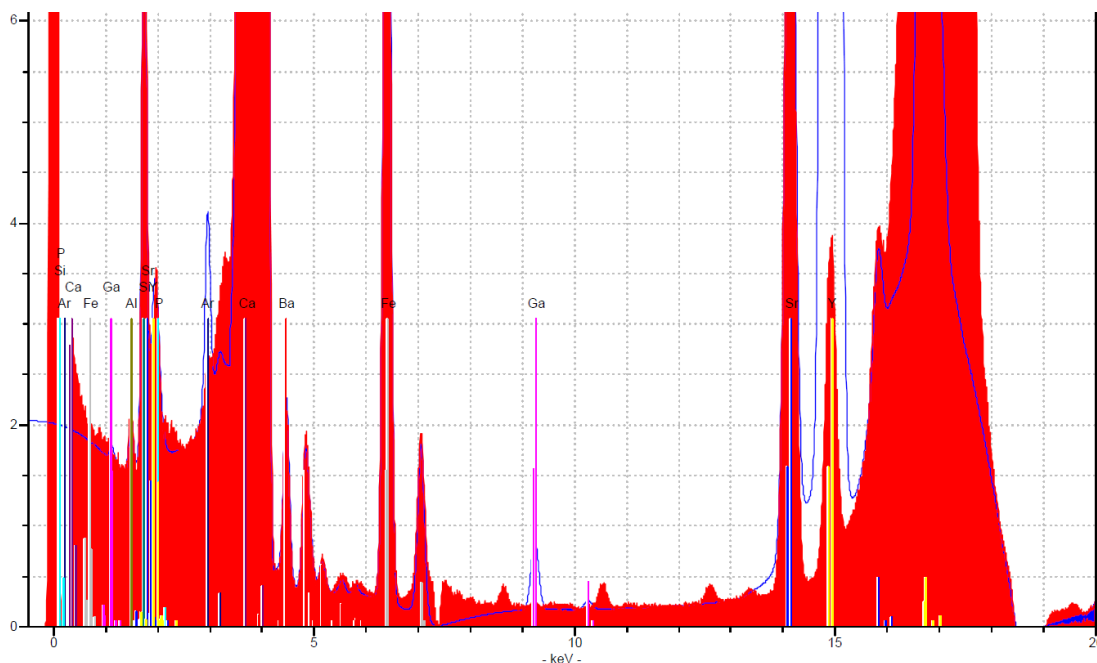
	K_{α1}	K_{α2}	K_{β1}	K_{β2}	L_{α1}	L_{α2}
Analit						
Ca	3,6917	3,6881	4,0127	0,3413		
Potencjale wzorce wewnętrzne						
Ga	9,2517	9,2248	10,2642	1,0979	1,0979	1,1248
Y	14,958	14,8829	16,7378	1,9226	1,9205	1,9959
Materiał nośnika próbek						
Al	1,4867	1,4863	1,5575			
Pierwiastki obecne w matrycy próbek						
Mg	1,2536	1,2536	1,3022			
Si	1,7399	1,7394	1,8359			
P	2,0137	2,0127	2,1391			
S	2,3079	2,3066	2,4641			
Cl	2,6224	2,6208	2,8156			
K	3,3138	3,3111	3,5896			
Cr	5,4147	5,4055	5,9467	0,5728	0,5728	0,5828
Mn	5,8988	5,8876	6,4905	0,6374	0,6374	0,6488
Fe	6,4038	6,3909	7,0579	0,7050	0,7050	0,7185
Ni	7,4782	7,4609	8,2647	0,8515	0,8515	0,8688
Cu	8,0478	8,0279	8,9053	0,9297	0,9297	0,9498
Zn	8,6389	8,6158	9,5720	1,0117	1,0117	1,0347
Katoda lampy spektrometru TXRF						
Mo	17,4794	17,3743	19,6083	2,2932	2,2899	2,5183
Składnik powietrza w komorze pomiarowej						
Ar	2,9577	2,9556	3,1905			

Na Rysunku 18 i 19 przedstawiono odpowiednio widma TXRF CRM i topnika U16 oraz energie linii emisyjnych potencjalnych wzorców wewnętrznych (galu i itru).

Teoretyczna energia linii emisyjnych analitu, potencjalnych wzorców wewnętrznych, argonu obecnego w powietrzu w komorze pomiarowej oraz molibdenu, z którego zbudowana jest katoda lampy TXRF nie są wartościami identycznymi. Analiza rzeczywistych widm TXRF materiału odniesienia z certyfikowaną zawartością składników i próbek rzeczywistych wykazała, że istnieje możliwość zachodzenia interferencji spektralnych pomiędzy krzemem oraz itrem i molibdenem oraz itrem.

Dobór wzorca wewnętrznego powinien być oparty na każdorazowym sprawdzeniu składu matrycy nieznanego próbki, ponieważ nie ma uniwersalnego wzorca wewnętrznego do analizy próbek geologicznych [Towett i in. 2013]. Do pierwiastków najczęściej stosowanych jako wzorzec wewnętrzny podczas analiz próbek stałych, zwłaszcza próbek geologicznych, z wykorzystaniem spektrometrii TXRF zalicza się gal, selen, itr, german i kobalt. Wiodący producent spektrometrów TXRF na świecie – firma Bruker zaleca, aby stosować selen jako wzorzec wewnętrzny do analizy próbek gleb i minerałów [Bruker 2011], jednak nie jest on często używany z powodu częstego występowania tego pierwiastka w analizowanych próbkach

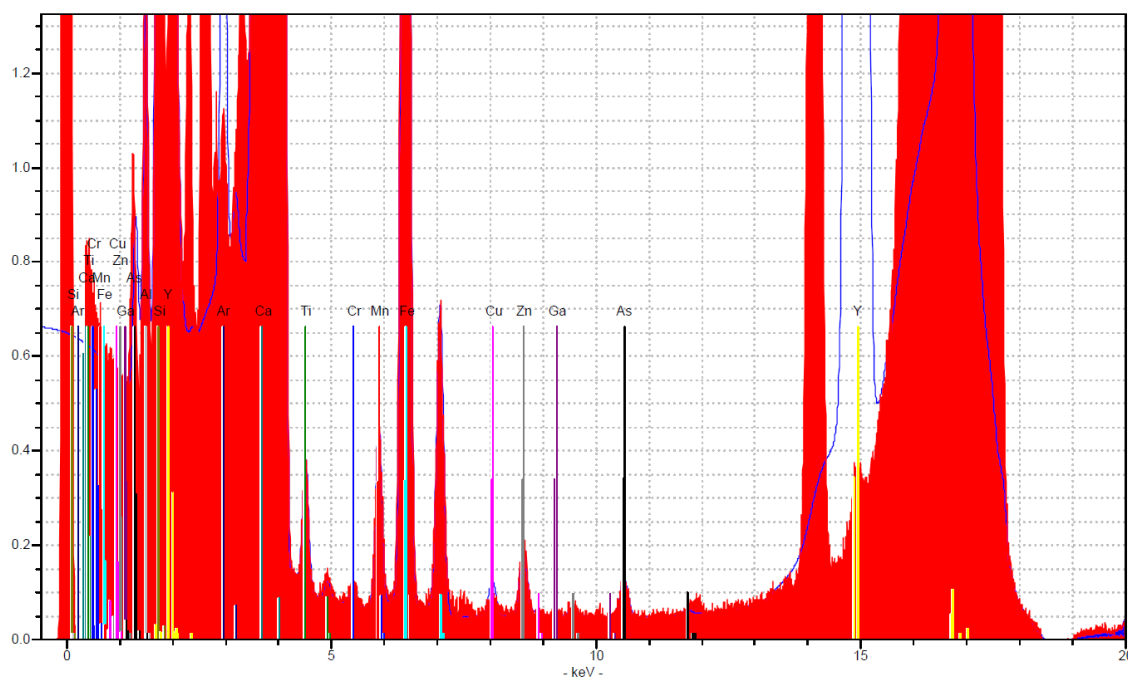
[Towett i in. 2013]. Gal również może być obecny w próbkach minerałów, skał, osadów i gleb [Álvarez-Vázquez i in. 2014], co również wyklucza jego uniwersalne użycie jako wzorca wewnętrznego do analiz. Kobalt również nie jest idealnym wzorcem wewnętrznym, gdyż możliwe jest nakładanie się linii emisyjnej K_{α} kobaltu z linią K_{β} żelaza, które jest często obecne w próbkach geologicznych.



Rysunek 18. Widmo TXRF materiału odniesienia z certyfikowaną zawartością składników. Na widmie zaznaczono energię linii emisyjnych galu oraz itru, które były potencjalnymi wzorcami wewnętrznymi

Stwierdzono, że energia linii spektralnej galu nie interferuje z energią linii emisyjnych analitu oraz żadnym ze składników matrycy potencjalnej próbki oraz z innymi pierwiastkami widocznymi na widmie TXRF (np. argonem). Z tego powodu gal został wybrany jako wzorzec wewnętrzny stosowany w oznaczeniu fluoru w postaci fluorku wapnia. Stosowanie galu jako wzorca wewnętrznego procedurze analitycznej jest zgodne z wynikami innych badań nad oznaczeniem składników w próbkach stałych, zwłaszcza próbkach geologicznych (Tabela 7).

Najczęściej stosowanym nośnikiem próbek podczas pomiarów za pomocą spektroskopii TXRF są dyski wykonane z kwarcu [De La Calle i in. 2013]. W literaturze istnieje mało doniesień o stosowaniu nośników próbek wykonanych z szafiru. Dotąd były one stosowane jedynie w badaniach Theisena i Niessnera [1999] dotyczących oznaczenia krzemu w pyłach zawieszonych, co wynika z faktu, że krzem nie jest często oznaczanym analitem za pomocą spektrometrii TXRF.



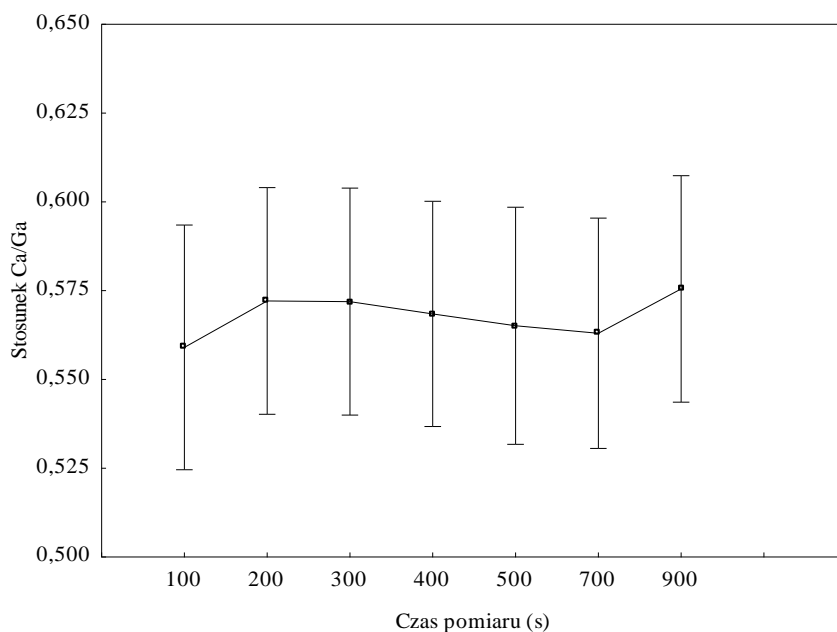
Rysunek 19. Widmo TXRF topnika U16. Na widmie zaznaczono energię linii emisyjnych galu oraz irtu, które były potencjalnymi wzorcami wewnętrznymi

Dobór materiału nośników próbek dokonano ze względu na rodzaj oznaczanych pierwiastków. Podczas prowadzenia analiz próbek oznaczano krzem, stąd wśród dwóch dostępnych materiałów – kwarcu i szafiru, wybrano szafir jako materiał nie zawierający tego pierwiastka.

8.2.4. Czas pomiaru

Czas pomiaru próbek przy pomocy spektrometrii TXRF zazwyczaj mieści się w zakresie od 100 s do 1 000 s [De La Calle i in. 2013]. W przypadku oznaczania składników głównych próbki nie jest konieczne przeprowadzanie pomiaru przez czas wynoszący 1 000 s [Resende i Nascentes 2016]. Zbyt krótki czas pomiaru prowadzi do uzyskania zbyt wysokiej wartości granicy wykrywalności procedury analitycznej [Resende i Nascentes 2016] oraz zbyt wysokiej wartości względnego odchylenia standardowego wyników pomiarów [Bahadir i in. 2015]. W badaniach Resende'a i Nascentesa [2016] z wykorzystaniem materiału odniesienia z certyfikowaną zawartością składników SRM NIST 1570a (liście szpinaku) obserwowano dwukrotny wzrost granicy wykrywalności z $3,81 \text{ mg Ca} \cdot \text{kg}^{-1}$ przy 1 000 sekundowym pomiarze do $7,69 \text{ mg Ca} \cdot \text{kg}^{-1}$ przy 250 sekundowym pomiarze. Natomiast badania Bahadira i jego współpracowników [2015] udowodniły, że wraz wydłużeniem czasu pomiaru istotnie maleje wartość względnego odchylenia standardowego wyników pomiarów.

Optimalny czas pomiaru wybrano analizując przebieg zależności stosunku pola powierzchni analitu (wapnia) i pola powierzchni wzorca wewnętrznego (galu) (stosunek Ca/Ga), w zależności od czasu pomiaru (Rysunek 20) w celu uzyskania wysokiej wartości tego stosunku przy jak najniższym czasie pomiaru. Z tego powodu jako optymalny czas pomiaru wybrano wartość równą 200 s.



Rysunek 20. Stosunek pola powierzchni analitu (wapnia) i pola powierzchni wzorca wewnętrznego (galu) (stosunek Ca/Ga), w zależności od czasu pomiaru (s)

Optimalny czas pomiaru próbek jest zgodny wynikami innych badań nad oznaczeniami składników w próbkach stałych, zwłaszcza próbkach geologicznych (Tabela 7). Wyniki badań umieszczone w Tabeli 7 pozwoliły postawić wniosek, że czas pomiaru próbek wynosił 1 000 s lub więcej wówczas, gdy autorzy tych badań nie sprawdzali, jak czas pomiaru wpłynie na parametry walidacyjne zastosowanej procedury analitycznej. W każdym przypadku, gdy sprawdzano wpływ czasu pomiaru na m. in. dokładność, precyzję lub granicę wykrywalności, autorzy badań decydowali się na skrócenie czasu pomiaru próbek.

8.2.5. Masa analizowanej próbki

Analiza danych literaturowych pozwala stwierdzić, że masa próbek stałych zawieszanych w danej cieczy (np. 1% wodnym roztworze Tritonu X-100) wynosi od 1 mg do 200 mg. Następnie z tak przygotowanej zawiesiny pobiera się od 0,5 μ l do 100,0 μ l reprezentatywnej próbki [De La Calle i in. 2013]. Na podstawie zaleceń producenta

spektrometru TXRF [Bruker 2007] i danych literaturowych [De La Calle i in. 2013] przyjęto, że masa analizowanej próbki będzie mieścić się w przedziale 15,0 – 25,0 mg.

8.2.6. Objętości próbki nanoszonej na dyski pomiarowe

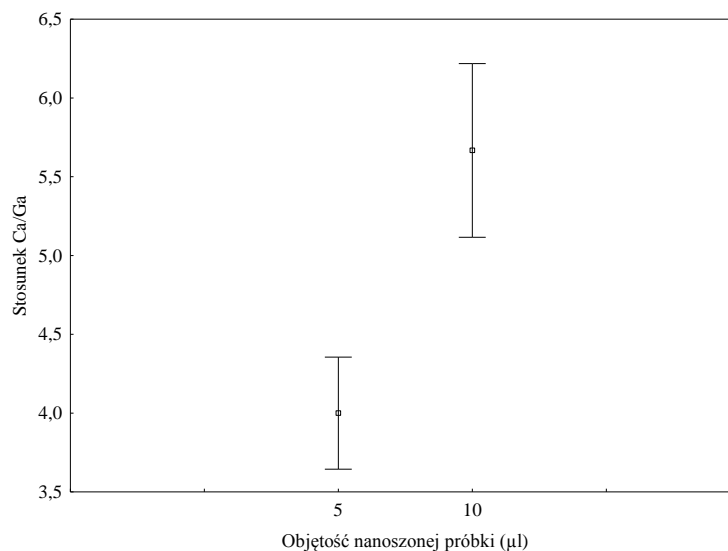
Objętość próbki znajdująca się na dysku pomiarowym bardzo istotnie wpływa na grubość warstwy próbki znajdującej się na tym dysku pomiarowym. Zbyt mała ilość naniesionej próbki może powodować niewystarczające pokrycie nośnika, co może prowadzić do sytuacji, w której wiązka promieniowania wzbudzającego padnie na miejsce na nośniku, w którym nie będzie badanej substancji. Natomiast zbyt duża ilość zawiesiny naniesionej na dysk może prowadzić do powstania zbyt grubej warstwy próbki, która nie będzie spełniać założeń całkowitego wewnętrznego odbicia promieniowania X [Álvarez-Vázquez i in. 2014]. Przykładowo wyniki badań przeprowadzonych przez Cherkashina i jego współpracowników [2014] dowiodły, że wyniki analizy próbek o masie 100 mg był znacząco niedoszacowane, w porównaniu do wyników uzyskanych w wyniku analizy próbek o masie 10 – 50 mg. Według autorów tych badań było to spowodowane zbyt grubą warstwą próbki umieszczonej na nośniku przez co nie były spełnione założenia całkowitego wewnętrznego odbicia promieniowania Roentgena.

Empiryczne dane znajdują uzasadnienie w teoretycznych obliczeniach Sancheza [1999], które wskazują, że wraz z wzrostem grubości analizowanej warstwy rośnie absorpcja promieniowania padającego na próbkę przez składniki próbki i jednocześnie maleje ilość fotonów docierających do detektora spektrometru TXRF. Efektem tego jest uzyskiwanie wyników niższych niż wartości rzeczywiste oraz zwiększeniem wartości granicy wykrywalności procedury analitycznej.

Coraz częściej w doniesieniach literaturowych zwraca się uwagę na korzystny wpływ podziału próbki na dwie lub kilka porcji (nanoszonych po każdorazowym wysuszeniu próbki), w porównaniu z jednokrotnym nanoszeniem próbki na dysk pomiarowy dla oznaczeń niektórych pierwiastków. Nakładanie kilku porcji próbki na dysk pomiarowy może obniżyć granicę wykrywalności. Z drugiej strony ten sposób przygotowania próbki do analizy może powodować nierównomierne pokrycie dysku pomiarowego próbką oraz zwiększenie wartości niepewności pomiaru [Pashkova i in. 2013]. Na podstawie danych literaturowych zaproponowano podział próbki o objętości 10 µl na dwie porcje.

Optymalną objętość próbki nanoszonej na dyski pomiarowe wybrano analizując przebieg zależności stosunku pola powierzchni analitu (wapnia) i pola powierzchni wzorca

wewnętrznego (galu) (stosunek Ca/Ga), w zależności od objętości nanoszonych próbek (Rysunek 21) w celu osiągnięcia maksymalnej wartości tego stosunku. Najwyższą wartość stosunku Ca/Ga uzyskano nanosząc 10 μl próbki (jako dwukrotne aplikowanie 5 μl) na dysk pomiarowy. Z tego powodu objętość próbki równa 10 μl została uznana za wartość optymalną.



Rysunek 21. Stosunek pola powierzchni analitu (wapnia) i pola powierzchni wzorca wewnętrznego (galu) (stosunek Ca/Ga), w zależności od objętości nanoszonej próbki na dysk pomiarowy (μl). 10 μl próbki zostało naniesiono poprzez dwukrotną aplikację 5 μl (po wcześniejszym odparowaniu matrycy próbki)

Tabela 7. Porównanie sposobów przygotowania próbek stałych oznaczanych za pomocą spektroskopii TXRF (b.d. – brak danych)

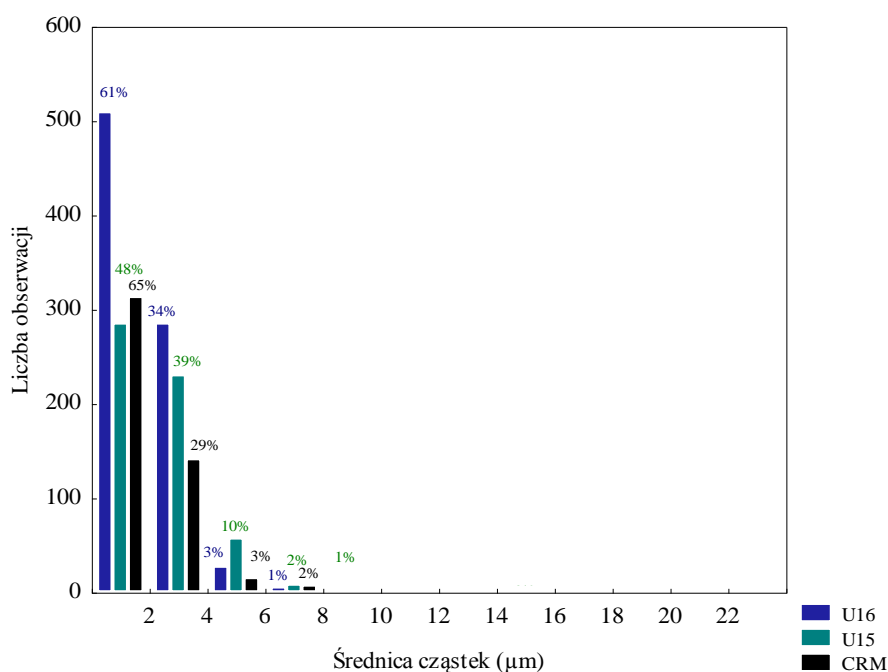
Rodzaj próbki (uziarnienie próbek)	Ilość próbki (mg)	Katoda lampy spektrometru TXRF	Czas pomiaru (s) (live time) ⁸	Wzorzec wewnętrzny	Literatura
osad morski (< 20 µm)	100 – 250	Mo + W	3 000	Co	Bahadir i in. 2015
osad morski	400	Mo + W	500	Co	Bahadir i in. 2015
osad rzeczny (< 40 µm)	100	Mo + W	2 000	Se	Bahadir i in. 2015
osad przybrzeżny (wybrzeże riasowe)	10	Mo	500	Ge	Álvarez-Vázquez i in. 2014
osad przybrzeżny	200	Mo + W	b.d.	Ga	Bahadir i in. 2015
osad przybrzeżny	0,5 – 0,6	Mo	2 000	brak	Cantaluppi i in. 2013
gleba	200	Mo	200 – 500	Se	Dargie i in. 1997
gleba	20 – 25	Mo	1 000	Ga	Karjou 2007
gleba	50	Mo	1 000	Se	Towett i in. 2013
gleba (< 4 mm)	200	Mo + W	2 000	Se	von Bohlen i in. 2003
pył wulkaniczny (< 2mm)	b.d.	Mo	500	Y/Ga/Ge	Floor i in. 2013
korund, bazalt	10 – 20	Cr	1 500	Ga	Ebert i in. 2000
apatyt	9,5 – 10,5	Mo	1 000	Ga	Marks i in. 2012
skaleń, granit, ryolit	50	Mo	1 000	Se	Cherkashina i in. 2013
skaleń, granit, rudy tlenku magnezu	10 – 100	Mo	1 000	Se	Cherkashina i in. 2014
topniki fluorkowe	15 – 25	Mo	200	Ga	<u>badania własne</u>

⁸ Rzeczywisty czas rejestracji promieniowania emitowanego przez próbkę przez spektrometr TXRF.

8.2.7. Kontrola uziarnienia próbek

Uziarnienie próbek jest jednym z kluczowych czynników warunkujących spełnienie założeń całkowitego wewnętrznego odbicia promieniowania X na powierzchni próbki. W przeglądzie badań naukowych nad sposobami przygotowania próbek stałych do analizy, zwrócono szczególną uwagę na wpływ wielkości cząstek na precyzję i dokładność oznaczeń [De La Calle i in. 2013]. Przykładowo badania Cherkashina i jego grupy badawczej [2013] pozwoliły postawić wniosek, że wyniki pomiarów próbek, których średnica cząstek mieściła się w zakresie 1 – 50 μm nie różniły się w sposób statystycznie istotny. Natomiast Towett i jego współpracownicy [2013] wskazywali, że wykonywania analizy próbek skał o średnicy $\geq 50 \mu\text{m}$ było powodem uzyskania niezadowalającej precyzji oznaczeń. Producent spektrometru TXRF używanego do wykonania badań nad niniejszą pracą doktorską zaleca, aby średnica cząstek analizowanych próbek była $\leq 20 \mu\text{m}$. Teoretycznie wyznaczona maksymalna średnica analizowanych cząstek wynosi $\leq 10 \mu\text{m}$ [Fernández-Ruiz 2009].

Histogramy średnicy cząstek próbek U16, U15 i CRM zmielonych za pomocą młódcy agatowej przedstawiono na Rysunku 22. W przypadku każdej z tych próbek rozkład uziarnienia był rozkładem prawoskośnym. Średnica wszystkich zmierzonych cząstek mieściła się w przedziale od 0 do 20 μm , z czego 99% cząstek miało średnice $\leq 10 \mu\text{m}$.



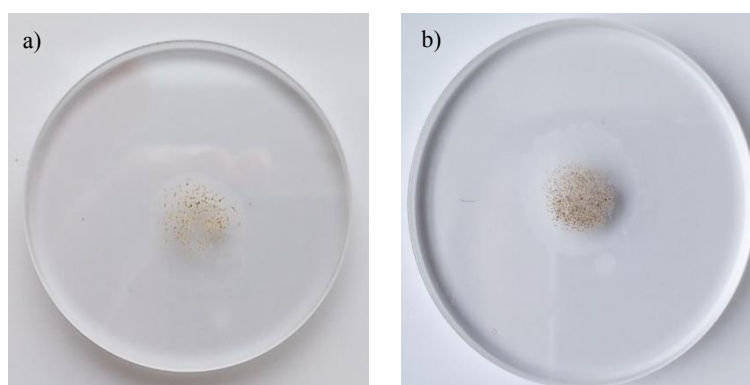
Rysunek 22. Histogram średnicy cząstek (μm) próbek U16, U15 i CRM zmielonych przy pomocy młódcy agatowej

Oznacza to, że zastosowana metoda mielenia próbek (za pomocą młynka agatowego) jest wystarczająca do uzyskania cząstek próbek, których średnica jest zgodna z założeniami spektroskopii TXRF.

8.2.8. Wpływ alkoholu poliwinylowego na homogeniczność rozkładu cząstek próbki na dysku

Najczęściej pojawiającym się wyzwaniem analitycznym podczas analizy próbek stałych jest niewystarczająca homogeniczność próbki. Nie zawsze ocena homogeniczności próbki z wykorzystaniem nieuzbrojonego oka, mikroskopu optycznego oraz mikroskopu elektronowego może prowadzić do uzyskania jednakowych wyników. Badania Fernandez-Ruiza [2009] wykazały, że pomimo, że próbki nie były jednorodne w powiększeniu 1,7-krotnym, to w powiększeniu 1 000-krotnym nie były zauważalne aglomeracje cząstek, które powodowały niską homogeniczność próbek.

W celu homogenizacji zawiesiny próbki dodawane są najczęściej surfaktanty niejonowe (np. Triton X-100, Triton X-114) i alkohol poliwinylowy jako dodatek stabilizujący [La Calle i in. 2013]. Porównanie rozkładu próbek przygotowanych bez dodatku i z dodatkiem alkoholu poliwinylowego przedstawiono na Rysunku 23. Dodatek alkoholu poliwinylowego znacząco poprawia homogeniczność próbek, jednak dokładna analiza Rysunku 23b pozwala stwierdzić, że próbka z dodatkiem tego alkoholu nadal nie jest całkowicie homogeniczna.



Rysunek 23. Próbkę naniesioną na szafirowy dysk pomiarowy bez dodatku (a) i z dodatkiem (b) alkoholu poliwinylowego (Pietrak i in. 2014)

8.2.9. Wpływu homogenizacji ultradźwiękami na precyzję wyników pomiarów

Homogenizacja próbek jest kolejnym sposobem poprawy homogeniczności rozkładu cząstek próbki [La Calle i in. 2013]. Według zaleceń producenta spektrometrów TXRF wszystkie rodzaje próbek muszą zostać zhomogenizowane za pomocą wytrząsarki laboratoryjnej [Bruker 2007]. W nielicznych pracach naukowych stosowana była dodatkowa metoda homogenizacji próbek – homogenizacja ultradźwiękami przy użyciu łaźni ultradźwiękowej np. w przypadku analizy próbek gleb [Towett i in. 2013], osocza krwi [Zarkadas i in. 2001] i osadów przybrzeżnych [Álvarez-Vázquez i in. 2014]. Z tego powodu sprawdzono czy przygotowanie próbek z użyciem homogenizatora ultradźwiękowego wpłynie na precyzję wyników pomiarów oraz uziarnienie próbek.

Ocenę wpływu homogenizacji ultradźwiękami na precyzję wyników pomiarów przeprowadzono poprzez pomiar materiału odniesienia z certyfikowaną zawartością składników w sześciu niezależnych pomiarach oraz pomiar próbki rzeczywistej (U15) w pięciu niezależnych pomiarach. Każdy rodzaj próbek był przygotowany do analizy w dwóch różnych wariantach. W pierwszym wariantcie wprowadzono homogenizowanie próbki przed dodaniem wzorca wewnętrznego przez $4:30 \pm 15$ s (energia dostarczona do próbki wynosiła $9\,250 \pm 250$ kJ). W drugim wariantcie próbki były przygotowane bez homogenizacji. Następnie porównano uzyskane wartości odchylenia standardowych dla każdego zbioru wyników za pomocą testu F-Snedecora. Hipotezą zerową było stwierdzenie, że odchylenia standardowe wyników uzyskanych różnymi sposobami przygotowania próbki, nie różnią w sposób statystycznie istotny, natomiast hipotezą alternatywną było stwierdzenie, że odchylenia standardowe wyników uzyskanych różnymi sposobami przygotowania próbki, są statystycznie istotnie różne.

Przeprowadzono również analizę uziarnienia próbek U15 i U16 przygotowanych z i bez homogenizacji. Następnie sprawdzono czy występują istotnie statystycznie różnice w średniej wielkości ziaren w tych dwóch grupach próbek. W celu stwierdzenia występowania statystycznie istotnych różnic między danymi użyto testu U Manna-Whitney'a. Hipotezą zerową było stwierdzenie, że średnia wielkość ziaren próbek uzyskanych różnymi sposobami przygotowania próbki, nie różnią w sposób statystycznie istotny. Hipotezą alternatywną było stwierdzenie, że średnie wielkości ziaren próbek uzyskanych różnymi sposobami przygotowania próbki, są statystycznie istotnie różne.

Wpływ homogenizacji ultradźwiękami próbki na precyzję wyników pomiarów został przedstawiony w Tabeli 8. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że homogenizacja

próbek nie wpłynęła statystycznie istotnie na odchylenie standardowe uzyskanych pomiarów i jednocześnie na precyzję wyników pomiarów.

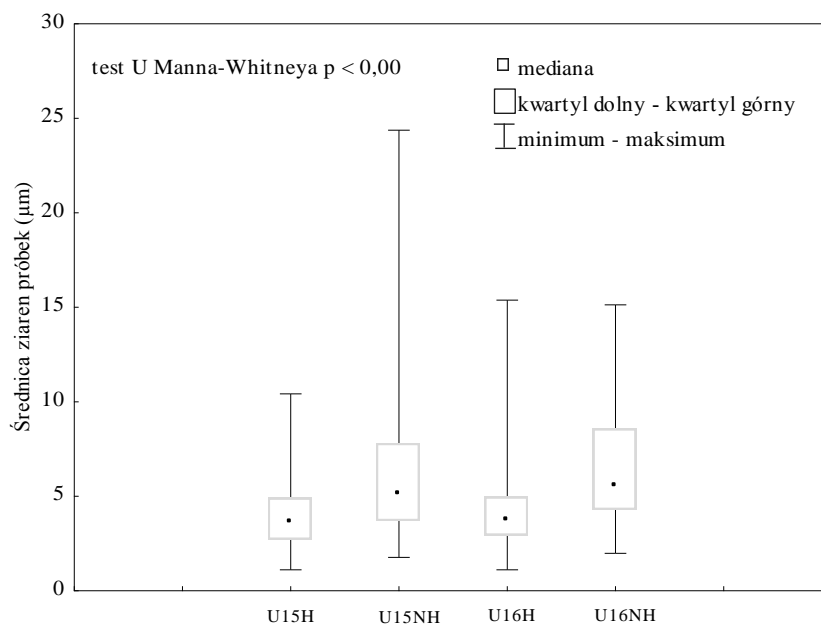
Tabela 8. Porównanie wyników pomiarów materiału odniesienia z certyfikowaną zawartością składników i próbki U15 przygotowanych z zastosowaniem homogenizacji (H) i bez zastosowania homogenizacji (NH)

	Zawartość analitu w badanych próbkach (g Ca · g⁻¹)			
	CRM NH	CRM H	U15 NH	U15 H
	0,49	0,44	0,41	0,48
	0,34	0,42	0,33	0,40
	0,37	0,39	0,34	0,42
	0,48	0,39	0,49	0,31
	0,49	0,40	0,49	0,40
	0,40	0,41		
Estymator				
n	6	6	5	5
\bar{x}	0,43	0,41	0,41	0,40
SD	0,07	0,02	0,08	0,06
F		1,05		1,45
F_{kr}		5,05		6,39
		F < F _{kr}		F < F _{kr}

F – wartość parametru testu F-Snedecora
F_{kr} – wartość krytyczna testu F-Snedecora

Sprawdzono również czy średnica ziaren próbek U15 i U16 homogenizowanych i niehomogenizowanych różniły się w sposób statystycznie istotny (Rysunek 24). Wykazano, że uziarnienie w parach próbek – próbka homogenizowana i niehomogenizowana różniło się w sposób statystycznie istotny. Próbki homogenizowane charakteryzowały się mniejszym rozstępem uziarnienia niż próbki niehomogenizowane.

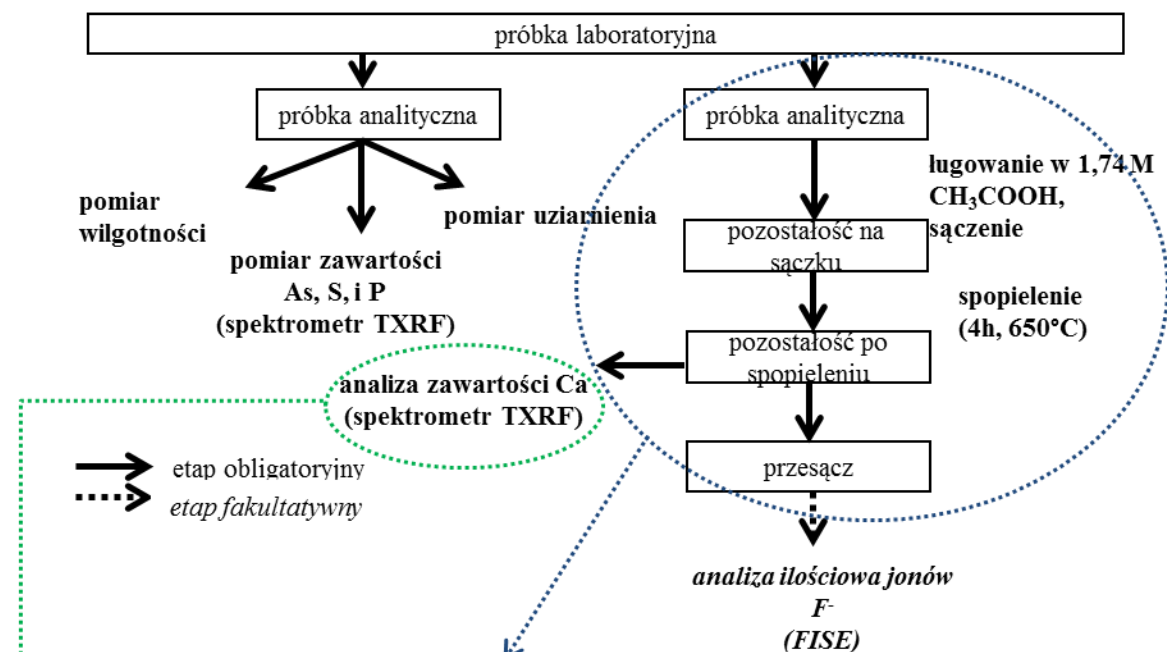
Brak poprawy wartości precyzji oznaczeń próbek przygotowanych do analizy za pomocą homogenizacji ultradźwiękowej może oznaczać, że zmniejszenie rozmiarów analizowanych cząstek nie jest wystarczające do uzyskania homogenicznej zawiesiny analizowanych próbek. Nie można wykluczyć wpływu innych czynników determinujących tworzenie się aglomeratów cząstek analizowanych próbek.



Rysunek 24. Porównanie średnicy ziaren próbek U15 i U16 homogenizowanych (H) i niehomogenizowanych (NH) za pomocą testu U Manna-Whitney'a (wynik testu dla każdej pary próbek U15H – U15NH oraz U16H – U16NH wynosił $p < 0,00$)

8.3. Zdefiniowanie procedury analitycznej oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia za pomocą spektroskopii TXRF

Po przeprowadzeniu optymalizacji procedury analitycznej oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia w topnikach fluorkowych zdefiniowano wszystkie etapy tej procedury (Rysunek 25).



1. 1,00 g próbki ługować w 30 cm³ 1,74 mol · dm⁻³ kwasu octowego przez 60 minut w celu rozpuszczeniu wszystkich rozpuszczalnych w wodzie lub kwasie octowym związków wapnia.
2. Próbkę sączyć uzyskując w rezultacie przesącz i osad. Pozostałość na sączku (osad) wraz z sączkiem wyprażyć w tyglu w temperaturze 650°C. Przesącz służy do oznaczania wapnia w postaci innych połączeń niż CaF₂ i może służyć do kontroli procesu ługowania próbki kwasem octowym.
3. Odważyć ok. 20,0 ± 5,0 mg wysuszonego osadu do próbkówki typu falcon o objętości 15 cm³.
4. Do próbkówki dodać 5 cm³ 1% Tritonu X-100, 125 µg Ga (wzorec wewnętrzny), 20 µl 0,3% PVP i wymieszać za pomocą wstrząsarki laboratoryjnej przez minimum 60 s.
5. Zmniejszyć prędkość obrotową do minimum i nanieść 5 µl na dysk pomiarowy. Dysk umieścić na płycie grzejnej i podgrzewać do całkowitego odparowania próbki. Ten etap jest wykonywany dwukrotnie.
6. Wykonać pomiar zawartości Ca w próbce przez 200 s przy pomocy spektrometru TXRF. Na podstawie stosunku masy molowej między Ca i F w CaF₂ obliczyć zawartość fluoru w formie CaF₂ w próbce.

Rysunek 25. Schemat procedury analitycznej oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia w topnikach fluorkowych za pomocą spektrometrii TXRF

8.4. Walidacja procedury analitycznej oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia za pomocą spektroskopii TXRF

Walidacja procedury analitycznej oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia za pomocą spektrometrii TXRF obejmowała wyznaczenie:

- liniowości,
- zakresu pomiarowego,
- czułości,
- granicy wykrywalności (LD – ang. *limit of determination*),
- granicy oznaczalności (LQ – ang. *limit of qualification*),
- powtarzalności,
- granicy powtarzalności,
- dokładności,
- dokładności z uwzględnieniem niepewności pomiaru.

Powyższe parametry walidacyjne odnoszą się do wapnia, a nie fluoru, ponieważ walidowana procedura analityczna dotyczy pośredniego oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia.

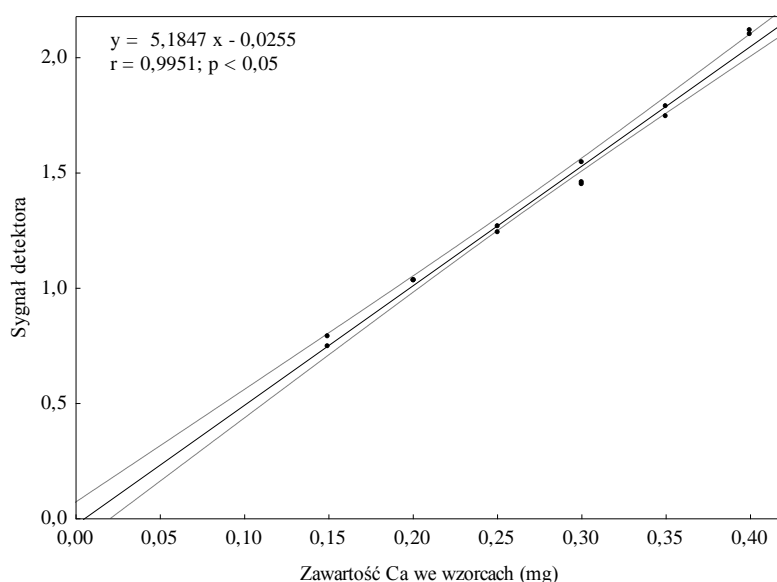
8.4.1. Liniowość, zakres pomiarowy i czułość

Liniowość wyznaczono wykorzystując krzywą kalibracyjną wyznaczoną na podstawie pomiarów sześciu roztworów wzorcowych analitu o wzrastającym stężeniu a sygnałem odpowiedzi detektora wyrażonym jako iloraz pola powierzchni piku analitu i pola powierzchni wzorca wewnętrznego. Użyte stężenia roztworów wzorcowych zostały tak dobrane, aby obejmowały oczekiwane stężenia analitu w próbkach rzeczywistych.

Wartość współczynnika regresji liniowej krzywej kalibracyjnej była miarą liniowości. W celu stwierdzenia występowania statystycznie istotnych różnic między współczynnikami równania regresji liniowej użyto testu t-Studenta. Hipotezą zerową było stwierdzenie braku istotnie statystycznej różnicy między uzyskaną wartością danego współczynnika a zerem. Hipotezą alternatywną było stwierdzenie występowania istotnych statystycznie różnicy między uzyskaną wartością danego współczynnika a zerem.

Zakres pomiarowy wyznaczono jako przedział między najniższym a najwyższym stężeniem jakie mogą zostać oznaczone z założoną precyzją, dokładnością i liniowością. Czulość detektora natomiast wyznaczono jako współczynnik kierunkowy wykresu kalibracyjnego [Namieśnik i Konieczka 2007].

Relacja między zawartością analitu we wzorcach a sygnałem detektora charakteryzuje bardzo silna korelacja liniowa ($r = 0,9951$; $p < 0,05$) opisana równaniem funkcji o wzorze: $y = 5,1847 x - 0,0255$ (Rysunek 26). Potwierdzono, że wartość współczynnika kierunkowego tej krzywej jest statystycznie istotnie różna od 0 oraz wartość wyrazu wolnego statystycznie istotnie nie różni się od 0 (Tabela 9). Na tej podstawie wyznaczono zakres pomiarowy procedury wynoszący od 0,15 mg Ca do 0,45 mg Ca oraz czulość procedury równą 5,1847 mg Ca.



Rysunek 26. Wyznaczenie liniowości odpowiedzi detektora spektrometru TXRF w stosunku do zawartości wapnia we wzorcach (mg) na podstawie krzywej kalibracyjnej

Tabela 9. Analiza statystyczna obliczonych współczynników równania regresji liniowej przy pomocy testu t-Studenta

Równanie regresji $y = 5,1847 x - 0,0255$	
współczynnik kierunkowy a	
wartość a	5,1847
przedział ufności a	4,8593 – 5,5102
test t-Studenta: p	0,00
wyraz wolny b	
wartość b	– 0,0255
przedział ufności b	– 0,0667 – 0,1178
test t-Studenta: p	0,56

8.4.2. Granica wykrywalności i oznaczalności

Granice wykrywalności stosowanego urządzenia pomiarowego wyznaczono na podstawie wzoru (9) zgodnie z zaleceniami producenta spektrometru TXRF [Bruker 2007]. W tym celu wykonano osiem niezależnych oznaczeń dla serii ośmiu przygotowanych niezależnie próbek o zawartości analitu równego $10 \mu\text{g Ca} \cdot \text{dm}^{-3}$.

$$LD = \frac{3,3 C_i \sqrt{N_{bg}}}{N_i} \quad (9)$$

gdzie:

LD – granica wykrywalności ($\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$),

C_i – stężenie analitu ($\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$),

N_i – pole powierzchni piksu analitu (j. u. p.),

N_{bg} – pole powierzchni piksu tła (j. u. p.).

Innym sposobem obliczenia LD jest wyznaczenie bezwymiarowej wielkości stosunku sygnału do szumu (S/N – ang. *signal to noise ratio*) zgodnie z wzorem (10) [Hyk 2016].

$$S/N = \frac{C_i \cdot SD_{S/N}}{Y_i} \quad (10)$$

gdzie:

C_i – zawartość analitu (μg),

$SD_{S/N}$ – odchylenie standardowe sygnału detektora względem ilorazu poziomu tła i szumu (j. u.),

Y_i – średni sygnał detektora względem analitu (j. u.).

Granice oznaczalności przyjęto jako trzykrotność wyznaczonej uprzednio granicy wykrywalności [Namiesnik i Konieczka 2007], tj. zgodnie ze wzorem (11).

$$LQ = 3 LD \quad (11)$$

gdzie:

LQ – granica oznaczalności ($\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$),

LD – granica wykrywalności ($\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Na podstawie wzorów (9), (10) i (11) wyznaczono odpowiednio granicę wykrywalności i granicę oznaczalności (Tabela 10). Granica wykrywalności wynosiła $4,52 \mu\text{g Ca} \cdot \text{dm}^{-3}$ albo $0,11 \mu\text{g Ca}$, w zależności od zastosowanej metody obliczania tego parametru walidacyjnego (za pomocą wzorów odpowiednio (9) i (10)). Wyznaczona wartość granicy oznaczalności była trzykrotnie większa i wynosiła odpowiednio $13,56 \mu\text{g Ca} \cdot \text{dm}^{-3}$ i $0,32 \mu\text{g Ca}$.

Tabela 10. Wartości granicy wykrywalności i oznaczalności obliczone na podstawie wzorów (9), (10) i (11)

Parametr walidacyjny	Wartość	Wzór na podstawie, którego obliczono parametr	Parametr walidacyjny	Wartość	Wzór na podstawie, którego obliczono parametr
granica wykrywalności	4,52 $\mu\text{g Ca} \cdot \text{dm}^{-3}$	(9)	granica oznaczalności	13,56 $\mu\text{g Ca} \cdot \text{dm}^{-3}$	(11)
	0,11 $\mu\text{g Ca}$	(10)		0,32 $\mu\text{g Ca}$	

8.4.3. Powtarzalność i wpływu stanu skupienia analitu na parametry opisujące powtarzalność oznaczeń

Powtarzalność procedury analitycznej wyznaczono jako odchylenie standardowe z sześciu niezależnych pomiarów próbek na poziomie stężeń odpowiadających stężeniu analitu w próbkach rzeczywistych. Obliczono również wartość współczynnika zmienności i wyznaczono granicę powtarzalności (r_{pow}) (wzór (12)), która z 95% prawdopodobieństwem określa wartość nie przekraczającą wartości bezwzględnej różnicy między dwoma pojedynczymi wynikami pomiarów [Hyk 2016].

$$r_{\text{pow}} = 2,8 \cdot \text{SD} \quad (12)$$

gdzie:

r_{pow} – granica powtarzalności ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$),

SD – odchylenie standardowe serii pomiarów ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$).

W celu wyjaśnienia powodu nie w pełni satysfakcjonującej wartości powtarzalności procedury analitycznej, do badanych próbek zawierających wapń w postaci CaF_2 dodano 125 μg selenu w formie roztworu $\text{Se}(\text{NO}_3)_4$, aby sprawdzić jak zmieni się wartość parametrów walidacyjnych opisujących powtarzalność procedury, gdy analitem będzie pierwiastek znajdujący się w roztworze właściwym (w odróżnieniu do wapnia, który znajduje się w fazie stałej).

W Tabeli 11 przedstawiono parametry walidacyjne charakteryzujące powtarzalność procedury analitycznej. Powtarzalność procedury analitycznej wynosiła 0,065 $\text{g Ca} \cdot \text{g}^{-1}$, a współczynnik zmienności był równy 16,94%. W przypadku, gdy oznaczanym pierwiastkiem był selen obecny w roztworze właściwym, powtarzalność i współczynnik zmienności są niższe o jeden rząd wielkości i wynoszą odpowiednio 0,005 $\text{g Se} \cdot \text{g}^{-1}$ i 3,94%.

Tabela 11. Parametry walidacyjne charakteryzujące powtarzalność procedury analitycznej oraz porównanie tych parametrów dla próbek zawierających dodatek 125 µg selenu

Parametr walidacyjny	Wapń (analit) (ciało stałe)	Selen (ciecz; roztwór właściwy)
SD ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	0,065	0,005
CV (%)	16,94	3,94
granica powtarzalności ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	0,18	0,01

Stwierdzono o jeden rząd wielkości niższą precyzję wyników pomiarów w przypadku analizy próbek stałych niż wyników pomiarów próbek ciekłych. Obserwowane różnice mogły wynikać z dwóch czynników. Po pierwsze przygotowana zawiesina próbki jest niejednorodna przez co pobieranie jej pipetą może prowadzić do pobieranie niereprezentatywnej porcji próbki względem całości próby. Po drugie naniesiona na dysk pomiarowy porcja próbki może mieć niehomogeniczny rozkład, co również wpływa na obniżenie precyzji procedury analitycznej.

8.4.4. Dokładność

Dokładność stosowanej procedury analitycznej sprawdzono przez oznaczenie analitu w materiale odniesienia z certyfikowaną zawartością składników (fluoryt GBW 07253 (Fluorspar)), w sześciu niezależnych pomiarach przez sprawdzenie, czy uzyskana wartość różni się istotnie statystycznie z wartością odniesienia przy pomocy testu t-Studenta [Namieśnik i Konieczka 2007]. Hipotezą zerową było stwierdzenie braku istotnie statystycznej różnicy między uzyskaną wartością zawartości analitu a wartością odniesienia. Hipotezą alternatywną było stwierdzenie występowania istotnych statystycznie różnic między uzyskaną wartością zawartości analitu a wartością odniesienia.

W Tabeli 12 umieszczono porównanie wyników pomiarów materiału odniesienia z certyfikowaną zawartością składników uzyskanego za pomocą walidowanej procedury analitycznej z rzeczywistą zawartością wapnia w badanym materiale. Potwierdzono, że brak jest statystycznie istotnych różnic w oznaczonej ilości wapnia za pomocą walidowanej procedury analitycznej a rzeczywistą wartością tego pierwiastka w tym materiale.

Tabela 12. Porównanie wyników pomiarów materiału odniesienia z certyfikowaną zawartością składników z rzeczywistą wartością bez uwzględnienia wartości niepewności pomiarów

Średnia zmierzona zawartość Ca w CRM ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	SD ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Rzeczywista zawartość Ca w CRM($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	test t-Studenta: p
0,42	0,06	0,43	0,69

8.5. Oszacowanie niepewność wyników pomiarów

W danych literaturowych istnieje bardzo mała ilość doniesień o badaniach nad niepewnością wyników pomiarów wykonanych za pomocą spektrometrii TXRF i wpływających na nią czynnikach.

Niepewność pomiaru została oszacowana zgodnie z zalecaniami Namieśnika i Konieczki [2007] jako wynik \pm rozszerzona niepewność (U). Rozszerzona niepewność została obliczona na podstawie wzoru (13).

$$U = k u_{c(y)} \quad (13)$$

gdzie:

U – rozszerzona niepewność ($g \cdot g^{-1}$),

k – współczynnik rozszerzenia,

$u_{c(y)}$ – złożona standardowa niepewność wyniku oznaczenia y ($g \cdot g^{-1}$).

Jako wartość współczynnika k przyjęto wartość dwa. Złożona standardowa niepewność wyniku oznaczenia została obliczona na podstawie niepewności parametrów wpływających na wartość wyniku analiz z zastosowaniem prawa propagacji niepewności zgodnie z wzorem (14).

$$u_{c(y)}^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\delta f}{\delta x_i} \right)^2 u_{(x_i)}^2 \quad (14)$$

gdzie:

$u_{c(y)}$ – złożona standardowa niepewność wyniku oznaczenia y ($g \cdot g^{-1}$),

n – ilość pomiarów,

x_i – wynik pomiaru i, gdzie $i \in N$ ($g \cdot g^{-1}$),

f – zależność $y = f(x_1, x_2 \dots x_n)$,

$u_{(x_i)}$ – standardowa niepewność pomiaru ($g \cdot g^{-1}$).

Wpływ niepewności poszczególnych parametrów procesu analitycznego na wartość złożonej standardowej niepewności wyniku oznaczenia przedstawiono za pomocą diagramu Ishikawy (Rysunek 27) oraz w Tabeli 13.

Zawartość fluoru w postaci fluorku wapnia w próbkach można obliczyć na podstawie wzoru (15).

$$C_{F(CaF_2)} = \frac{N_i S_{IS} m_{IS} 2 M_F}{N_{IS} S_i m M_{Ca}} \quad (15)$$

gdzie:

$C_{F(CaF_2)}$ – zawartość fluoru w postaci CaF_2 ($g \cdot g^{-1}$),

N_i – pole powierzchni piksu analitu (j. u. p.),

S_{IS} – czułość sygnału detektora względem wzorca wewnętrznego (j. u.),

m_{IS} – masa wzorca wewnętrznego (g),

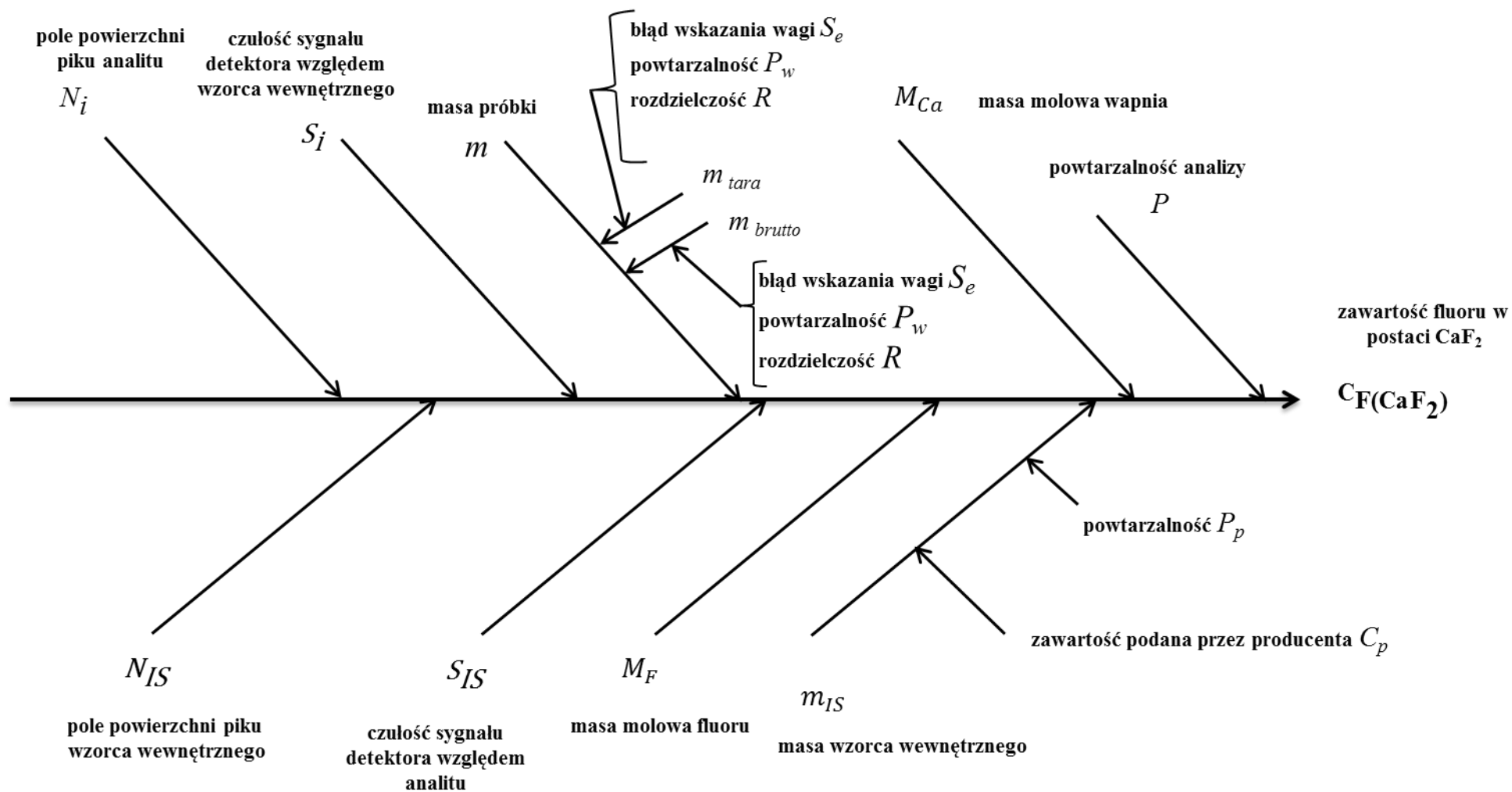
M_F – masa molowa fluorku ($g \cdot mol^{-1}$),

N_{IS} – pole powierzchni piksu wzorca wewnętrznego (j. u. p.),

S_i – czułość sygnału detektora względem analitu (j. u.),

m – masa próbki (g),

M_{Ca} – masa molowa wapnia ($g \cdot mol^{-1}$).



Rysunek 27. Wpływ niepewności poszczególnych parametrów procesu analitycznego na wartość złożonej standardowej niepewności wyniku oznaczenia zawartości fluoru w postaci fluorku wapnia (objaśnienia skrótów znajdują się we wzorze (15))

Tabela 13. Wartość poszczególnych parametrów procesu analitycznego wpływających na wartość złożonej standardowej niepewności wyniku oznaczenia zawartości fluoru w postaci fluorku wapnia (objaśnienia skrótów znajdują się na Rysunku 27 i we wzorze (15))

Parametr	Wartość parametru x	Standardowa niepewność parametru $u(x)$	Rodzaj standardowej niepewności	Rodzaj rozkładu	Standardowa niepewność pomiaru	Wartość standardowej niepewności pomiaru
N_i (u. j. p.)	$4,95 \cdot 10^5$	$6,00 \cdot 10^3$	A	t-Studenta	$\left(\frac{u_{(N_i)}}{N_i}\right)^2$	$1,47 \cdot 10^{-4}$
N_{IS} (u. j. p.)	$8,53 \cdot 10^5$	$6,01 \cdot 10^3$	A	t-Studenta	$\left(\frac{u_{(N_{IS})}}{N_{IS}}\right)^2$	$4,96 \cdot 10^{-5}$
S_i (j. u.)	$1,08 \cdot 10^{-1}$	$1,28 \cdot 10^{-6}$	A	t-Studenta	$\left(\frac{u_{(S_i)}}{S_i}\right)^2$	$1,40 \cdot 10^{-10}$
S_{IS} (j. u.)	$0,93 \cdot 10^{-1}$	$1,61 \cdot 10^{-4}$	A	t-Studenta	$\left(\frac{u_{(S_{IS})}}{S_{IS}}\right)^2$	$3,02 \cdot 10^{-10}$
$m_{IS} = \sqrt{u_{C_p}^2 + u_{P_p}^2}$						
C_p (g)		$5,00 \cdot 10^{-8}$	B	trójkątny	$\left(\frac{u_{C_p}}{\sqrt{6}}\right)$	$2,89 \cdot 10^{-8}$
P_p (g)		$1,00 \cdot 10^{-6}$	A	t-Studenta	$u^2(P_w)$	$1,00 \cdot 10^{-12}$
m_{IS} (g)	$1,25 \cdot 10^{-1}$	$2,89 \cdot 10^{-8}$			$\left(\frac{u_{(m_{IS})}}{m_{IS}}\right)^2$	$5,33 \cdot 10^{-14}$
$u(m) = \sqrt{u^2(m_{brutto}) + u^2(m_{tara})}$; $u(m_{brutto}) = u(m_{tara})$; $u(m) = \sqrt{2 u_{S_e}^2 + 2 u_R^2 + 2 SD^2(m) - 2 u_{S_e}^2 - 2 u_R^2}$						
S_e (mg)		$1,00 \cdot 10^{-5}$	B	prostokątny	$\left(\frac{u_{S_e}}{\sqrt{3}}\right)$	$5,77 \cdot 10^{-6}$
P_w (mg)		$1,00 \cdot 10^{-5}$	A	t-Studenta	$u^2(P_w)$	$1,00 \cdot 10^{-10}$
R (mg)		$1,00 \cdot 10^{-5}$	B	prostokątny	$\left(\frac{u_R}{\sqrt{3}}\right)$	$5,77 \cdot 10^{-6}$
m (g)	$2,05 \cdot 10^{-2}$	$1,41 \cdot 10^{-10}$			$\left(\frac{u_{(m)}}{m}\right)^2$	$4,76 \cdot 10^{-17}$
M_F (g · mol ⁻¹)	18,99	$5,00 \cdot 10^{-8}$	B	prostokątny	$\left(\frac{u(M_F)}{\sqrt{3} M_F}\right)^2$	$2,31 \cdot 10^{-18}$

Tabela 13. (c.d.)

Parametr	Wartość parametru x	Standardowa niepewność parametru $u(x)$	Rodzaj standardowej niepewności	Rodzaj rozkładu	Standardowa niepewność pomiaru	Wartość standardowej niepewności pomiaru
M_{Ca} ($g \cdot mol^{-1}$)	40,08	$4,00 \cdot 10^{-3}$	B	prostokątny	$\left(\frac{u(M_{Ca})}{\sqrt{3} M_{Ca}}\right)^2$	$3,32 \cdot 10^{-9}$
P ($g \cdot g^{-1}$)		$3,27 \cdot 10^{-2}$	A	t-Studenta	$u^2(P)$	$1,07 \cdot 10^{-3}$

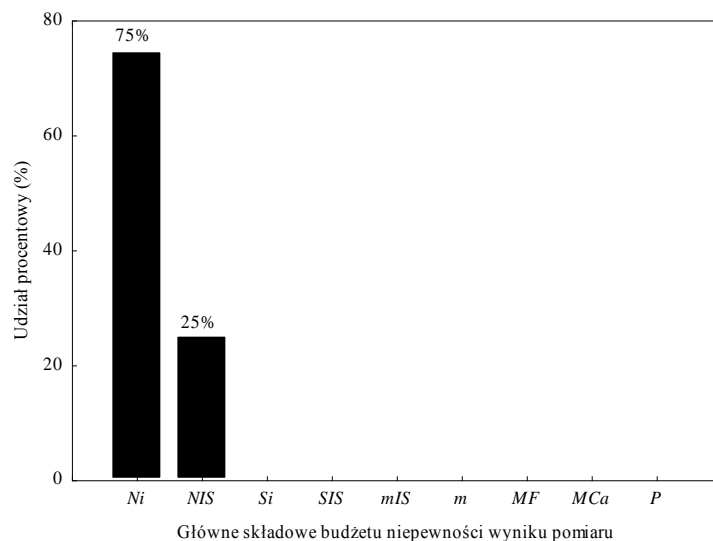
Na podstawie wzorów (13), (14) i (15) wyznaczono wartość złożonej standardowej niepewności zawartości fluoru w postaci fluorku wapnia w próbce obliczono stosując prawo propagacji niepewności (wzór (16)).

$$\frac{u(C_{F(CaF_2)})}{C_{F(CaF_2)}} = \sqrt{\left(\frac{u_{N_i}}{N_i}\right)^2 + \left(\frac{u_{S_{IS}}}{S_{IS}}\right)^2 + \left(\frac{u_{m_{IS}}}{m_{IS}}\right)^2 + \left(\frac{u_{M_F}}{M_F}\right)^2 + \left(\frac{u_{N_{IS}}}{N_{IS}}\right)^2 + \left(\frac{u_{S_i}}{S_i}\right)^2 + \left(\frac{u_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{u_{M_{Ca}}}{M_{Ca}}\right)^2 + u_{(P)}^2} \quad (16)$$

Podstawiając wartości znajdujące się w Tabeli 13 do wzoru (16) otrzymano wynik oznaczenia oraz wartość rozszerzonej niepewności U pomiaru równej:

$$C_{F(CaF_2)} \pm U (k=2) = 0,426 \pm 0,012 g \cdot g^{-1}$$

Na Rysunku 28 przedstawiono udział procentowy poszczególnych źródeł niepewności w oszacowanej niepewności złożonej $C_{F(CaF_2)}$. Dominującym czynnikiem wpływającym na niepewność pomiaru jest pole powierzchni analitu (75%). Trzykrotnie mniejszy wpływ na niepewność pomiaru ma pole powierzchni wzorca wewnętrznego. Pozostałe parametry nie wpływają na niepewność pomiaru.



Rysunek 28. Udział głównych składowych w oszacowanej niepewności pomiaru zawartości fluoru w postaci fluorku wapnia (objaśnienie skrótów znajduje się na Rysunku 27 i we wzorze (15))

Przedstawiony na Rysunku 27 wpływ niepewności poszczególnych parametrów procesu analitycznego na wartość złożonej standardowej niepewności wyniku oznaczenia jest zgodny z wynikami Floora i jego zespołu [2015]. W ich pracy zwrócono uwagę na fakt, że niemożliwe jest proste określenie czynników wpływających na powtarzalność rozkładu przestrzennego próbki na dysku pomiarowym za pomocą modelu teoretycznego. Jednocześnie jest to zmienna o największym wpływie na niepewność wyników pomiarów. W badaniach Cherkashina i jego współpracowników [2013] nad oznaczaniem Rb, Sr, Cs, Ba i Pb w skaleniach stwierdzono, że niepewność wyników oznaczeń związana z procesem przygotowania próbki jest zanedbywalna, w porównaniu z wartością niepewności pomiaru na etapie pomiaru próbki. Identyczne obserwacje zanotowano w wynikach niniejszej pracy, gdzie wskazano wpływ jedynie dwóch czynników wpływających na niepewność wyników pomiaru (pole powierzchni analitu (75%) i pole powierzchni wzorca wewnętrznego (25%)) (Rysunek 28).

8.6. Dokładność procedury analitycznej z uwzględnieniem niepewności pomiaru

Po wyznaczeniu niepewności pomiaru ponownie sprawdzono dokładność procedury analitycznej wykorzystując następującą nierówność (wzór (17)) [Namieśnik i Konieczka 2007]:

$$|x_i - x_{\text{odn}}| < 2 \sqrt{u_{(x_i)}^2 + u_{(x_{\text{odn}})}^2} \quad (17)$$

gdzie:

x_i – wartość oznaczenia ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$),

x_{odn} – wartość odniesienia ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$),

$u_{(x_i)}$ – niepewność wyniku oznaczenia ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$),

$u_{(x_{\text{odn}})}$ – niepewność wartości odniesienia ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$).

Gdy powyższa nierówność jest spełniona, wówczas istnieją podstawy by uznać, że uzyskany wynik jest zgodny z wartością odniesienia. W Tabeli 14 przedstawiono wartości obu stron nierówności opisanej wzorem (17). Potwierdzono zgodność uzyskanej wartości pomiarów z wartością odniesienia.

Tabela 14. Dokładność procedury analitycznej z uwzględnieniem niepewności pomiaru. Do oceny dokładności procedury użyto wzór (17)

Niepewność wyniku oznaczenia ($u_{(x_i)}$) ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Niepewność wartości odniesienia ($u_{(x_{\text{odn}})}$) ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	$ x_i - x_{\text{odn}} $	$2 \sqrt{u_{(x_i)}^2 + u_{(x_{\text{odn}})}^2}$
0,006	0,10	0,10	0,20

8.7. Przykład zastosowania procedury analitycznej oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia

Przykładem zastosowania zwalidowanej procedury analitycznej jest oznaczenie zawartości fluoru w postaci fluorku wapnia w dwóch topnikach fluorkowych – U15 i U16 otrzymanych w wyniku syntez opisanych w dalszej części pracy. Próbki zostały przygotowane do analizy zgodnie z procedurą przedstawioną na Rysunku 25. Wyniki analizy tych próbek zostały przedstawione w podrozdziale 9.8.

8.8. Porównanie metod oznaczania fluoru w topnikach fluorkowych

Uzyskane wartości parametrów walidacyjnych zwalidowanej procedury analitycznej zostały porównane z wartościami tych parametrów wyznaczonymi innymi procedurami analitycznymi oznaczania fluoru w próbkach geologicznych i topnikach fluorkowych (Tabela 15). Wyznaczona granica wykrywalności dla zwalidowanej procedury analitycznej jest najniższa wśród innych metod oznaczania fluoru przedstawionych w Tabeli 15. Porównując całkowity czas analizy próbki wśród procedur zawartych w Tabeli 15, można stwierdzić, że prowadzenie oznaczenia na podstawie zwalidowanej procedury analitycznej trwa krócej niż zastosowanie miareczkowania i jednocześnie trwa dłużej niż analiza z wykorzystaniem potencjometrii lub techniki XRF.

Nie jest możliwe pełne porównanie parametrów walidacyjnych procedury normatywnej określonej przez normę PN-70 H-04132 [1970] i zwalidowanej procedury analitycznej, ponieważ autorzy metody normatywnej podali wartość tylko jednego parametru walidacyjnego – wartości zakresu procedury analitycznej. Zakres procedury normatywnej mieści się w przedziale 20 – 100% zawartości CaF_2 , natomiast dla zwalidowanej procedury analitycznej jest on mniejszy i wynosi od 29% do 88% zawartości CaF_2 . Pomimo faktu, że zakres zwalidowanej procedury analitycznej jest mniejszy niż metody normatywnej, zakres pomiarowy obejmuje możliwy zakres zawartości CaF_2 w próbkach topników fluorkowych (Tabela 1).

Porównanie pomiarów zawartości fluorku wapnia w topniku U15 wykonanych według zwalidowanej procedury analitycznej oraz techniki XRD (analiza wykonana przez niezależne laboratorium firmy Cemex) pozwala stwierdzić, że zwalidowana procedura umożliwia uzyskanie bardzo zbliżonych wyników do metody stosowanej w niezależnym laboratorium. Przeprowadzenie testu statystycznego oceniającego istnienie statystycznie istotnych różnic między tymi wynikami jest niemożliwe, ponieważ laboratorium Cemex podało wynik analiz bez wartości niepewności pomiaru, odchylenia standardowego lub innej miary rozproszenia rozkładu danych.

Tabela 15. Porównanie metod oznaczania fluoru w próbkach geologicznych i topnikach fluorkowych (b.d. – brak danych)

Technika analityczna i nazwa metody	Metoda przygotowania próbki	Granica wykrywalności		Precyzja wyrażona jako SD (%)	Całkowity czas analizy (h)	Literatura
		(mg F)	(mg F · kg ⁻¹ s. m.)			
Potencjometria bezpośrednia	stapianie z NaOH topnikami	1,5 · 10 ⁻³	3	2 – 3	4	Yeager i in. 2006
XRF	tabletkowanie	1,62	812	b.d.	0,25	An i in. 2012
miareczkowanie metoda Foote	pirohydroлиза z NaOH oraz HCl	b.d.	b.d.	2 – 3	< 10	Yeager i in. 2006
miareczkowanie PN-61 H-111		b.d.	b.d.	b.d.	ok. 36	PN-70 H-04132 1970
zwalidowana procedura analityczna TXRF	ługowanie CH ₃ COOH	1,04 · 10 ⁻³	4,26 · 10 ⁻³	6,5	ok. 8	<u>badania własne</u>

9. *Otrzymywanie syntetycznych topników fluorkowych*

9.1. Wymogi stawiane topnikom fluorkowym

Topniki fluorkowe muszą spełniać szereg kryteriów, aby mogły zostać zastosowane w przemyśle. Nie mogą powodować emisji do atmosfery oraz powstawania odpadów niebezpiecznych [Kowalkiewicz i in. 2015]. Założenia procesu technologicznego powinny umożliwić wykorzystanie najlepszych dostępnych technologii, w szczególności technologii efektywnie wykorzystujących energię i surowce zapewniając racjonalne użycie wody, paliw oraz innych surowców oraz materiałów i jednocześnie ograniczając do minimum ilość powstających odpadów.

W szczególności proces otrzymywania topników fluorkowych powinien umożliwić:

- całkowite unieszkodliwienie kwasu heksafluorokrzemowego znajdującego się w substratach użytych do syntezy topnika poprzez przekształcenie tego kwasu w związek o mniejszej szkodliwości dla środowiska, tj. przekształcenia w fluorek wapnia, który nie jest klasyfikowany jako składnik odpadów niebezpiecznych,
- otrzymanie topnika fluorkowego nie zawierającego substancji stanowiących potencjalne źródło wtórnej emisji do atmosfery lotnych substancji (np. SiF_4 , SO_x , AlF_6^{3-}), które mogły uwalniać się podczas stosowania topnika w piecach przemysłowych (wykorzystanie topnika w temperaturze poniżej temperatury rozkładu termicznego CaF_2 nie prowadzi do emisji fluoru do atmosfery).

Z punktu widzenia odbiorców topnika konieczna jest możliwość modyfikowania składu topnika, w zależności do ich oczekiwań oraz dostępnych surowców. Ponadto wprowadzenie na rynek syntetycznego topnika fluorkowego musi odpowiadać rzeczywistej podaży na ten produkt. Jednocześnie metoda jego produkcji musi umożliwić zagwarantowanie pokrycia popytu na ten produkt.

Skład topnika jest zazwyczaj indywidualnie dobierany ze względu na warunki danego procesu technologicznego, w których jest wykorzystywany (m. in. temperatura, skład surowców, oczekiwane właściwości produktu). Podstawowe właściwości topnika są normalizowane [Polska Norma PN-61 H11105 1961; Polska Norma PN-70 H-04132 1970] ze względu na konieczność uzyskania produktu o ściśle ustalonym składzie i właściwościach.

9.2. Metody otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych

Otrzymywanie syntetycznych topników fluorkowych prowadzono z wykorzystaniem odczynników chemicznych (tj. kwasu heksafluorokrzemowego (cz.), węgla wapnia (cz. d. a.)). Po potwierdzeniu uzyskania oczekiwanego składu produktu prowadzono ponowną syntezę z wykorzystaniem następujących surowców przemysłowych – kwasu heksafluorokrzemowego L oraz węgla wapnia L albo wapna posodowego.

Otrzymywanie syntetycznych topników fluorkowych prowadzono za pomocą trzech niżej opisanych metod. Wszystkie reakcje otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych prowadzono w trzech powtórzeniach. Wszystkie syntezy (za wyjątkiem tych, w których produktami były U15 i U16) prowadzono w następujących proporcjach: 15,00 g \pm 5,00 g węgla wapnia (cz. d. a.) albo węgla wapnia L rozpuszczonego w ok. 150 cm³ wody destylowanej oraz 25 cm³ 26% kwasu heksafluorokrzemowego (cz.) albo 26% kwasu heksafluorokrzemowego L. Kwas fluorokrzemowy był dodawany porcjami 1 cm³ co 5 minut. Po dodaniu ostatniej porcji kwasu prowadzono reakcję jeszcze przez 30 minut. Uzyskany osad odsączono, przemyto wodą destylowaną i wysuszono do stałej masy.

Topniki fluorkowe otrzymane w wyniku reakcji prowadzonej w skali wielkolaboratoryjnej zostały oznaczone symbolem U15 i U16 (omówiono je w podrozdziale 9.8.). Topnik U15 otrzymano w wyniku reakcji zgodnie z metodą II wariant 1b, a topnik U16 metodą III wariant 2.

Na podstawie obserwacji i analizy uzyskanych produktów reakcji przeprowadzonych według różnych wariantów, wybrano parametry optymalne do opracowania procedury otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych z wykorzystaniem kwasu heksafluorokrzemowego L oraz węgla wapnia L albo wapna posodowego.

9.2.1. Metoda I

Metoda I polega na reakcji kwasu heksafluorokrzemowego i węgla wapnia za pomocą reakcji (1). W poszczególnych wariantach badano wpływ stężenia kwasu heksafluorokrzemowego, temperatury prowadzenia reakcji i zastosowania nadmiaru węgla wapnia (Rysunek 29).

Wariant 1: wpływ stężenia kwasu

substraty: H_2SiF_6 (cz.) + CaCO_3 (cz. d. a)



Wariant 2: wpływ temperatury prowadzenia reakcji

substraty: 26% H_2SiF_6 (cz.) + CaCO_3 (cz. d. a)



Wariant 3: wpływ temperatury prowadzenia reakcji

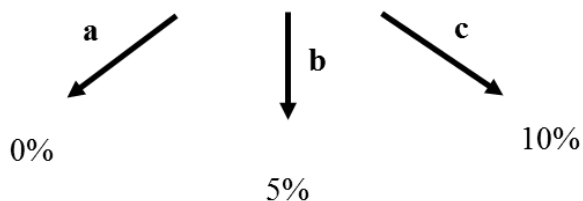
substraty: 26% H_2SiF_6 (L) + CaCO_3 (L)



Wariant 4: wpływ nadmiaru CaCO_3

substraty: 26% H_2SiF_6 (L) + CaCO_3 (L)

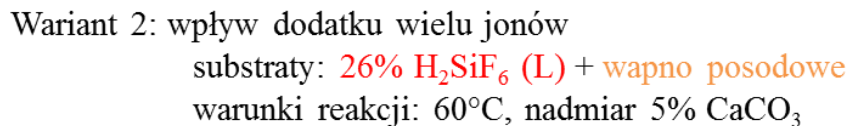
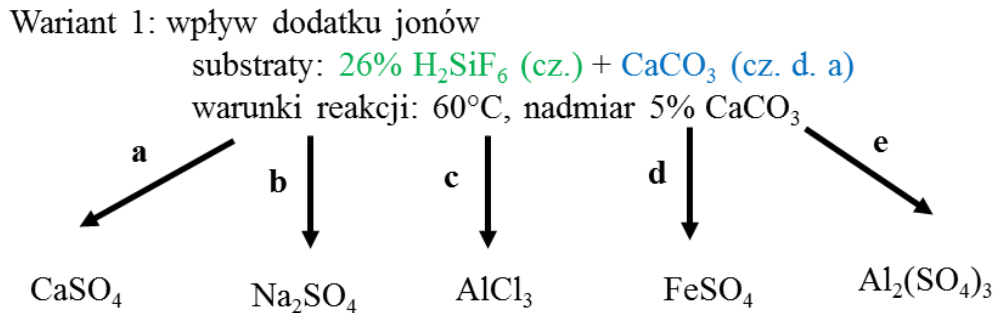
warunki reakcji: 60°C



Rysunek 29. Warianty prowadzenia reakcji otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych według metody I

9.2.2. Metoda II

Metoda II polega na reakcji kwasu heksafluorokrzemowego i węgla wapnia za pomocą reakcji (5 – 8). W poszczególnych wariantach tych reakcji badano wpływ rodzaju użytych substratów (Rysunek 30).



Rysunek 31. Warianty prowadzenia reakcji otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych według metody III

9.3. Charakterystyka substratów użytych do otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych

Otrzymywanie syntetycznych topników fluorkowych prowadzono z wykorzystaniem odczynników chemicznych i surowców przemysłowych. Poniżej omówiono wyłącznie surowce przemysłowe użyte do otrzymania syntetycznych topników fluorkowych. Pochodzenie surowców przemysłowych przedstawiono w podrozdziale 7.2.

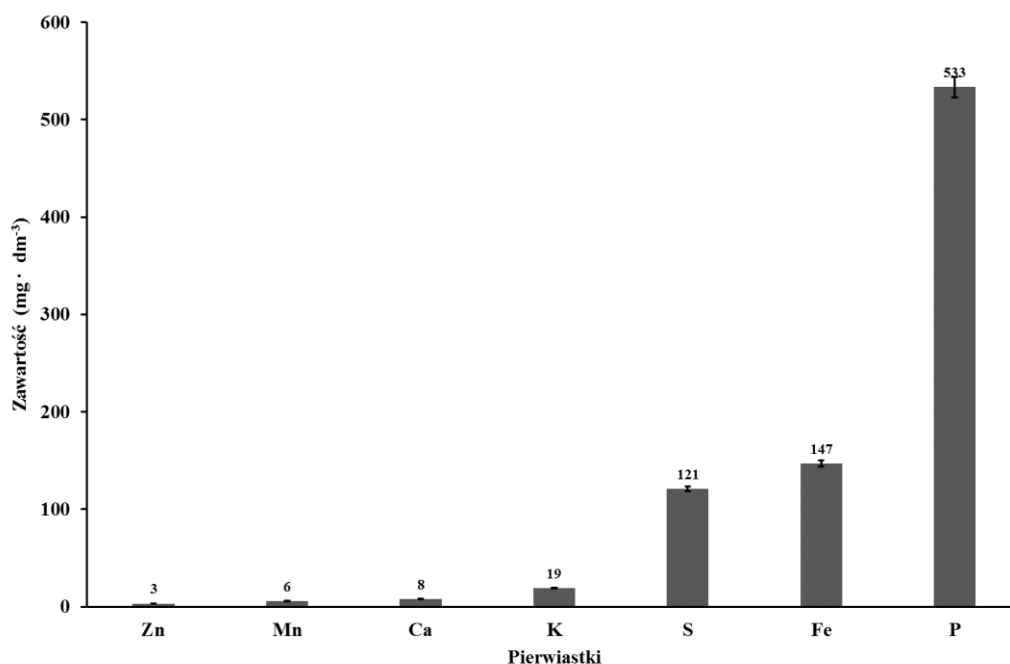
9.3.1. Właściwości kwasu heksafluorokrzemowego L

Właściwości kwasu heksafluorokrzemowego powstającego jako produkt uboczny procesów przemysłu fosforowego są objęte wytycznymi BAT⁹ dla przemysłu wielkotonażowych związków nieorganicznych – amoniaku, kwasów i nawozów sztucznych [Komisja Europejska 2007]. „W myśl BAT procesy (...) należy przeprowadzać tak, aby

⁹ BAT – (ang. *best available technology*) najlepsze dostępne techniki, czyli zgodnie z Ustawą z dnia 27 kwietnia 2001 roku Prawo ochrony środowiska (Dz.U. 2001 nr 62 poz. 627) „najbardziej efektywny i zaawansowany poziom rozwoju technologii i metod prowadzenia danej działalności, który wskazuje możliwe wykorzystanie poszczególnych technik jako podstawy przy ustalaniu dopuszczalnych wielkości emisji i innych warunków pozwolenia mających na celu zapobieganie powstawaniu, a jeżeli nie jest to możliwe, ograniczenie emisji i oddziaływania na środowisko jako całość”.

wytworzony fosfogips i kwas fluorokrzemowy znalazły rynek zbytu, a jeśli takowego nie ma, aby można je było zutylizować. Proces prowadzi się do uzyskania stężenia H_2SiF_6 wynoszącego do 15% (taki kwas przesyła się do wytwórni heksafluorokrzemianu sodu) lub 20% (kwas o takim stężeniu jest oferowany jako kwas handlowy)”. Analiza rynku kwasu heksafluorokrzemowego pozwala stwierdzić, że jest on oferowany na poziomie stężeń 18% – 35%.

Gęstość kwasu heksafluorokrzemowego L o stężeniu procentowym 26 – 29% wynosiła $1,23 \pm 0,01 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Zawartość zanieczyszczeń obecnych w tym kwasie przedstawiono na Rysunku 32.



Rysunek 32. Zawartość zanieczyszczeń w kwasie heksafluorokrzemowym L ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) powstającym jako produkt uboczny procesów przemysłu fosforowego użytego jako substrat do produkcji syntetycznych topników fluorkowych (wyniki oznaczenia uzyskaną techniką TXRF)

Dominującym zanieczyszczeniem kwasu heksafluorokrzemowego L był fosfor obecny na poziomie stężeń równym $533 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Kolejnymi pierwiastkami stanowiącymi zanieczyszczenia były żelazo ($147 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) oraz siarka ($121 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$). Pozostałe oznaczone pierwiastki (tj. wapń, mangan, cynk) występują w badanym kwasie na poziomie stężeń poniżej $20 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Niewiele jest danych literaturowych opisujących skład i właściwości fizyczne niezagospodarowanego lub handlowo dostępnego kwasu heksafluorokrzemowego powstającego jako produkt uboczny procesów przemysłu fosforowego. W pracy Batiha i Al-Harashseh [2011] został użyty niezagospodarowany H_2SiF_6 z zakładu produkującego kwas

fosforowy(V) w Jordanii (Jordan Phosphate Mines Company). Porównanie składu i właściwości H_2SiF_6 używanego w niniejszej pracy doktorskiej i używanego w badaniach Batiha i jego zespołu [2011] oraz Kima i Lee'a [2002] przedstawiono w Tabeli 16.

Tabela 16. Porównanie składu i właściwości fizycznych H_2SiF_6 będący produktem ubocznym procesów przemysłu fosforowego wytworzonego w zakładach Luvena S.A. w Luboniu (badania własne), w zakładach produkujących kwas fosforowy w Jordanii (Jordan Phosphate Mines Company) [Batiha i Al-Harashseh 2011] oraz w zakładach produkujących HF w Korei Południowej [Kim i Lee 2002]

	Kwas heksafluorokrzemowy powstający jako produkt uboczny w:		
	Jordan Phosphate Mines Company	Luvena S.A.	zakładzie otrzymywaniu HF w Korei Południowej
Gęstość ($g \cdot cm^{-1}$)	1,18	$1,23 \pm 0,01$	1,22
Stężenie (%) (m/m)	20	26 – 29*	20
P ($mg \cdot dm^{-3}$)	66	533	b.d.
Fe ($mg \cdot dm^{-3}$)	21	147	b.d.

* – kwas został zatężony przez odparowanie rozpuszczalnika; b.d. – brak danych

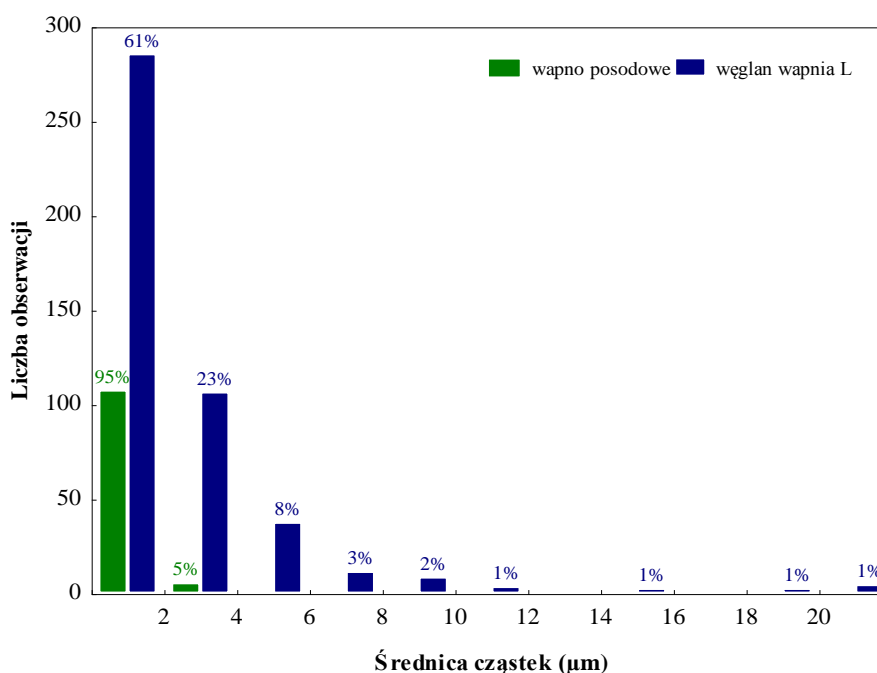
Wyznaczona gęstość i stężenie kwasu heksafluorokrzemowego L są zgodne z danymi literaturowymi (Tabela 16). Porównując skład kwasu heksafluorokrzemowego pochodzącego z różnych zakładów przemysłowych można stwierdzić, że stężenie fosforu oraz żelaza jest o dwa rzędy wielkości wyższe w kwasie produkowanym przez zakłady Luvena S.A.

9.3.2. Właściwości technicznego węgla wapnia L oraz wapna posodowego

Wilgotność węgla wapnia L oraz wapna posodowego użytych do otrzymywania syntetyczny topników fluorkowych wynosiła odpowiednio $2,0\% \pm 0,5\%$ i $64,3\% \pm 0,5\%$. Natomiast pH węgla wapnia L wynosiło $9,0 \pm 0,5$, a wapna posodowego mieściło się w zakresie $12,0 \pm 0,5$.

Histogram średnicy cząstek węgla wapnia L i wapna posodowego zastał przedstawione na Rysunku 33. Rozkład uziarnienie obu próbek był rozkładem prawoskośnym. Zakres uziarnienia węgla wapnia L i wapna posodowego wynosił odpowiednio 0 – 4 μm i 0 – 20 μm . Średnicę mniejszą niż 2 μm ma 95% cząstek wapna posodowego i 61% cząstek węgla wapnia L. Wapno posodowe charakteryzuje się mniejszymi rozmiarami cząstek niż

węglan wapnia L oraz znacznie mniejszym rozstępem uziarnienia niż rozstęp uziarnienia węglanu wapnia L.



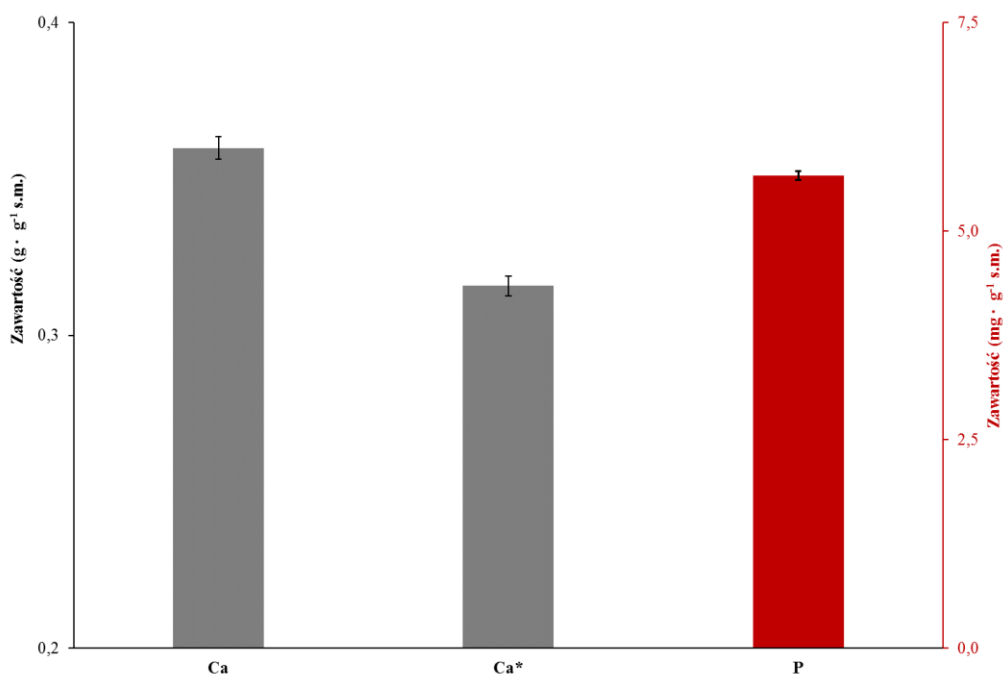
Rysunek 33. Histogram średnicy cząstek (µm) węglanu wapnia L i wapna posodowego

Zawartości wybranych składników głównych i śladowych w węglanie wapnia L i wapnie posodowym zostały przedstawione odpowiednio na Rysunku 34 i 35. Zawartość wapnia w węglanie wapnia L wynosiła $0,36 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ s. m. (oznaczona techniką TXRF) i $0,32 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ s. m. (oznaczona techniką ICP-OES). Jedynym oznaczonym składnikiem śladowym węglanu wapnia L był fosfor obecny w próbce na poziomie stężeń $5,67 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ s. m.

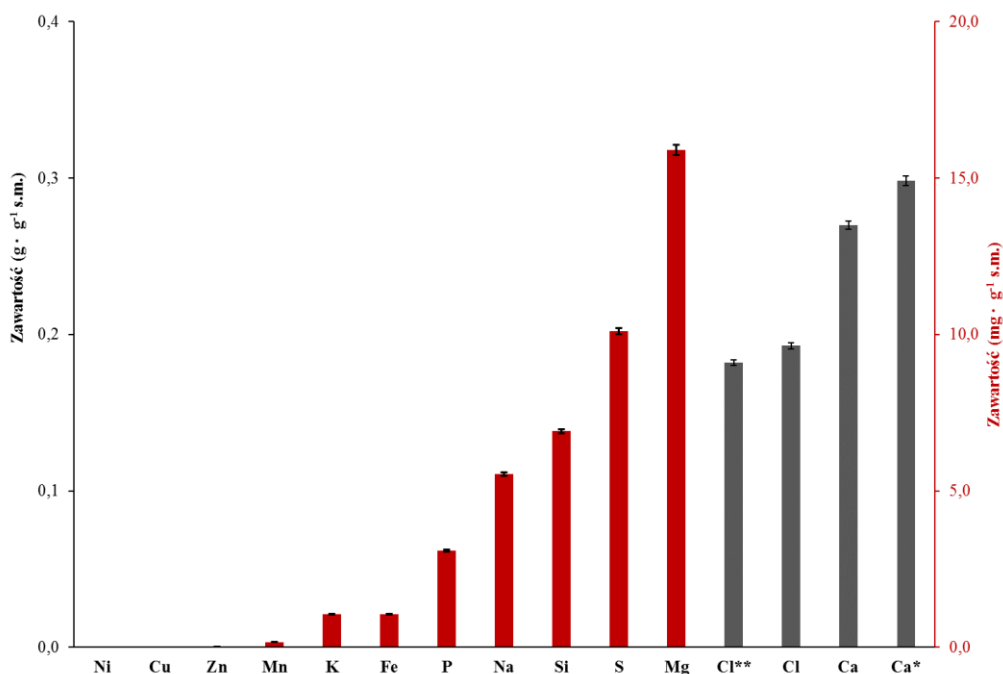
Zawartość wapnia w wapnie posodowym wynosiła $0,27 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ s. m. (oznaczona techniką TXRF) i $0,29 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ s. m. (oznaczona techniką ICP-OES). W wapnie posodowym znajduje się znacznie więcej zanieczyszczeń niż w technicznym węglanie wapnia. Zamieszczeniem występującym na najwyższym poziomie stężeń był chlor, którego zawartość w wapnie posodowym wynosiła $0,19 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ s. m. (oznaczona techniką TXRF) i $0,18 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ s. m. (oznaczona argentometrycznie). Do najważniejszych śladowych składników wapna posodowego można zaliczyć magnez ($15,9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ s. m.), siarkę ($10,1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ s. m.), krzem ($6,9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ s. m.), sód ($5,5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ s. m.), fosfor ($3,1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ s. m.), żelazo ($1,07 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ s. m.) i potas ($1,07 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ s. m.).

Różnice w uzyskanych wynikach analiz zawartości wapnia przeprowadzonych niezależnie dwoma technikami mógł być spowodowany błędami przypadkowymi [Towett i in. 2013]. Oznaczenie chloru przy pomocy spektrometrii TXRF może być obarczone błędem

wynikającym z ulotnienia się chlorków podczas przygotowywania próbki do oznaczenia [Hoogerstraete i in. 2014].



Rysunek 34. Zawartość wapnia ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ s. m.) i składników śladowych ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ s. m.) w węglanie wapnia L użytym do otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych (oznaczona techniką TXRF za wyjątkiem Ca^* – oznaczony techniką ICP-OES)

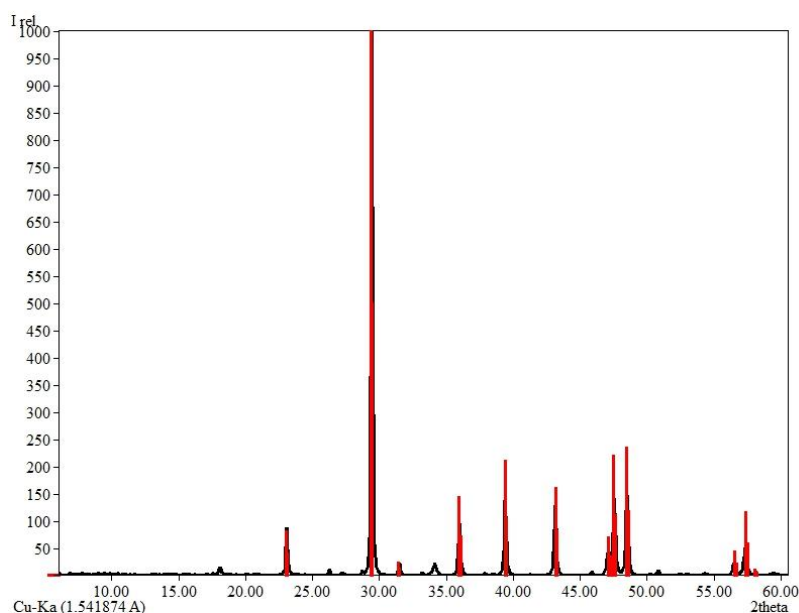


Rysunek 35. Zawartość wapnia i chloru ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ s. m.) oraz składników śladowych ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ s. m.) w wapnie posodowym użytym do otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych (oznaczona techniką TXRF za wyjątkiem: Ca^* – oznaczony techniką ICP-OES)

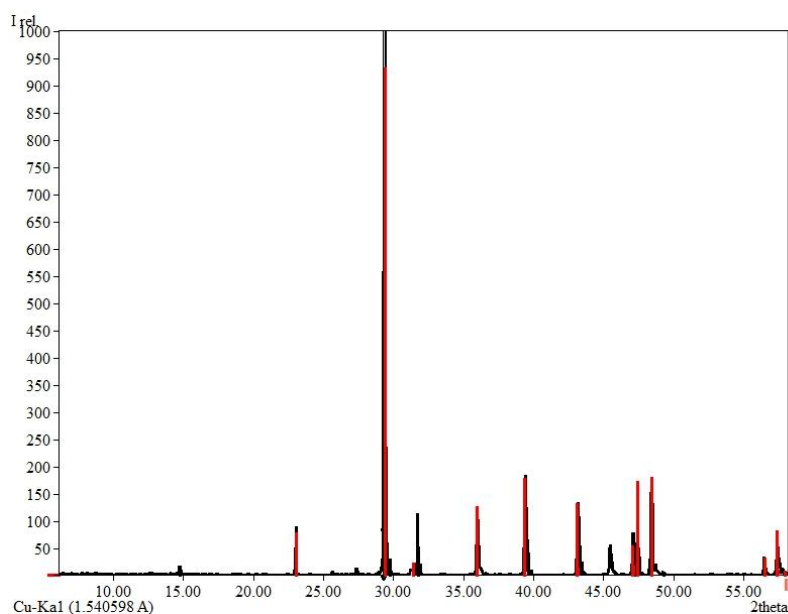
Na Rysunku 36 i 37 umieszczono dyfraktogramy odpowiednio węgla wapnia L i wapna posodowego. Dyfraktogram węgla wapnia L i wapna posodowego charakteryzują się silnymi sygnałami dyfrakcyjnymi węgla wapnia (kalcytu) znajdującymi się przy 23,1°, 29,4°, 36,0°, 39,4°, 43,2°, 47,6°, 48,5° i 57,3° kąta 2θ. Nie stwierdzono obecności innych związków w badanych substancjach.

Na dyfraktogramie nie była możliwa identyfikacja innych składników tego materiału. Możliwą przyczyną braku możliwości potwierdzenia obecności innych związków w wapnie posodowym mógł być wysoki poziom tła. Ponadto w przypadku związków higroskopijnych (np. CaCl₂), ich pomiar za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej jest bardzo trudny lub wręcz niemożliwy.

Skład i właściwości chemiczne wapna posodowego użytego do otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych są zgodne z danymi literaturowymi opisującymi skład tego materiału składowanego w Janikowie [Folek i in. 2012]. Badania Siuty [2007], Jelińskiego i jego grupy badawczej [2011] oraz Ziółkowskiej i jej zespołu [2013] nad składem wapna posodowego z Janikowa wskazywały, że dominującym składnikiem (ok. 80% (m/m)) wapna posodowego jest węgiel wapnia. Zmierzona wartość pH wapna posodowego jest zgodna z wyżej wymienionymi publikacjami – we wszystkich pracach wartość pH wapna posodowego wynosiła ok. 12.



Rysunek 36. Dyfraktogram węgla wapnia L użytego do otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych (kolorem czerwonym zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaCO₃)



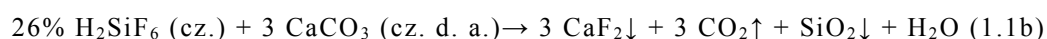
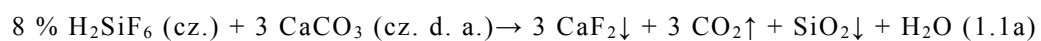
Rysunek 37. Dyfraktogram wapna posodowego użytego do otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych (kolorem czerwonym zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaCO₃)

9.4. Optimalizacja procedury otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych

Optimalizacja procedury otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych wykonano na podstawie obserwacji i analiz uzyskanych produktów reakcji prowadzonych według trzech niżej przedstawionych metod oraz ich wariantów.

9.4.1. Metoda I

9.4.1.1. Wariant 1: Wpływ stężenia użytego kwasu heksafluorokrzemowego



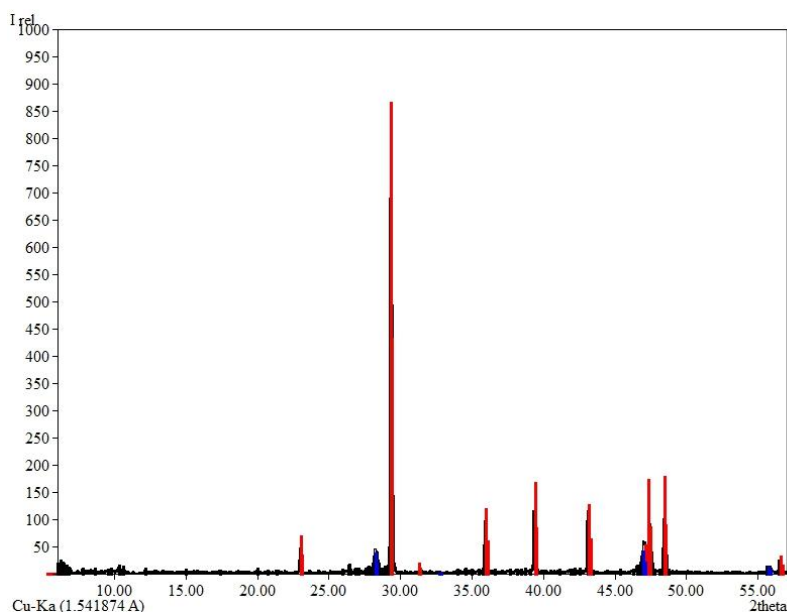
Wariant 1: wpływ stężenia kwasu

substraty: H_2SiF_6 (cz.) + CaCO_3 (cz. d. a)



Obserwacje: Podczas prowadzenia obu reakcji wytrącał się biały drobnoziarnisty osad oraz wydzielal się bezbarwny i bezwonny gaz (CO_2).

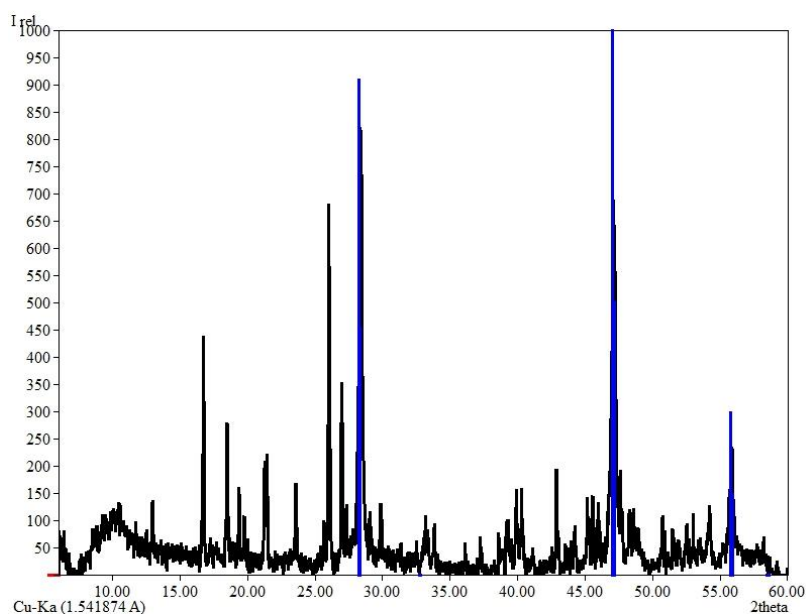
Reakcja charakterystyczna (12) wykrywania jonów F^- potwierdziła ich obecność w uzyskanych topnikach. Analiza dyfraktogramów produktów reakcji (1.1a) i (1.1b) (Rysunek 38 i Rysunek 39) potwierdziła uzyskanie CaF_2 i wykluczenie obecności SiF_6^{2-} . Na dyfraktogramie widoczne są charakterystyczne refleksy fluorku wapnia przy wartościach $28,6^\circ$, $47,5^\circ$ i $56,3^\circ 2\theta$. Jednocześnie nie stwierdzono obecności sygnałów charakterystycznych dla Na_2SiF_6 , CaSiF_6 i SiF_4 . Produkt reakcji zawiera również nieprzereagowany CaCO_3 .



Rysunek 38. Dyfraktogram topnika fluorkowego uzyskanego w wyniku reakcji (1.1a) 8% kwasu heksafluorokrzemowego (cz.) z węglanem wapnia (cz. d. a.) (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF_2 , kolorem czerwonym – CaCO_3)

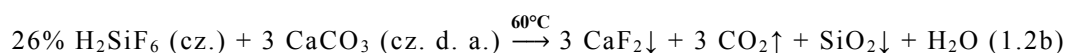
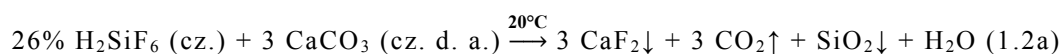
W obu odmianach tego wariantu uzyskano oczekiwany skład produktów. Oznacza to, że metoda I umożliwia zagospodarowanie kwasu heksafluorokrzemowego w szerokim zakresie stężeń. Co zostało również potwierdzone przez badania Zorya i Krota [1993] oraz Bechera i Massonne'a [1977; 1978].

Korzyścią z zastosowania bardziej stężonego roztworu kwasu jest mniejsza objętość mieszaniny reakcyjnej oraz krótszy czas jej sączenia. Z drugiej strony stosowanie bardziej stężonego kwasu wiąże się z większymi nakładami energetycznym i finansowymi, z uwagi na konieczność zatężenia kwasu przed jego użyciem. Z powodu krótszego czasu oddzielania stałych produktów reakcji z mieszaniny reakcyjnej przy użyciu kwasu o stężeniu 26%, wybrano optymalne stężenie kwasu heksafluorokrzemowego równe 26%.



Rysunek 39. Dyfraktogram topnika fluorkowego uzyskanego w wyniku reakcji (1.1b) 26% kwasu heksafluorkrzemowego (cz.) z węglanem wapnia (cz. d. a.) (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF_2)

9.4.1.2. Wariant 2: Wpływ temperatury prowadzenia reakcji



Wariant 2: wpływ temperatury prowadzenia reakcji

substraty: 26% H_2SiF_6 (cz.) + CaCO_3 (cz. d. a.)

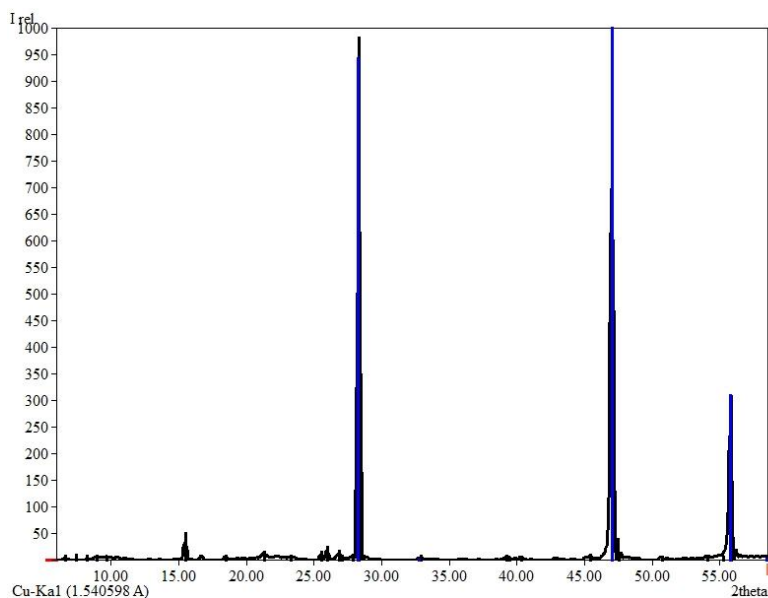


Obserwacje: Podczas prowadzenia obu reakcji wytrącał się biały drobnoziarnisty osad oraz wydzielał się bezbarwny i bezwonny gaz (CO_2). Podczas sączenia mieszaniny reakcyjnej w podwyższonej temperaturze zaobserwowano znaczną poprawę jej sączenia.

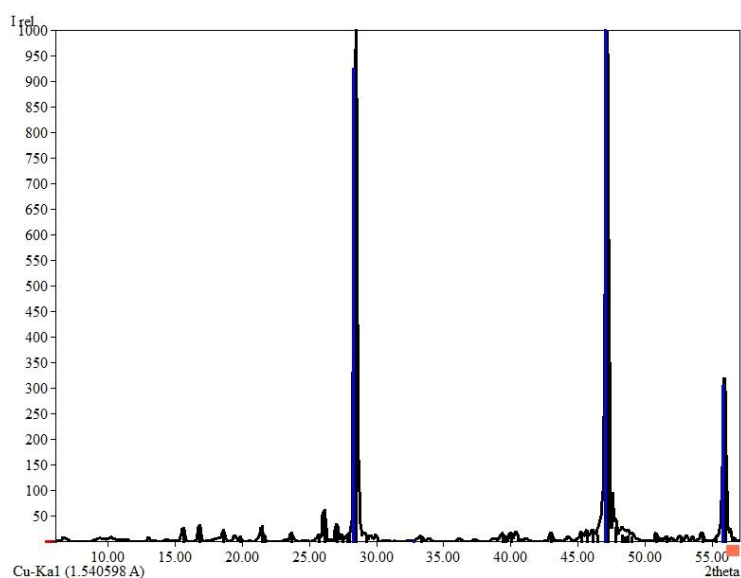
Reakcja charakterystyczna (12) wykrywania jonów F^- potwierdziła ich obecność w uzyskanych topnikach. Analiza dyfraktogramów produktów reakcji (1.2a) i (1.2b) (Rysunek 40 i Rysunek 41) potwierdziła uzyskanie CaF_2 i wykluczenie obecności SiF_6^{2-} . Na dyfraktogramie widoczne są charakterystyczne refleksy fluorku wapnia przy wartościach $28,6^\circ$,

47,5° i 56,3° 2θ. Jednocześnie nie stwierdzono obecności sygnałów charakterystycznych dla Na_2SiF_6 , CaSiF_6 i SiF_4 .

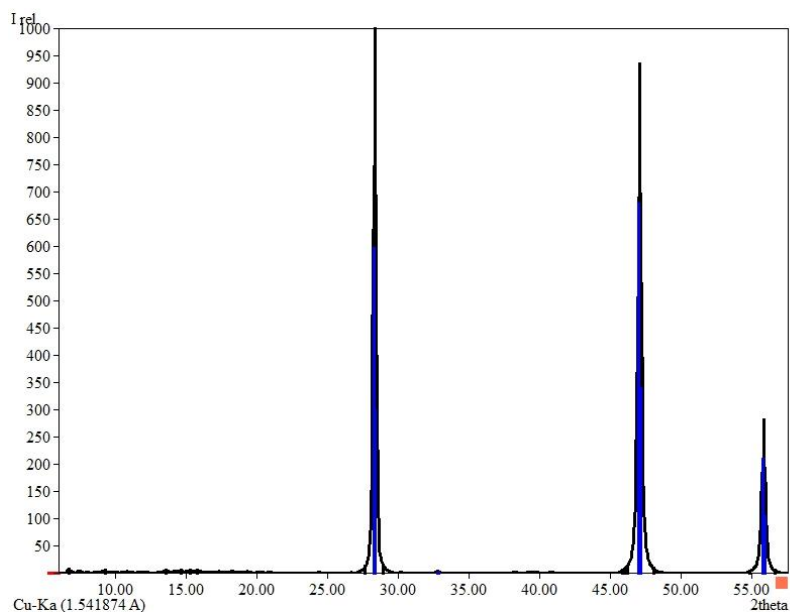
Z uwagi na znaczną łatwość sączenia mieszaniny reakcyjnej przy prowadzeniu reakcji w temperaturze 60°C, wybrano optymalną temperaturę prowadzenia reakcji wynoszącą 60°C.



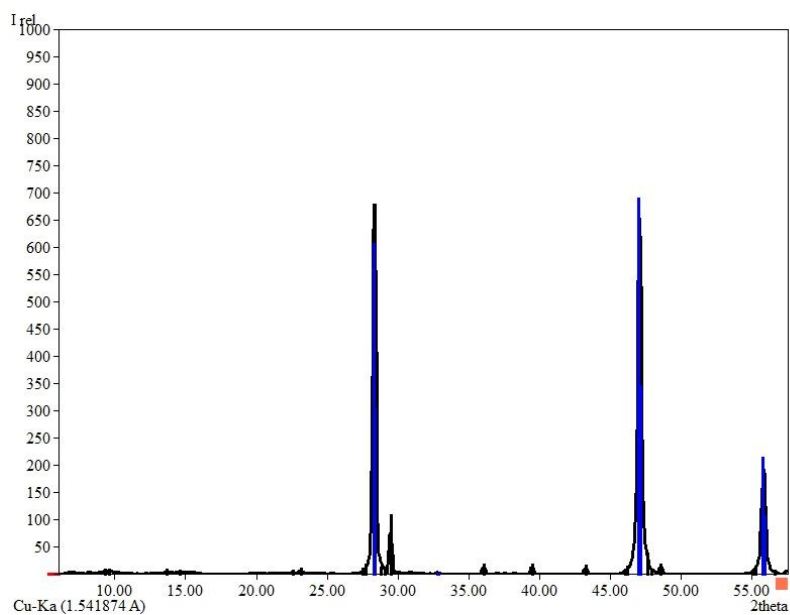
Rysunek 40. Dyfraktogram topnika fluorkowego uzyskanego w wyniku reakcji (1.2a) 26% kwasu heksafluorokrzemowego (cz.) z węglanem wapnia (cz. d. a.) w temperaturze 20°C (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF_2)



Rysunek 41. Dyfraktogram topnika fluorkowego uzyskanego w wyniku reakcji (1.2b) 26% kwasu heksafluorokrzemowego (cz.) z węglanem wapnia (cz. d. a.) w temperaturze 60°C (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF_2)



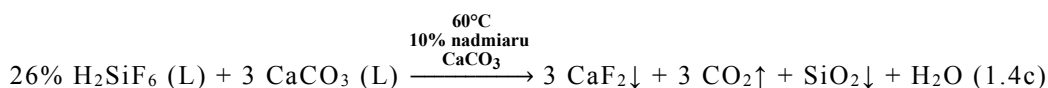
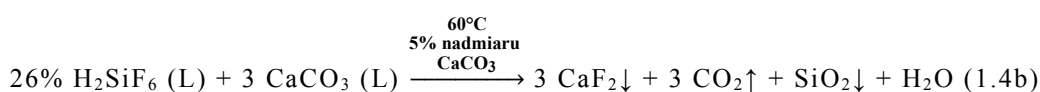
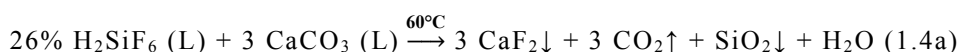
Rysunek 42. Dyfraktogram topnika fluorkowego uzyskanego w wyniku reakcji (1.3a) 26% kwasu heksafluorokrzemowego L z węglanem wapnia L w temperaturze 20°C (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF_2)



Rysunek 43. Dyfraktogram topnika fluorkowego uzyskanego w wyniku reakcji (1.3b) 26% kwasu heksafluorokrzemowego L z węglanem wapnia L w temperaturze 60°C (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF_2 , kolorem czerwonym – CaCO_3)

Podczas prowadzenia reakcji (1) według metody I wariantu 2 i 3 oraz metody III wariantu 2 zauważono, że dodawanie do mieszaniny reakcyjnej węgla wapnia (cz. d. a.) oraz wapna posodowego znacznie ułatwia mieszanie się reagentów i tym samym kontrolowanie przebiegu reakcji. Natomiast stosowanie węgla wapnia L jako substratu w reakcji (1) towarzyszyły trudności związane z tworzeniem zawiesiny węgla wapnia w mieszaninie reakcyjnej. Zaobserwowane różnice mogą wynikać z statystycznie istotnej różnicy w średnicach cząstek użytych substratów. Ponadto większe rozdrobnienie substratów przyczynia się do przyśpieszenia reakcji chemicznej, więc z punktu widzenia ekonomii prowadzenia procesu otrzymywania topników fluorkowych wskazane jest używanie surowców o możliwie najmniejszym uziarnieniu. W danych literaturowych znajdują się informacje potwierdzające, że korzystne jest dodawanie węgla wapnia w formie proszku [Dorn i Podschus 1970].

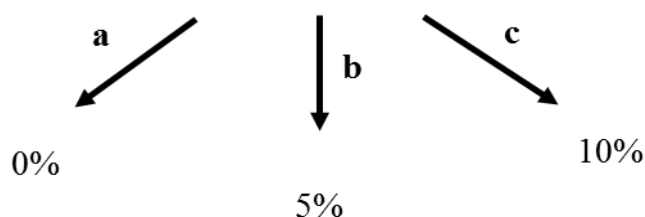
9.4.1.4. Wariant 4: Wpływ nadmiaru węgla wapnia



Wariant 4: wpływ nadmiaru CaCO_3

substraty: $26\% \text{H}_2\text{SiF}_6 (\text{L}) + \text{CaCO}_3 (\text{L})$

warunki reakcji: 60°C

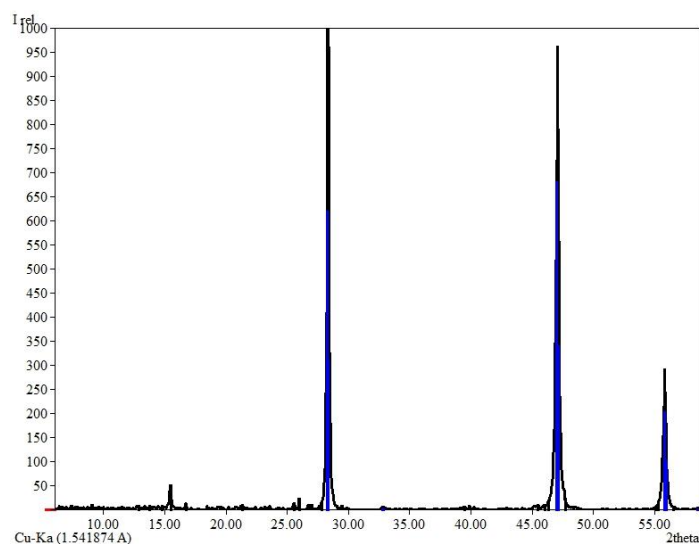


Obserwacje: Podczas prowadzenia wszystkich reakcji wytrącał się biały drobnoziarnisty osad oraz wydzieliał się bezbarwny i bezwonny gaz (CO_2). Nie zaobserwowano różnic w przebiegu reakcji w zależności od ilości użytego nadmiaru węgla wapnia.

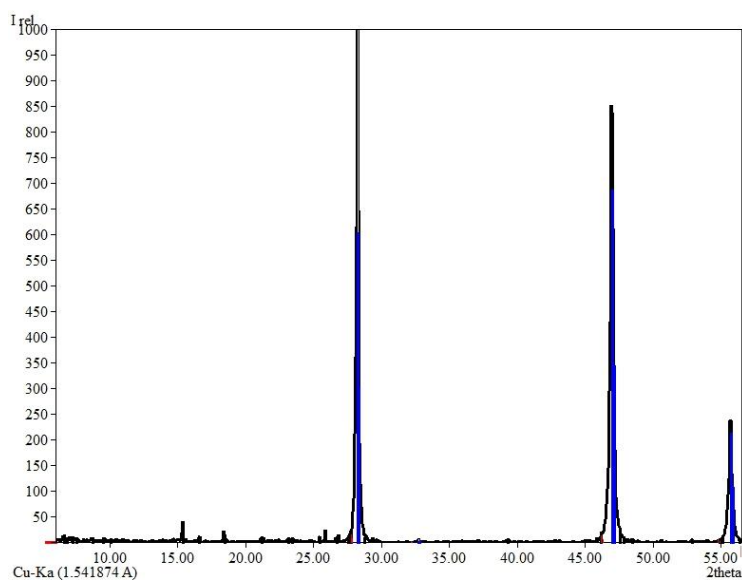
Reakcja charakterystyczna (12) wykrywania jonów F^- potwierdziła ich obecność w uzyskanych topnikach. Analiza dyfraktogramów produktów reakcji (1.4a), (1.4b) i (1.4c) (Rysunek 44, Rysunek 45 i Rysunek 46) potwierdziła uzyskanie CaF_2 i wykluczenie obecności

SiF_6^{2-} . Na dyfraktogramie widoczne są charakterystyczne refleksy fluorku wapnia przy wartościach $28,6^\circ$, $47,5^\circ$ i $56,3^\circ$ 2θ . Jednocześnie nie stwierdzono obecności sygnałów charakterystycznych dla Na_2SiF_6 , CaSiF_6 i SiF_4 .

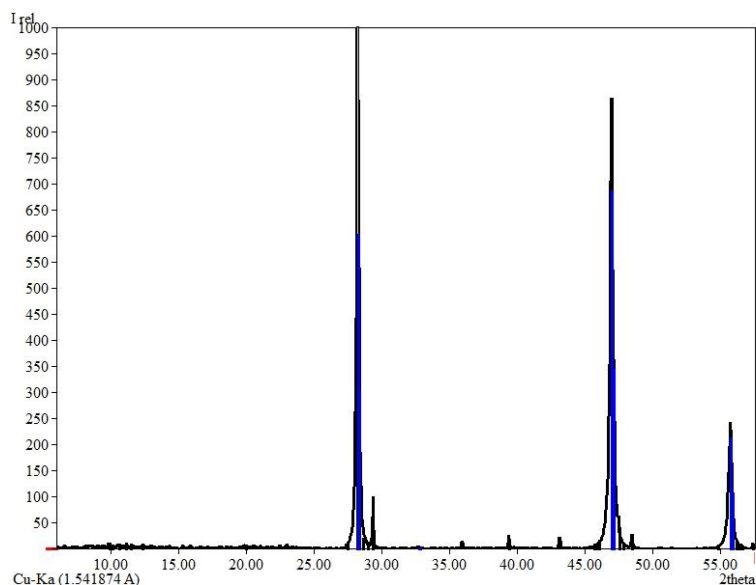
We wszystkich odmianach tego wariantu uzyskano oczekiwany skład produktów. Optymalnym nadmiarem węglanu wapnia wybrano 5% nadmiar tego substratu, ponieważ był on wystarczający do przesunięcia równowagi reakcji (1) w stronę produktów.



Rysunek 44. Dyfraktogram topnika fluorkowego uzyskanego w wyniku reakcji (1.4a) 26% kwasu heksafluorokrzemowego L z węglanem wapnia L w temperaturze 60°C przy stechiometrycznych proporcjach między substratami reakcji (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF_2)



Rysunek 45. Dyfraktogram topnika fluorkowego uzyskanego w wyniku reakcji (1.4b) 26% kwasu heksafluorokrzemowego L z węglanem wapnia L w temperaturze 60°C przy 5% nadmiarze węglanu wapnia (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF_2)



Rysunek 46. Dyfraktogram topnika fluorkowego uzyskanego w wyniku reakcji (1.4c) 26% kwasu heksafluorokrzemowego L z węglanem wapnia L w temperaturze 60°C przy 10% nadmiarze węglanu wapnia (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF₂)

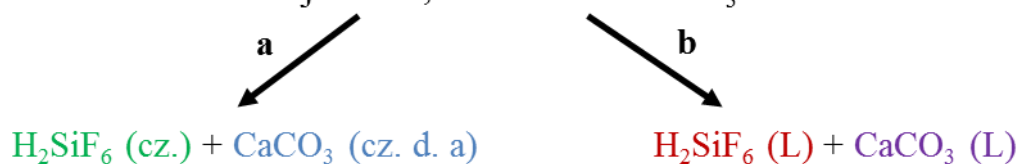
9.4.2. Metoda II

9.4.2.1. Wariant 1: Wpływ rodzajów użytych substratów

Wariant 1: wpływ rodzajów substratów reakcji

substraty: 26% H₂SiF₆ + CaCO₃ (cz. d. a)

warunki reakcji: 60°C, nadmiar 5% CaCO₃

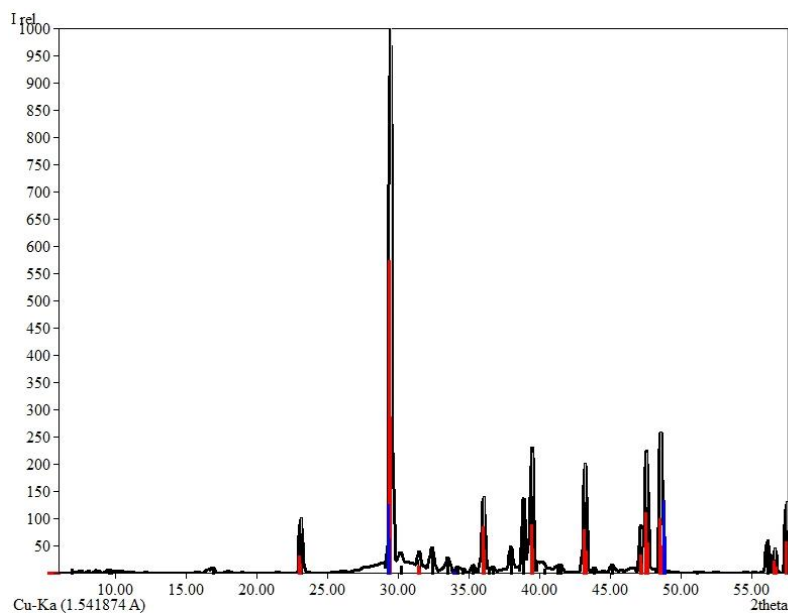


Obserwacje: Podczas prowadzenia obu reakcji wytrącał się biały drobnoziarnisty osad oraz wydzielal się bezbarwny i bezwonny gaz (CO₂). Nie zaobserwowano różnic w przebiegu reakcji w zależności od rodzaju użytych substratów.

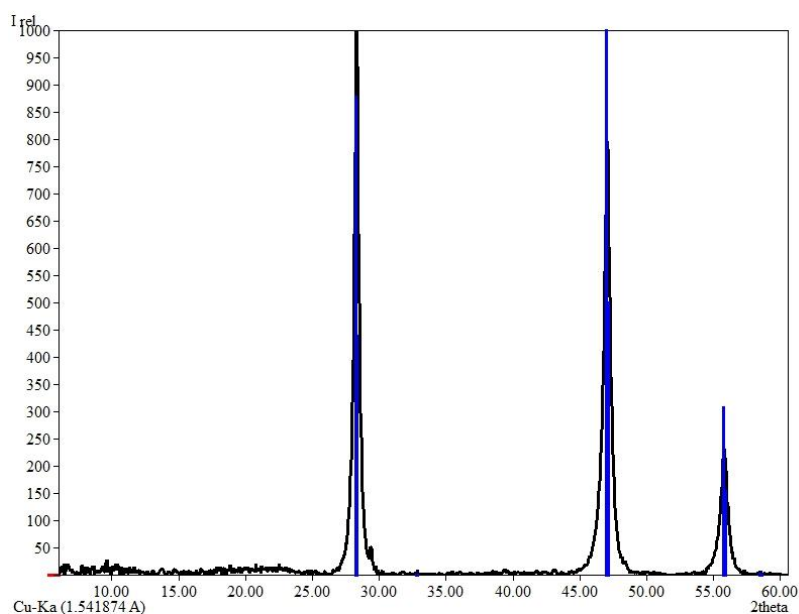
Reakcja charakterystyczna (12) wykrywania jonów F⁻ potwierdziła ich obecność w uzyskanych topnikach. Analiza dyfraktogramu produktów reakcji (5 – 8) (Rysunek 47 i Rysunek 48) potwierdziła uzyskanie CaF₂ i wykluczenie obecności SiF₆²⁻. Na dyfraktogramach widoczne są charakterystyczne refleksy fluorku wapnia przy wartościach 28,6°, 47,5°

i $56,3^\circ 2\theta$. Jednocześnie nie stwierdzono obecności sygnałów charakterystycznych dla Na_2SiF_6 , CaSiF_6 i SiF_4 . Produkt reakcji zawiera również nieprzereagowany CaCO_3 .

Potwierdzono możliwość wykorzystania kwasu heksafluorokrzemowego i węgla wapnia pochodzące z zakładów Luvena S.A. w Luboniu k/Poznania jako substraty reakcji (5 – 8). Ponadto prowadzenie reakcji z wykorzystaniem dodatku NaOH umożliwia korzystniejsze prowadzenie reakcji otrzymywania topników fluorkowych, w porównaniu do używania tylko węgla wapnia (wszystkie warianty metody I).



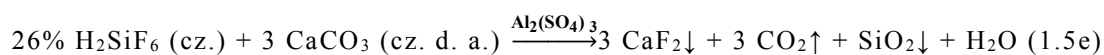
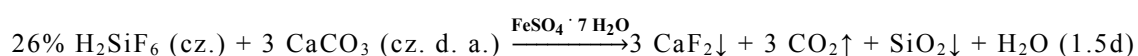
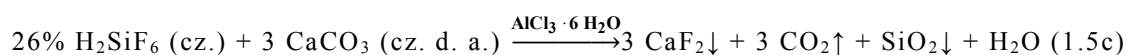
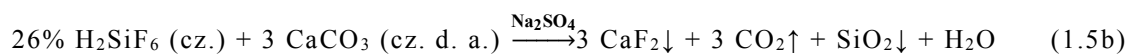
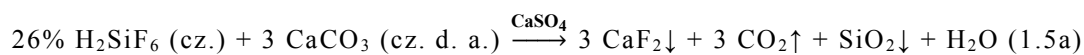
Rysunek 47. Dyfraktogram topnika fluorkowego uzyskanego w wyniku reakcji (5 – 8) 26% kwasu heksafluorokrzemowego (cz.) z węglanem wapnia (cz. d. a.) w temperaturze 60°C przy 5% nadmiarze węgla wapnia (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF_2 , kolorem czerwonym – CaCO_3)



Rysunek 48. Dyfraktogram topnika fluorkowego U15 uzyskanego w wyniku reakcji (5 – 8) 26% kwasu heksafluorokrzmowego L z węglanem wapnia L w temperaturze 60°C przy 5% nadmiarze węglanu wapnia (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF₂)

9.4.3. Metoda III

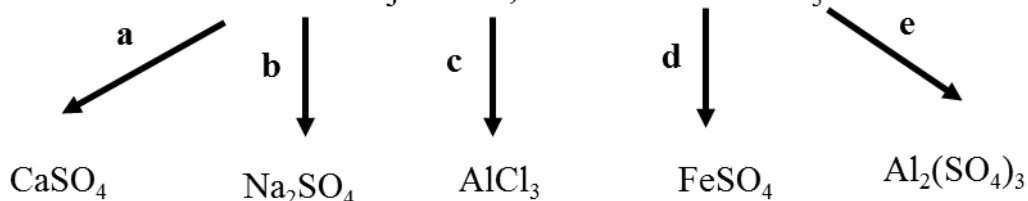
9.4.3.1. Wariant 1: Wpływ dodatku jonów



Wariant 1: wpływ dodatku jonów

substraty: 26% H₂SiF₆ (cz.) + CaCO₃ (cz. d. a)

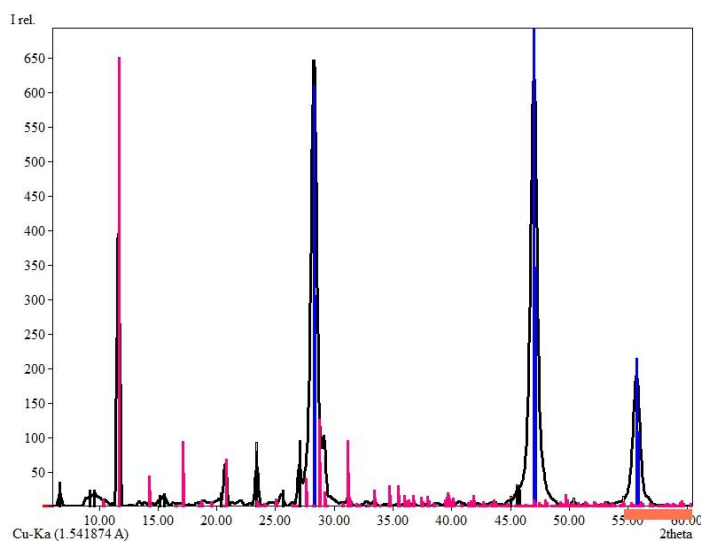
warunki reakcji: 60°C, nadmiar 5% CaCO₃



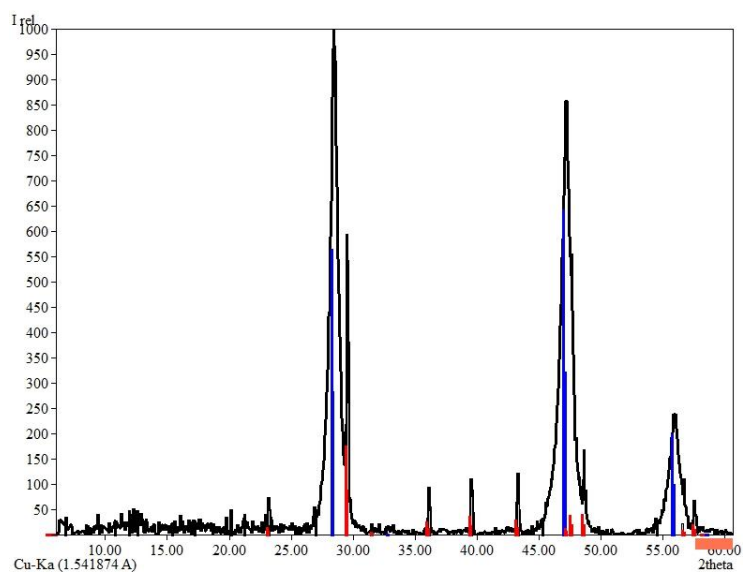
Obserwacje: Podczas prowadzenia wszystkich reakcji wytrącał się biały drobnoziarnisty osad oraz wydzielal się bezbarwny i bezwonny gaz (CO_2). Mieszaniny poreakcyjne uzyskane w wyniku prowadzenia reakcji z dodatkiem jonów były łatwiejsze do sączenia niż mieszaniny uzyskane w reakcjach bez dodatku jonów. Nie zaobserwowano różnic w przebiegu reakcji w zależności od rodzaju dodanego jonu.

Reakcja charakterystyczna (12) wykrywania jonów F^- potwierdziła ich obecność w uzyskanych topnikach. Analiza dyfraktogramów produktów reakcji (1.5a), (1.5b), (1.5c), (1.5d) i (1.5e) (Rysunek 49 – Rysunek 55) potwierdziła uzyskanie CaF_2 i wykluczenie obecności SiF_6^{2-} . Na dyfraktogramie widoczne są charakterystyczne refleksy fluorku wapnia przy wartościach $28,6^\circ$, $47,5^\circ$ i $56,3^\circ$ 2θ . Jednocześnie nie stwierdzono obecności sygnałów charakterystycznych dla Na_2SiF_6 , CaSiF_6 i SiF_4 .

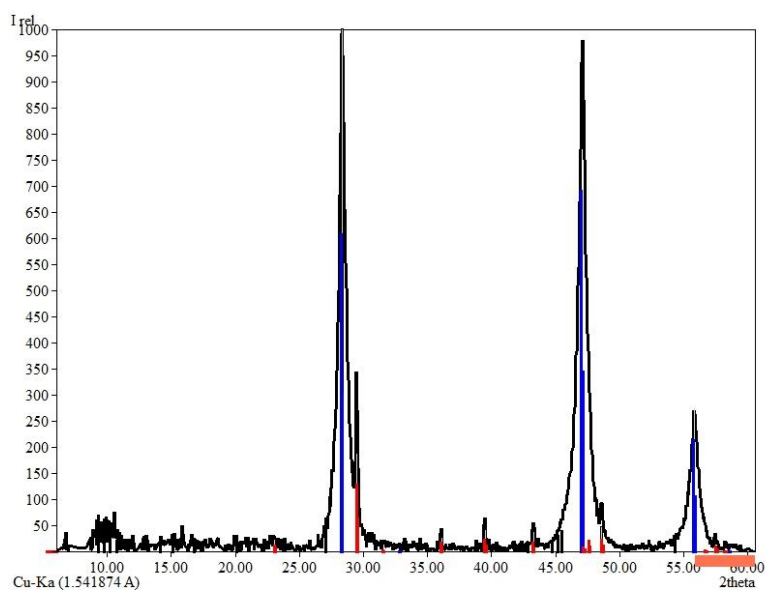
Stwierdzono, że dodatek któregośkolwiek z jonów do mieszaniny reakcyjnej ułatwia jej sączenie. Identyczny wpływ dodatku jonów obserwowali Dorn i Podschus [1970], którzy tłumaczyli tą obserwację tworzeniem się zolu kwasu krzemowego, który mógł znacznie łatwiej zostać oddzielony od osadu niż żelu tego kwasu.



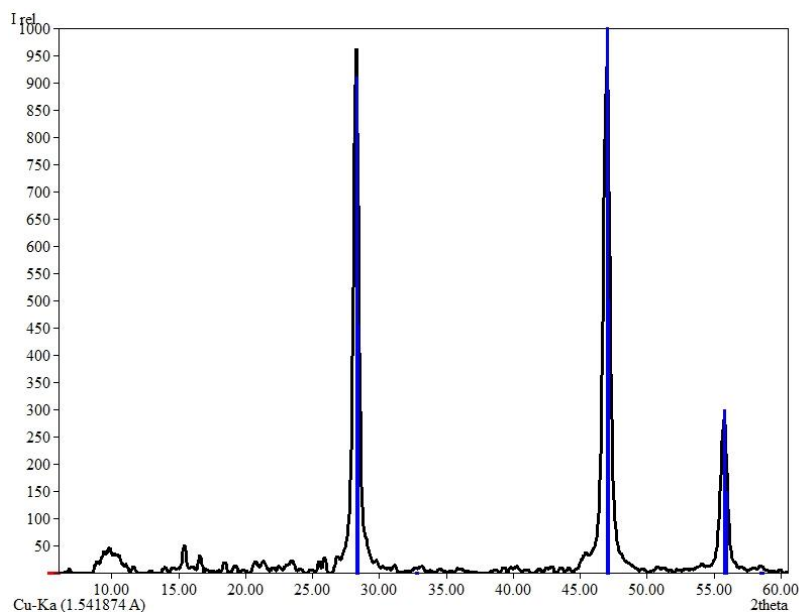
Rysunek 49. Dyfraktogram topnika fluorkowego uzyskanego w wyniku reakcji (1.5a) 26% kwasu heksafluorokrzemowego (cz.) z węglanem wapnia (cz. d. a.) w temperaturze 60°C przy 5% nadmiarze węglanu wapnia z dodatkiem CaSO_4 (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF_2 , różowym – CaSO_4)



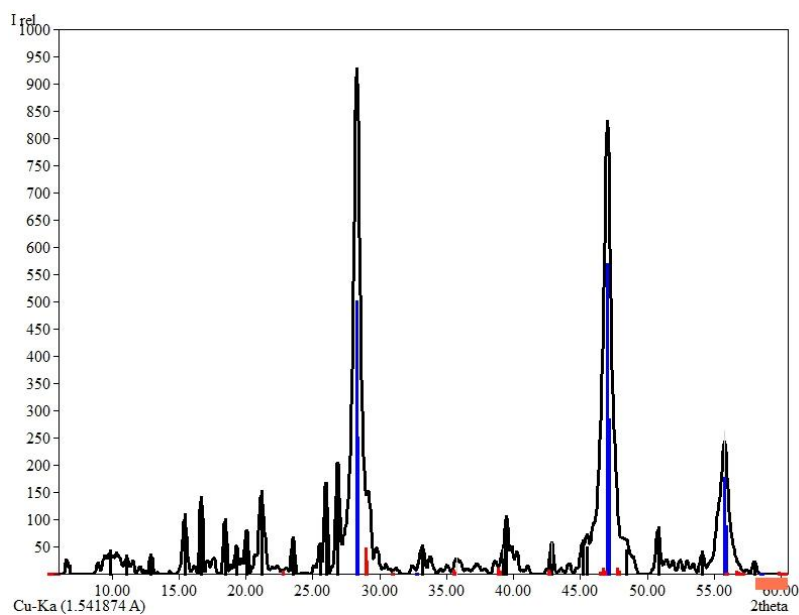
Rysunek 50. Dyfraktogram topnika fluorkowego uzyskanego w wyniku reakcji (1.5b) 26% kwasu heksafluorokrzemowego (cz.) z węglanem wapnia (cz. d. a.) w temperaturze 60°C przy 5% nadmiarze węglanu wapnia z dodatkiem Na₂SO₄ (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF₂, kolorem czerwonym – CaCO₃)



Rysunek 51. Dyfraktogram topnika fluorkowego uzyskanego w wyniku reakcji (1.5c) 26% kwasu heksafluorokrzemowego (cz.) i węglanu wapnia (cz. d. a.) w temperaturze 60°C przy 5% nadmiarze węglanu wapnia z dodatkiem AlCl₃ · 6 H₂O (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF₂, kolorem czerwonym – CaCO₃)



Rysunek 52. Dyfraktogram topnika fluorkowego uzyskanego w wyniku reakcji (1.5d) 26% kwasu heksafluorokrzemowego (cz.) z węglanem wapnia (cz. d. a.) w temperaturze 60°C przy 5% nadmiarze węglanu wapnia z dodatkiem $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy)



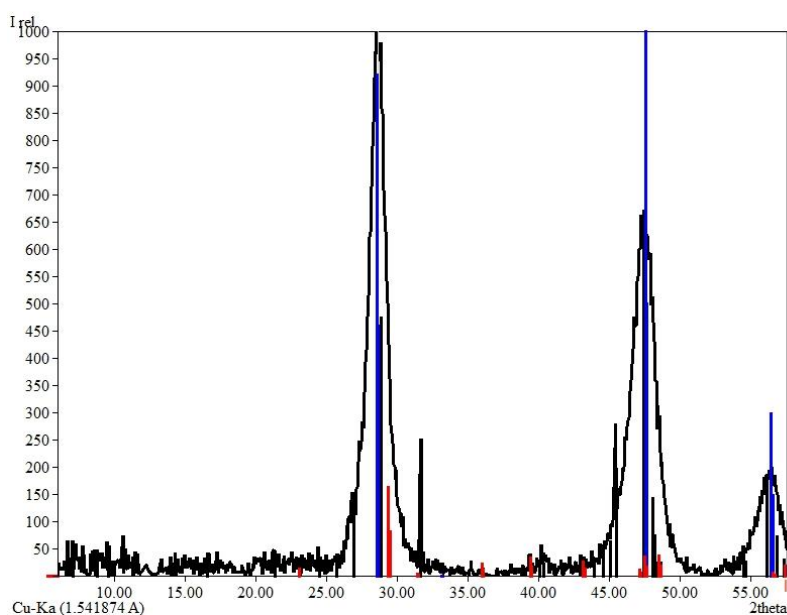
Rysunek 53. Dyfraktogram topnika fluorkowego uzyskanego w wyniku reakcji (1.5e) 26% kwasu heksafluorokrzemowego (cz.) z węglanem wapnia (cz. d. a.) w temperaturze 60°C przy 5% nadmiarze węglanu wapnia z dodatkiem $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF_2 , kolorem czerwonym – CaCO_3)

9.4.3.2. Wariant 2: Wpływ dodatku wielu jonów obecnych jako domieszki w wapnie posodowym

Wariant 2: wpływ dodatku wielu jonów
substraty: 26% H_2SiF_6 L + wapno posodowe
warunki reakcji: 60° C, nadmiar 5% CaCO_3

Obserwacje: Podczas prowadzenia reakcji wytrącał się biały drobnoziarnisty osad oraz wydzielal się bezbarwny i bezwonny gaz (CO_2).

Reakcja charakterystyczna (12) wykrywania jonów F^- potwierdziła ich obecność w uzyskanym topniku. Analiza dyfraktogramów produktów (Rysunek 54) potwierdziła uzyskanie CaF_2 i wykluczenie obecności SiF_6^{2-} . Na dyfraktogramie widoczne są charakterystyczne refleksy fluorku wapnia przy wartościach 28,6°, 47,5° i 56,3° 2θ. Jednocześnie nie stwierdzono obecności sygnałów charakterystycznych dla Na_2SiF_6 , CaSiF_6 i SiF_4 .



Rysunek 54. Dyfraktogram topnika fluorkowego U16 uzyskanego w wyniku reakcji (1) 26% kwasu heksafluorokrzemowego L z wapnem posodowym w temperaturze 60°C przy 5% nadmiarze węgla wapnia (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF_2 , kolorem czerwonym – CaCO_3)

Potwierdzono możliwość zastosowania kwasu heksafluorokrzemowego pochodzącego z zakładów Luvena S.A. w Luboniu k/Poznania i wapna posodowego do otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych jako substraty reakcji (1).

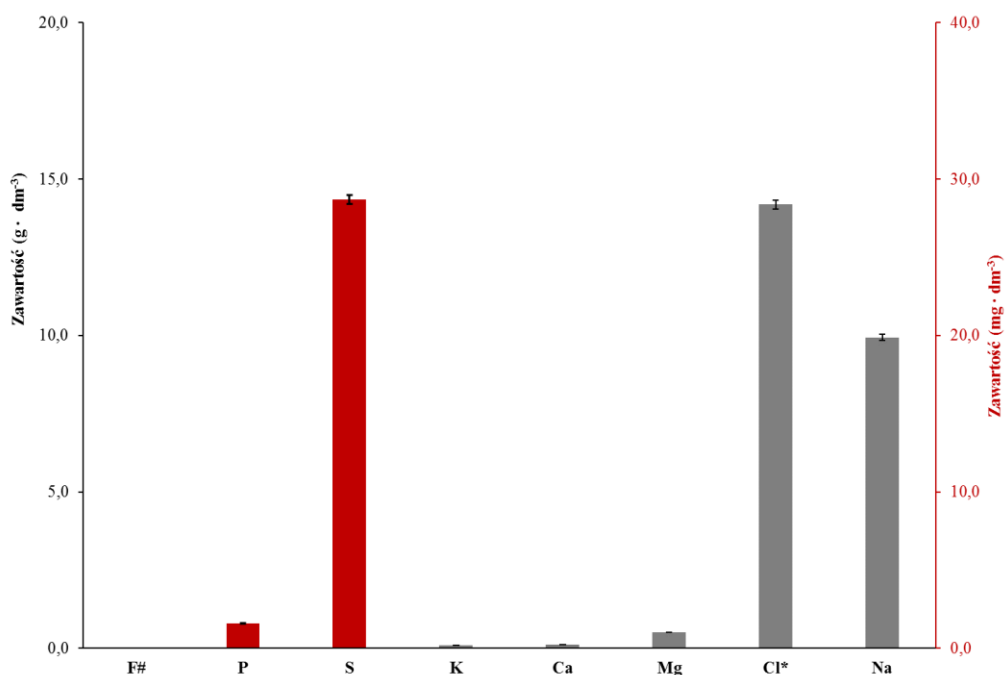
Reakcje prowadzone z wykorzystaniem wapna posodowego jako surowca oznaczały, że do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono m. in. jony chlorkowe, magnezu, sodu, żelaza(III) i potasu. Dodane jony ułatwiły oddzielanie osadu fluorku wapnia i krzemionki od mieszaniny poreakcyjnej.

Prowadzenie reakcji z wykorzystaniem wapna posodowego jako surowca umożliwia korzystniejsze prowadzenie reakcji otrzymywania topników fluorkowych, w porównaniu do używania węgla wapnia z dodatkiem NaOH (metoda II) i stosowania węgla wapnia bez dodatków jonów (wszystkie warianty metody I). Korzystniejsze skutki stosowania wapna posodowego jako surowca polegały na szybszym łączeniu się substratów oraz łatwiejszemu mieszaniu się wapna posodowego z wodą.

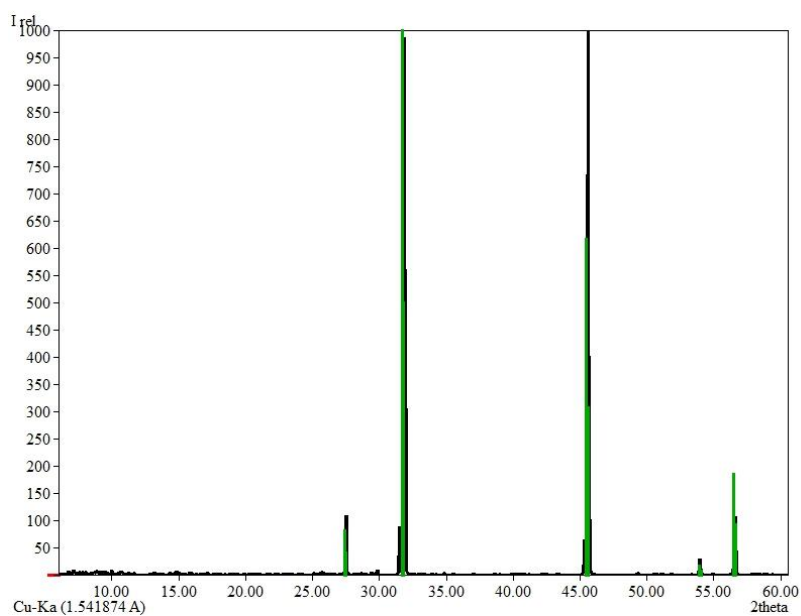
9.4.4. Badanie składu przesączu po odsączeniu topnika U16

Skład przesączu po odsączeniu topnika fluorkowego U16 zgodnie z metodą III, wariant 2 został umieszczony na Rysunku 55. Sód i wapń są głównymi składnikami oznaczonymi w przesączu, obecne są na poziomie stężeń odpowiednio 9,94 i 14,19 g · dm⁻³. Pozostałymi składnikami przesączu są magnez (0,51 g · dm⁻³) i wapń (0,12 g · dm⁻³), a do składników występującymi na poziomie śladowym można zaliczyć potas (99,26 mg · dm⁻³), siarkę (28,71 mg · dm⁻³), potas (1,59 mg · dm⁻³) i fluor (3,10 10⁻⁷ mg · dm⁻³)

Dyfraktogram osadu, który uległ wytrąceniu z przesączu został przedstawiony na Rysunku 56. Na dyfraktogramie osadu zidentyfikowano refleksy chlorku sodu przy wartościach kąta 31,8° i 56,5° 2θ. Nie stwierdzono obecności innych związków w badanej próbce.



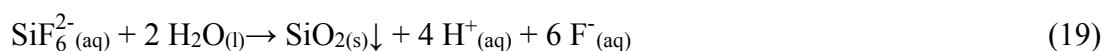
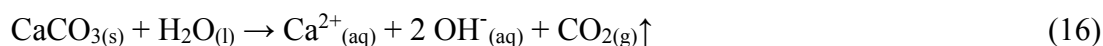
Rysunek 55. Zawartość składników głównych ($\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$) i śladowych ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) w przesączu uzyskanym po syntezie topnika fluorkowego U16 (oznaczona techniką TXRF za wyjątkiem: Cl** – oznaczona argentometrycznie, F* – oznaczona przy użyciu FISE)



Rysunek 56. Dyfraktogram osadu, który wytrącił się podczas odparowania przesączu uzyskanego po syntezie topnika fluorkowego U16 (kolorem zielonym zaznaczono refleksy dyfrakcyjne NaCl)

9.5. Prawdopodobny mechanizm reakcji otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych

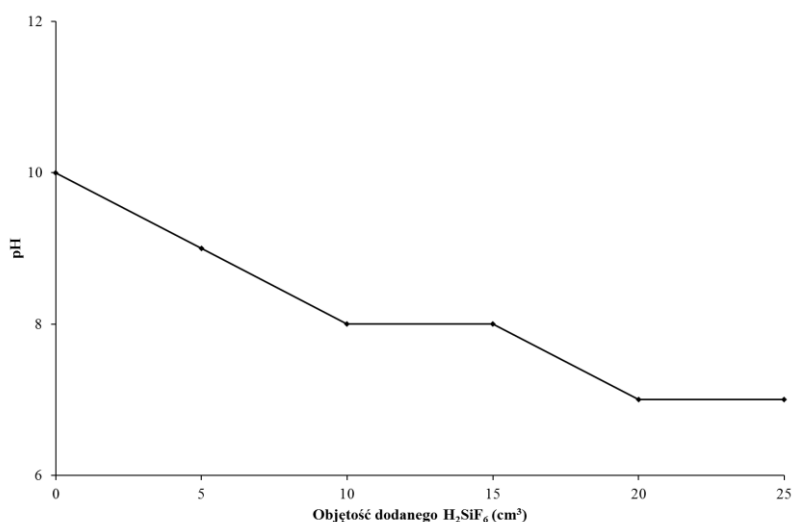
Metoda I opiera się na reakcji (1), w której uczestniczy węglanu wapnia oraz kwas heksafluorokrzemowego. Związki te najpierw ulegają dysocjacji elektrolitycznej i następnie powstałe jony wchodzi w reakcje tworząc $\text{CaF}_{2(s)}$, $\text{SiO}_{2(s)}$ i $\text{CO}_{2(g)}$. Mechanizm reakcji (1) może zostać opisany zgodnie z niżej przedstawionymi reakcjami pośrednimi [Kim i Lee 2002]:



Węglan wapnia ulega dysocjacji elektrolitycznej na kation wapnia, dwa aniony wodorotlenkowe oraz dwutlenek węgla (hydroliza anionowa) (reakcja (16)). Z kolei kwas heksafluorokrzemowy dodawany do zawiesiny węglanu wapnia o pH ok. 10 ulega całkowitej dysocjacji elektrolitycznej na dwa kationy H^+ oraz anion SiF_6^{2-} (reakcja (17)), ponieważ jest mocnym kwasem o mocy porównywalnej do H_2SO_4 (przy pH większym niż 0,65 występuje w formie całkowicie zdysocjowanej [Gouider i in. 2009; Mitra i Rimstidt 2009]).

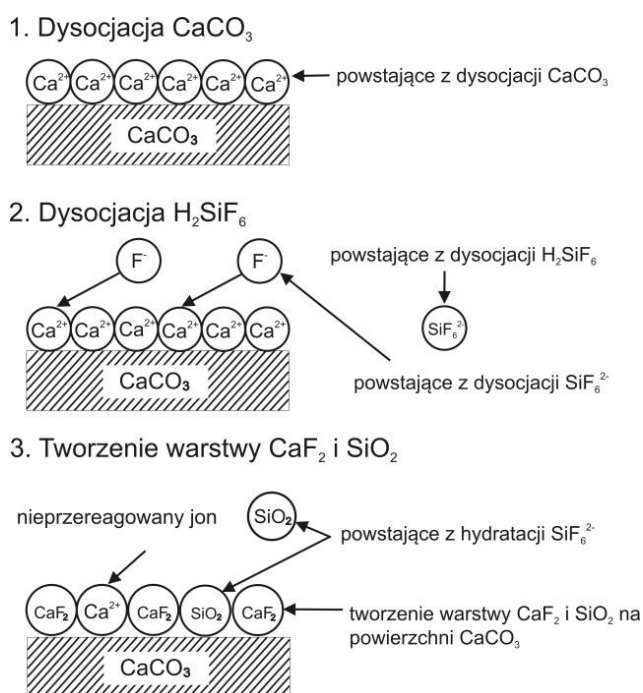
Powstające w wyniku reakcji (18) i (19) aniony fluorkowe natychmiast reagują z kationami wapnia tworząc fluorek wapnia (reakcja (20)), który wytrąca się z roztworu. Im wyższe jest stężenie jonów wapnia w roztworze, tym szybciej powstaje osad CaF_2 (efekt wspólnego jonu). Ubytek jonów F^- w postaci CaF_2 powoduje przesunięcie równowagi reakcji (18) i (19) w prawą stronę [Eidelman i Chow 1991].

Podczas prowadzenia reakcji (1.3b) obserwowano stopniowe obniżanie się pH mieszaniny reakcyjnej wraz z kolejnymi porcjami dodawanego H_2SiF_6 aż do momentu zakończenia reakcji (gdy pH było równe 7) (Rysunek 57).



Rysunek 57. Zależność wartości pH mieszaniny reakcyjnej od ilości dodanego do niej kwasu heksafluorokrzemowego podczas prowadzenia reakcji (1.3b)

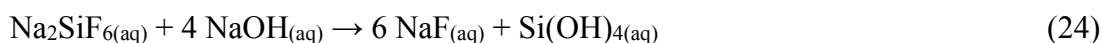
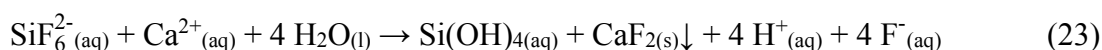
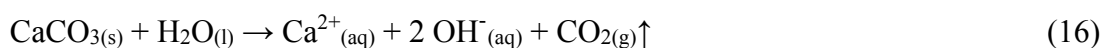
Kim i Lee [2002] badając przebieg reakcji według równania reakcji (1) stwierdzili, że fluorek wapnia powstaje na skutek ataku anionu F^- na kation Ca^{2+} tworząc wiązanie Ca-F. Tworzenie fluorku wapnia zachodzi dopóki dostarczane są do mieszaniny reakcyjnej aniony F^- uwalniane podczas reakcji (18) i (19). Natomiast tworzenie amorficznej krzemionki zachodzi podczas hydrolizy anionu SiF_6^{2-} pochodzącego od kwasu heksafluorokrzemowego. W wyniku reakcji (16 – 20) na warstwie węglanu wapnia powstaje równomierna warstwa CaF_2 i SiO_2 . Schemat reakcji zgodnie z równaniami reakcji (16 – 20) został przedstawiony na Rysunku 58.



Rysunek 58. Schemat reakcji węglanu wapnia z kwasem heksafluorokrzemowym [Kim i Lee 2002]

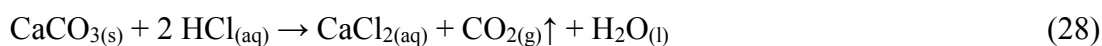
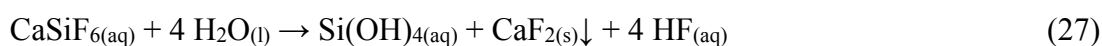
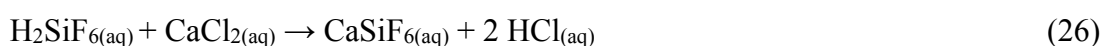
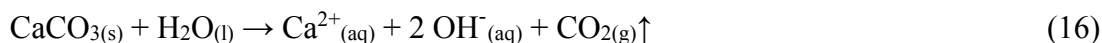
Podczas prowadzenie reakcji zgodnie z metodą II i III ma miejsce tworzenie się fluorku wapnia i krzemionki według omówionego powyżej mechanizmu oraz zachodzą inne reakcje, które zostaną omówione niżej. Ze względu na wspólny mechanizm tworzenia reakcji według metody II i III zostaną one omówione wspólnie.

Metoda II opiera się na reakcji węglanu wapnia z kwasem heksafluorokrzemowym w obecności wodorotlenku sodu. Mechanizm reakcji II można opisać zgodnie z niżej przedstawionymi reakcjami pośrednimi [Augustyn i in. 1978; Eidelman i Chow 1991; Yang i in. 2001; Urbansky 2002; Gouider i in. 2009]:



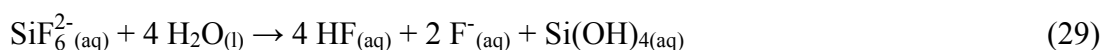
Kwas heksafluorokrzemowy dodawany do zawiesiny węglanu wapnia o pH ok. 10 ulega dysocjacji elektrolitycznej na dwa kationy H^+ oraz anion SiF_6^{2-} (reakcja (17)). Powstały anion SiF_6^{2-} reaguje z NaOH tworząc Na_2SiF_6 (reakcja (22)) [Gouider i in. 2009].

Metoda III opiera się na reakcji węglanu wapnia z kwasem heksafluorokrzemowym w obecności m. in. CaCl_2 , NaCl , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Mechanizm reakcji III można opisać za pomocą równań reakcji (16, 17, 20 – 25) oraz dodatkowo uwzględniając wpływ CaCl_2 na przebieg reakcji według metody III zgodnie z poniższymi równaniami reakcji chemicznych [Seigneurin 1986; Urbansky 2002].



Podczas prowadzenia reakcji zgodnie z metodą II i III dochodzi do regeneracji odpowiednio wodorotlenku sodu i chlorku wapnia, dzięki czemu mogą one brać udział w kolejnych reakcjach z nieprzereagowanymi substratami.

Kluczową rolę w przebiegu reakcji zgodnie z metoda II i III ma hydroliza jonu SiF_6^{2-} . Anion SiF_6^{2-} jest stabilny tylko w wąskim przedziale pH (ok. 2,6), przy niższych wartościach pH faworyzowany jest rozkład SiF_6^{2-} do HF. W środowisku zasadowym faworyzowane jest tworzenie kwasu tetraoksozrzemowego (H_4SiO_4) albo metakrzemianów (SiO_3^{2-}) [Urbansky 2002]. W obecności jonów Ca^{2+} zachodzi przyspieszenie przebiegu hydrolizy Na_2SiF_6 w wyniku, której powstaje kwas tetraoksokrzemowy, fluorek wapnia oraz kwas fluorowodorowy (reakcja (23)) [Gouider i in. 2009; Al-Harashsheh i in. 2014]. Produktem przejściowym reakcji (23) jest CaSiF_6 , w którym wiązanie Ca-Si ulega osłabieniu w takim sposób, że promowanymi produktami pośrednimi hydrolizy są Ca-F^+ i SiF_5^- (jon SiF_5^- zawsze jest hydratowany tworząc np. $\text{SiF}_5^-(\text{H}_2\text{O})$ lub $\text{SiF}_4(\text{H}_2\text{O})_2$) [Eidelman i Chow 1991; Mitra i Rimstidt 2009]. Ostatecznie nie obserwuje się tworzenia CaSiF_6 w wyniku reakcji Na_2SiF_6 lub H_2SiF_6 z węglanem wapnia w środowisku zasadowym [Eidelman i Chow 1991; Gouider i in. 2009]. Hydroliza SiF_6^{2-} bez obecności jonów Ca^{2+} przebiega zgodnie z reakcją (29) [Urbansky 2002; Al-Harashsheh i in. 2014].

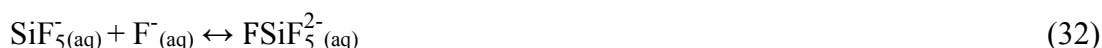
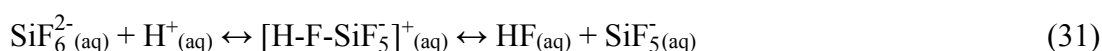


Hydroliza jonu SiF_6^{2-} jest reakcją pseudo-pierwszego rzędu, czego konsekwencją jest fakt, że jej szybkość zależy wyłącznie od stężenia substratu. Pierwszym etapem hydrolizy jest reakcja (30), która jest etapem limitującym hydrolizę tego anionu [Mitra i Rimstidt 2009].



Należy zaznaczyć, że w publikacjach naukowych nie ma zgodności czy reakcja (30) jest reakcją odwracalną czy nieodwracalną i nadal brakuje przekonujących danych doświadczalnych potwierdzających, że ta reakcja jest odwracalna [Urbansky 2002].

Hydroliza SiF_6^{2-} jest katalizowana przez kwasy Lewisa (np. Ca^{2+} , H_3O^+ , Na^+ i inne kationy metali). Wraz ze wzrostem stężenia obecnych w mieszaninie reakcyjnej kwasów Lewisa dochodzi do zwiększenia szybkości hydrolizy SiF_6^{2-} [Eidelman i Chow 1991; Urbansky 2002]. Mechanizm katalizy przedstawiono za pomocą równań reakcji (31 – 32), gdzie zamiast kationu H^+ może znajdować się inny kwas Lewisa [Urbansky 2002].



Obecność kwasu Lewisa ułatwia anionowi F^- opuszczenie kompleksu, którego atomem centralnym jest krzem ($[\text{H-F-SiF}_5]^+$, gdyż łatwiej odłączany jest od kompleksu anion F^- związany z kwasem Lewisa (np. HF, CaF^+ , NaF) niż pojedynczy anion F^- [Urbansky 2002].

Eidelman i Chow [1991] stwierdzili, że większy wpływ na wzrost szybkości hydrolizy SiF_6^{2-} ma obecność jonów Ca^{2+} niż H_3O^+ oraz dowiedli inhibującego działania jonów F^- na hydrolizę SiF_6^{2-} .

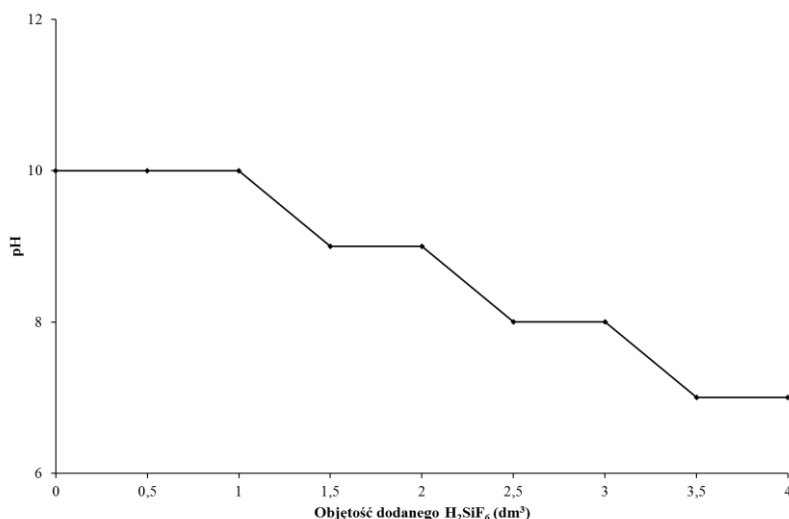
Działanie inhibujące jonów F^- jest neutralizowane przez powstanie osadu fluorku wapnia. Powstające w wyniku reakcji (23) i (24) aniony fluorkowe natychmiast reagują z kationami wapnia tworząc fluorek wapnia (reakcja (20)), który wytrąca się w postaci osadu z roztworu. Im wyższe jest stężenie jonów wapnia w roztworze, tym szybciej wytrąca się osad CaF_2 z roztworu (efekt wspólnego jonu). Ubytek jonów F^- w postaci CaF_2 powoduje przesunięcie równowagi reakcji (23) i (27) w prawą stronę [Eidelman i Chow 1991].

Opisany mechanizm katalityczny może tłumaczyć korzystniejsze skutki stosowania wapna posodowego jako surowca wapniowego, w porównaniu do technicznego węgla wapnia z dodatkiem NaOH oraz stosowania wyłącznie węgla wapnia. Przy czym stosowanie węgla wapnia z dodatkiem wodorotlenku sodu jest korzystniejsze niż wykorzystywanie jako substratu tylko technicznego węgla wapnia. Jedną z możliwych przyczyn dogodniejszego stosowania wapna posodowego i węgla wapnia z dodatkiem NaOH , jest obecność w tych substratach kationów metali (zasad Lewisa). Stwierdzono, że dzięki ich obecności zachodzi szybsza hydroliza anionu SiF_6^{2-} i uwalnianie CaF_2 . Wapno posodowe zawiera więcej zasad i soli nieorganicznych, które łatwo dysocjując stają się zasadami Lewisa, w porównaniu do węgla wapnia (cz. d. a) czy technicznego węgla wapnia, których rozpuszczalność w wodzie jest niewielka. W konsekwencji te związki tylko w niewielkim stopniu występują w formie jonowej (tj. zasad Lewisa, np. Ca^{2+}), która jest zdolna do przyśpieszenia hydrolizy anionu SiF_6^{2-} .

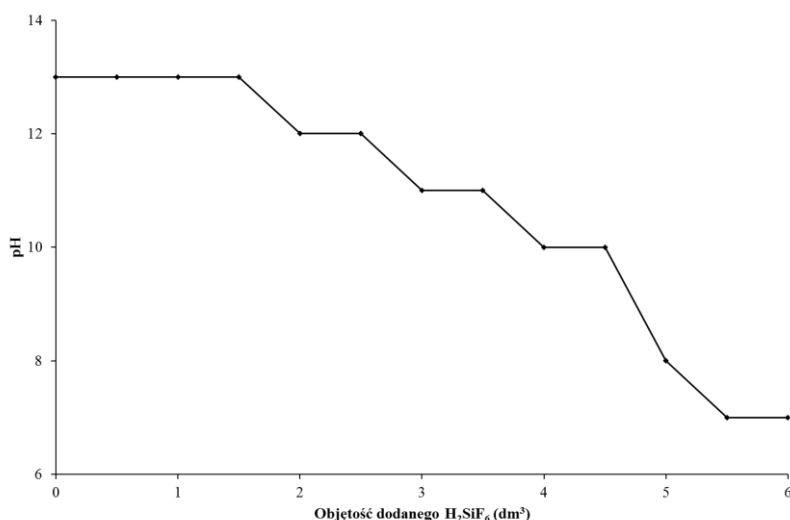
Innym powodem korzystniejszego stosowania wapna posodowego jako surowca węgla wapnia mógł być fakt, że uziarnienie cząstek wapna posodowego było mniejsze niż uziarnienie technicznego węgla wapnia. Dzięki czemu powierzchnia substratu była większa i reakcja otrzymywania topników fluorkowych mogła zachodzić efektywniej. Znaczenie mógł mieć również fakt, że w przypadku metody I przebieg reakcji chemicznych odbywał się na powierzchni węgla wapnia. Natomiast w przypadku metody III zachodzą dwa rodzaje reakcji chemicznych w wyniku których węgiel wapnia przechodzi z fazy stałej do fazy ciekłej – hydroliza CaCO_3 (reakcja (16)) oraz reakcja wymiany pomiędzy CaCO_3 i HCl (reakcja (28)). Prowadzenie reakcji otrzymywania fluorku wapnia w fazie ciekłej jest korzystniejsze, ponieważ umożliwia lepsze wymieszanie się substratów i tym samym szybsze otrzymanie oczekiwanego produktu.

Podczas prowadzenia reakcji według metody II wariantu 1b obserwowano stopniowe obniżanie się pH mieszaniny reakcyjnej wraz z kolejnymi porcjami dodawanego H_2SiF_6 aż do momentu, gdy reakcja dobiegła końca i pH było równe 7 (Rysunek 59). Podczas prowadzenia reakcji według metody III wariantu 2 obserwowano podobny przebieg zmian pH podczas prowadzenia reakcji jak we wcześniej omówionych wariantach reakcji według metod I i II (Rysunek 60).

Wyjaśnienia wymaga los kwasu tetraoksokrzemowego powstałego w wyniku reakcji (23), (24) i (27). Kwas ten ulega kondensacji zgodnie z równaniem reakcji (33). Należy pamiętać, że oprócz cząsteczek $\text{Si}(\text{OH})_4$ w roztworze tego kwasu obecne są również jony H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ i HSiO_3^- . Do kondensacji kwasów krzemowych dochodzi, gdy ich stężenie w roztworze jest wyższe niż $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ [Bieleński 2010; Al-Harashseh i in. 2014].

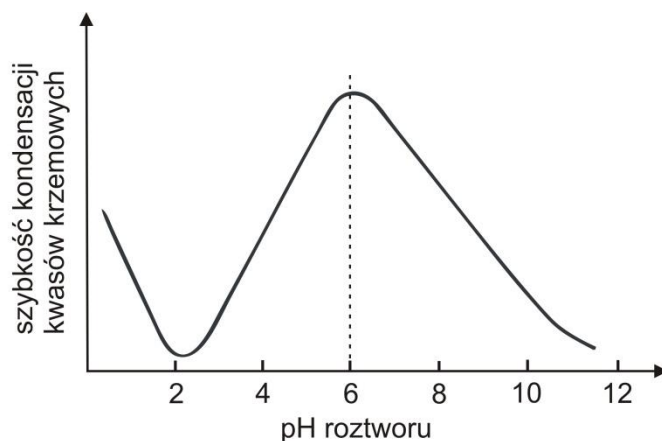


Rysunek 59. Zależność wartości pH mieszaniny reakcyjnej od ilości dodanego do niej kwasu heksafluorokrzemowego podczas prowadzenia reakcji według metody II wariantu 1b



Rysunek 60. Zależność wartości pH mieszaniny reakcyjnej od ilości dodanego do niej kwasu heksafluorokrzemowego podczas prowadzenia reakcji według metody III wariantu 2

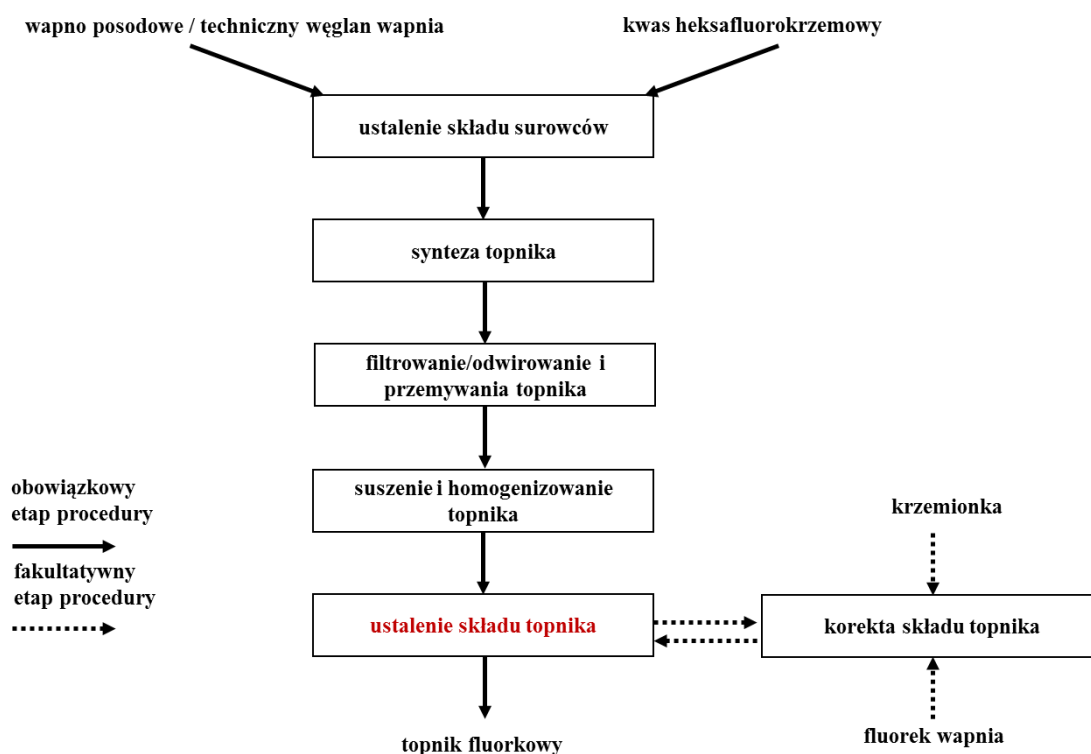
Szybkość kondensacji kwasów krzemowych zależy w dużym stopniu od pH roztworu (Rysunek 61). Kondensacja kwasów krzemowych zachodzi w największym stopniu w zakresie pH 2,5 – 11,5, przy czym osiąga maksimum przy pH ok. 6. Wielokrotne powtarzanie procesu kondensacji prowadzi do tworzenia się cząsteczek o coraz większych rozmiarach oraz o coraz mniejszej rozpuszczalności w wodzie. Wyższe kwasy krzemowe tworzą roztwory koloidalne lub wytrącają się w formie galaretowatego osadu. Oznacza to, że w trakcie prowadzenia reakcji zgodnie z metodami przedstawionymi w niniejszej pracy może zachodzić kondensacja kwasów krzemowych, które po wysuszeniu znajdują się w formie amorficznej krzemionki lub ulegną one rozkładowi zgodnie z równaniem (33) na amorficzną krzemionkę oraz wodę [Bielański 2010; Al-Harashsheh i in. 2014]. Z tego powodu na żadnym z dyfraktogramów produktów reakcji, nie zaobserwowano charakterystycznych refleksów krystalicznego SiO₂, ponieważ obecna w produkcie reakcji SiO₂ była w formie bezpostaciowej (amorficznej).



Rysunek 61. Zależność szybkość kondensacji kwasów krzemowych od pH roztworu [Bielański 2010]

9.6. Procedura otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych

Na podstawie wyników badań laboratoryjnych opracowano schemat produkcji topnika fluorkowego (Rysunek 62). Otrzymywanie topnika rozpoczyna się od określenia składu surowców, aby dobrać właściwe proporcje substratów reakcji. Ilość technicznego węgla wapnia lub wapna posodowego określa się na podstawie zawartości wapnia w tych materiałach, tak aby występował 5% nadmiar w stosunku do ilości stechiometrycznych. Do technicznego węgla wapnia lub wapna posodowego dodaje się porcjami kwas heksafluorokrzemowy, tak aby pH roztworu po reakcji nie było niższe niż 7,5 – 8,0. Jeśli pH spadnie poniżej założoną wartość, należy dodać technicznego węgla wapnia lub wapna posodowego w takiej ilości, aby mieszanina reakcyjna miała pH równe 7,5 – 8,0. Reakcję prowadzi się w temperaturze 60 – 80°C. W przypadku otrzymywania topnika w ilości większej niż ok. 0,5 kg, zalecane jest dodanie do mieszaniny reakcyjnej środka przeciwpieniącego. Otrzymany po reakcji osad, stanowiący topnik oddziela się od roztworu za pomocą filtracji lub wirowania, przemywa i suszy [Kowalkiewicz i Urbaniak 2016a]. Uzyskany produkt reakcji jest mieszany, a następnie analizowany w celu określenia zawartości związków określonych normami [Polska Norma PN-61 H11105 1961; Polska Norma PN-70 H-04132 1970] lub innymi ustalonymi wymogami. W przypadku niedoboru fluorku wapnia lub krzemionki amorficznej w produkcie, wzbogaca się go o brakującą substancję. Kolejnym etapem procedury otrzymywania jest ponowne mieszanie wszystkich składników produktu i potwierdzenie właściwego składu topnika.



Rysunek 62. Schemat procedury otrzymywania topnika fluorkowego (kolorem czerwonym zaznaczono etap, w którym wykorzystywana będzie zwalidowana procedura analityczna)

9.7. Technologia produkcji syntetycznych topników fluorkowych

Procedura otrzymywania topników fluorkowych ma umożliwić zagospodarowanie wapna posodowego oraz kwasu heksafluorokrzemowego powstającego jako produkt uboczny procesów przemysłu fosforowego. Opracowana metoda otrzymywania topników fluorkowych może zostać wykorzystana do projektowania technologii produkcji topników fluorkowych na skalę przemysłową. Efektem opracowania i wdrożenia tej technologii będzie zwiększenie wykorzystania wapna posodowego, w szczególności wapna posodowego o wysokiej zawartości jonów chlorkowych uniemożliwiających rolnicze wykorzystanie tego materiału.

Na Rysunku 63 przedstawiono schemat technologii produkcji syntetycznych topników fluorkowych. Otrzymywanie topników rozpoczyna się od określenia składu surowców, aby dobrać właściwe warunki prowadzenia reakcji i odpowiednie proporcje substratów. W wyniku reakcji następuje przekształcenie anionu SiF_6^{2-} w CaF_2 . Następnie mieszanina poreakcyjna jest sączona i przemywana, a uzyskany topnik jest suszony lub spiekany do uzyskania stałej masy. Zawartość fluoru w postaci fluorku wapnia w topnikach fluorkowych jest określany za pomocą

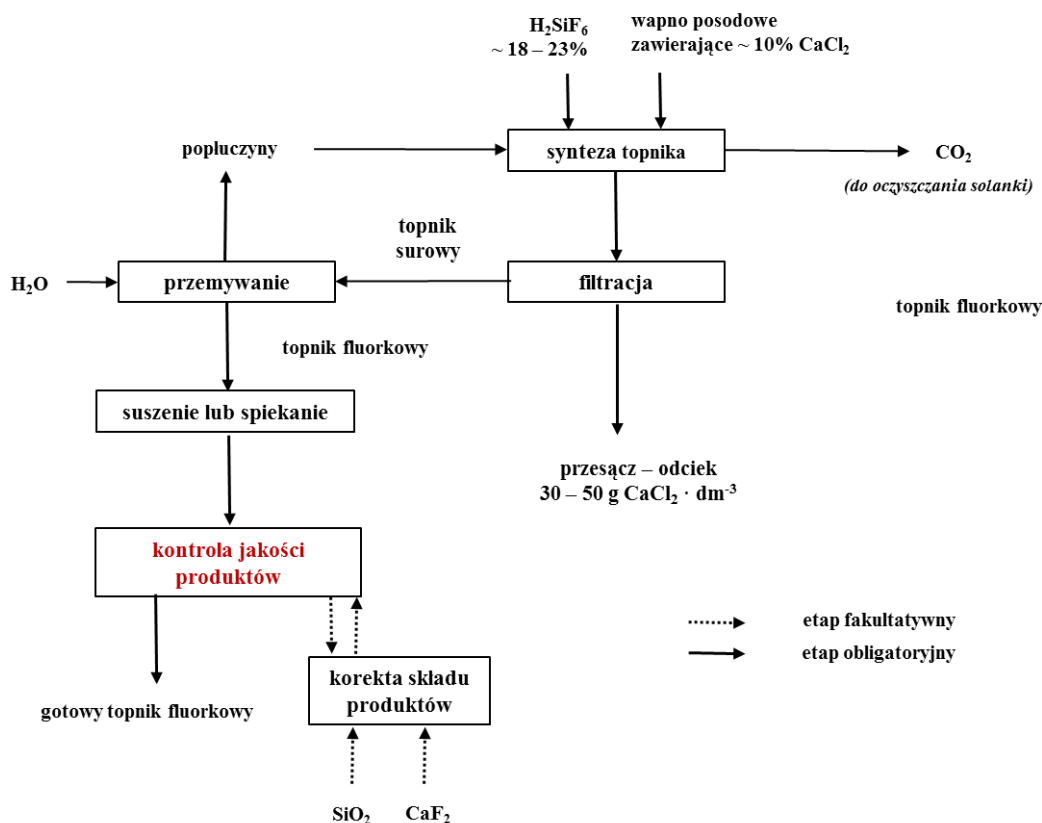
zwalidowanej procedury analitycznej. W przypadku niedoboru fluorku wapnia lub krzemionki w produkcie, produkt ten jest wzbogacany o odpowiednie substancje [Kowalkiewicz i in. 2015].

W wyniku otrzymywania topników fluorkowych powstaje odciek zawierający chlorek wapnia o stężeniu ok. $300 \text{ g CaCl}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$. Może się on stać surowcem do wytwarzania solanki będącej surowcem do produkcji sody metodą Solvay'a [W. Urbaniak, dane nieopublikowane]. Obecnie trwają prace nad pełnym zagospodarowaniem tego odcieku, tak aby cała technologia stała się technologią bezodpadową.

Przedstawiony schemat technologii produkcji syntetycznych topników fluorkowych jest jedną z propozycji zmniejszenia negatywnego wpływu na środowisko procesu produkcji sody według metody Solvay'a. W publikacjach naukowych oraz branżowych poruszany jest często problem negatywnego oddziaływania procesów wytwarzania sody według tej metody. Steinhäuser [2008] wskazał, że najlepszą metodą ograniczenia negatywnego wpływu na środowisko procesu produkcji sody jest pełne zagospodarowanie odpadów lub produktów ubocznych tego procesu. Mogą być one zagospodarowane np. jako surowce do produkcji przemysłowej. Inną metodą ograniczenia negatywnego oddziaływania procesu produkcji sody na środowisko jest stosowanie czystszych surowców. Wadą tego rozwiązania jest podniesienie kosztów produkcji ze względu na konieczność zakupu surowców o wyższej czystości.

Technologia produkcji syntetycznych topników fluorkowych została zweryfikowana w skali wielkolaboratoryjnej (dokładny opis znajduje się w podrozdziale 9.8.).

Schemat produkcji topnika fluorkowego z wapna posodowego



Rysunek 63. Schemat technologii produkcji syntetycznych topników fluorkowych (kolorem czerwonym zaznaczono etap, w którym wykorzystywana będzie zwalidowana procedura analityczna)

9.8. Weryfikacja technologii produkcji syntetycznych topników fluorkowych w skali wielkolaboratoryjnej

Otrzymywanie topników U15 i U16 było prowadzone w skali wielkolaboratoryjnej. W wyniku reakcji otrzymywania topnika U15 i U16 uzyskano odpowiednio ok. 2 kg s. m. i 4 kg s. m. topnika.

Wilgotność topnika wynosiła U15 $2,5 \pm 0,5$ %. Histogram średnicy cząstek tego topnika przedstawiono na Rysunku 22. Na Rysunku 64 umieszczono zawartość poszczególnych pierwiastków w topniku U15. Zawartość wapnia w topniku U15 wynosiła $0,32 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ s. m., przy czym zawartość tego pierwiastka w postaci CaF_2 wynosiła $0,29 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ s. m. (oznaczona techniką TXRF) i $0,30 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ s. m. (oznaczenie wykonane w niezależnym laboratorium Cemex). Ponadto w topniku stwierdzono obecność krzemu na poziomie $0,17 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ s. m. Do

składników śladowych obecnych w tym topniku można zaliczyć: potas ($1,84 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s. m.}$), żelazo ($1,52 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s. m.}$) i siarkę ($1,01 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s. m.}$).

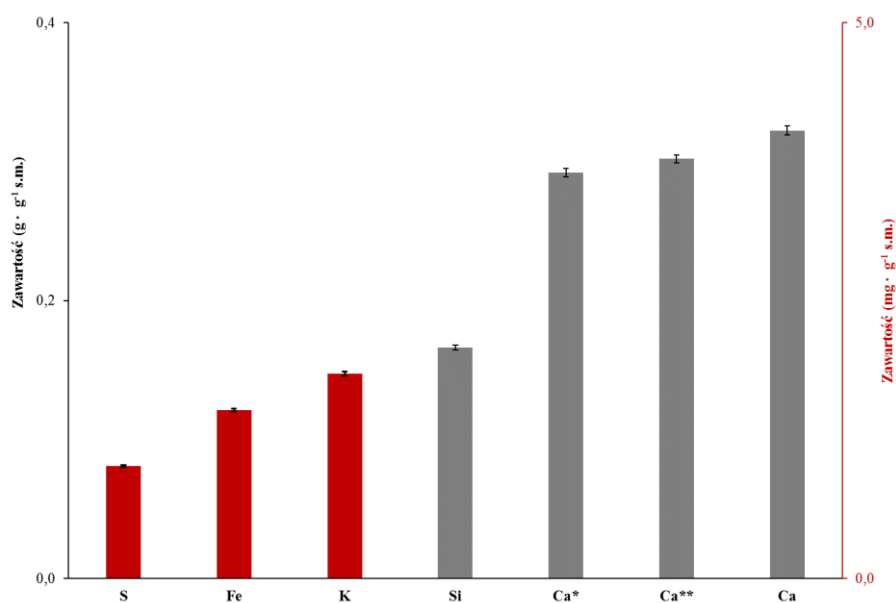
Zawartość fluorku wapnia w topniku U15 została wyznaczona za pomocą zwalidowanej procedury analitycznej i wynosiła ona $58,39\% \pm 1,64\%$. Laboratorium firmy Cemex wyznaczyło zawartość fluorku wapnia w tym materiale na $59,8\%$.

Wilgotność uzyskanego topnika U16 wynosiła $2,0 \pm 0,5 \%$. Histogram średnicy cząstek tego topnika przedstawiono na Rysunku 22. Na Rysunku 65 umieszczono zawartość poszczególnych pierwiastków w topniku U16. Zawartość wapnia w topniku U16 wynosiła $0,26 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s. m.}$, przy czym zawartość tego pierwiastka w postaci CaF_2 wynosiła $0,23 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s. m.}$ (oznaczonego techniką TXRF). Ponadto w topniku stwierdzono obecność krzemu na poziomie $0,15 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s. m.}$ Do składników śladowych obecnych w tym topniku można zaliczyć: magnez ($55,00 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s. m.}$), potas ($1,91 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s. m.}$), żelazo ($1,65 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s. m.}$) i siarkę ($1,49 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s. m.}$). Zawartość fluorku wapnia w topniku U16 została wyznaczona za pomocą zwalidowanej procedury analitycznej i wynosiła ona $46,25\% \pm 0,01\%$.

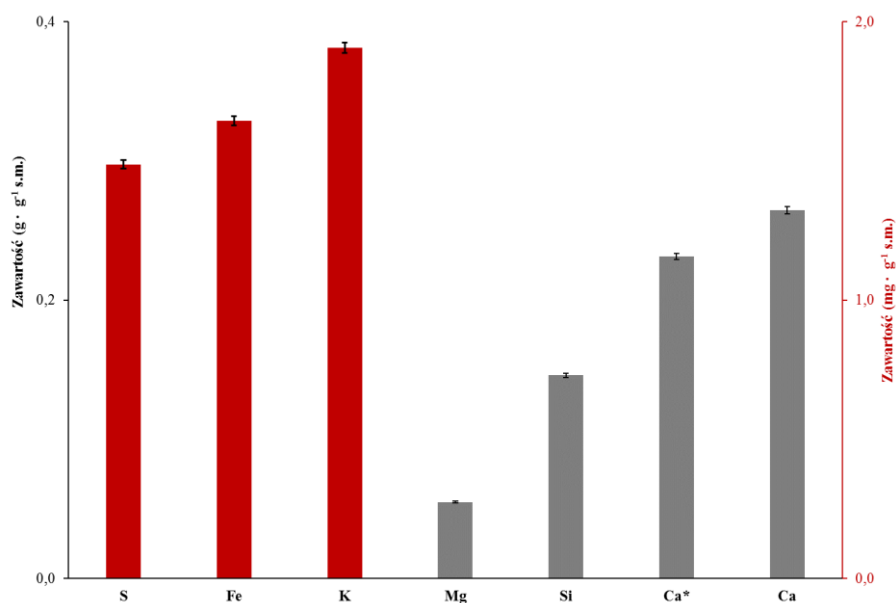
Właściwości topników fluorkowych są determinowane przez ich skład określony według normy PN-61 H-1110 [1961] (Tabela 1). Należy zaznaczyć, fakt, że topniki U15 i U16 były otrzymywane zgodnie z wytycznymi firmy Cemex, która określiła, że topnik U15 powinien zawierać 60% fluorku wapnia, a topnik U16 – 45% tego składnika. Uzyskany skład syntetycznych topników U15 i U16 był zgodny z oczekiwaniami odbiorców tych topników.

Z tego powodu uzyskana zawartość poszczególnych składników topników odbiega od wymogów normatywnych określonych przez normę PN-61 H-1110, jednak zakładając 100% wydajność reakcji (1) możliwe jest uzyskanie topnika zawierającego 80% CaF_2 i 20% SiO_2 , czyli wartości zgodnych z wartościami normatywnymi.

W Tabeli 17 przedstawiono porównanie składu syntetycznych topników fluorkowych U15 i U16 oraz topników otrzymanych za pomocą metod opisanych w literaturze. Porównując skład syntetycznych topników fluorkowych przedstawionych w Tabeli 17 można stwierdzić, że jest on zgodny z wymogami normatywnymi. W przypadku topników U15 i U16, ich skład był zgodny z oczekiwaniami podmiotów będących odbiorcami tych materiałów.



Rysunek 64. Zawartość składników głównych ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s. m.}$) i śladowych ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s. m.}$) topniku fluorkowym U15 (oznaczona techniką TXRF, Ca* – zawartość wapnia w postaci CaF_2 oznaczona za pomocą zwalidowanej procedury analitycznej, Ca** – zawartość wapnia w postaci CaF_2 (pomiar wykonany w laboratorium CEMEX))



Rysunek 65. Zawartość składników głównych ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s. m.}$) i śladowych ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s. m.}$) w topniku fluorkowym U16 (oznaczona techniką TXRF, Ca* – zawartość wapnia w postaci CaF_2 oznaczona za pomocą zwalidowanej procedury analitycznej)

Tabela 17. Porównanie składu syntetycznych topników fluorkowych U15 i U16 (odpowiednio przedostatni i ostatni wiersz tabeli) oraz topników otrzymanych za pomocą znanych metod (b.d. – brak danych)

Substraty	Zawartość składników (%)			Źródło
	CaF ₂	SiO ₂	inne	
CaCO ₃ 10 – 40% H ₂ SiF ₆ NaOH	77	22	CaO – 0,2 Na ₂ O – 0,1	Dorn i Podschus 1970
CaCO ₃ 10 – 40% H ₂ SiF ₆ w obecności Na ₂ SO ₄ , CaSO ₄ · ½ H ₂ O, AlCl ₃ , FeSO ₄ albo Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18 H ₂ O	87 – 96	1 – 4	Al ₂ O ₃ – 1,6 Fe ₂ O ₃ – 1,9 Na – 0,2	Becher i Massonne 1977; 1978
szlamy fluorku wapnia	70	b.d.	b.d.	Kowalski i Paszek 1999a; 1999b
CaCO ₃ < 4% H ₂ SiF ₆	92	1	b.d.	Gloss 1957
techniczny węgiel wapnia 26% H ₂ SiF ₆	58,39 ± 1,64	36	K, Fe, S < 0,1	<u>badania własne</u>
wapno posodowe 26% H ₂ SiF ₆	46,25 ± 0,01	32	Mg, K, Fe, S < 0,1	

10. Ocena możliwości zastosowania procedury otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych oraz procedury analitycznej oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia za pomocą spektrometrii TXRF

Wdrożenie procedury otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych oznacza równoczesne wdrożenie zwalidowanej procedury analitycznej oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia w topnikach fluorkowych za pomocą spektroskopii TXRF (Rysunek 62 i Rysunek 63). Z tego powodu ocena możliwości zastosowania na skalę przemysłową tych procedur zostanie dokonana łącznie jako jedno wdrożenie procedury otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych. Do oceny możliwości wdrożenia tej technologii zostaną użyte analizy PESTEL i SWOT, które często są stosowane do analizy uwarunkowań zewnętrznych i wewnętrznych przedsięwzięć oraz przy podejmowaniu strategicznych decyzji dotyczących rozwoju produktów/usług.

W pierwszej kolejności zostanie dokonana analiza PESTEL, która pozwala poznać makrootoczenie przedsięwzięcia. Następnie zostanie przeprowadzona analiza SWOT, w której wskazano najistotniejsze czynniki dotyczące makrootoczenia wyszczególnione podczas przygotowywania analizy PESTEL oraz dodane zostaną czynniki wewnętrzne, specyficzne dla analizowanego przedsięwzięcia.

Nazwa analizy PESTEL jest akronimem od angielsko brzmiących głównych składowych tej analizy, tj. aspektów:

P – POLITYCZNYCH (ang. *political*) – aspekt otoczenia politycznego przedsięwzięcia,

E – EKONOMICZNYCH (ang. *economic*) – aspekt otoczenia ekonomicznego przedsięwzięcia,

S – SPOŁECZNYCH (ang. *social*) – aspekt otoczenia społecznego przedsięwzięcia,

T – TECHNOLOGICZNYCH (ang. *technical*) – aspekt technologiczny przedsięwzięcia,

E – ŚRODOWISKOWYCH (ang. *environmetal*) – aspekt otoczenia ekologicznego przedsięwzięcia,

L – PRAWNYCH (ang. *legal*) – aspekt otoczenia prawnego przedsięwzięcia.

Celem analizy jest identyfikacja występujących obecnie i w dającej się przewidzieć przyszłości czynników zewnętrznych wpływających na wdrożenie technologii otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych.

Analiza SWOT stosowana jest do oceny wewnętrznych i zewnętrznych czynników warunkujących sukces przedsięwzięcia. Nazwa analizy jest akronimem angielsko-brzmiących głównych składowych tego narzędzia analitycznego, którymi są:

- S – MOCNE STRONY (ang. *strengths*) – mocne strony przedsięwzięcia,
- W – SŁABE STRONY (ang. *weaknesses*) – słabe strony przedsięwzięcia,
- O – SZANSE (ang. *opportunities*) – procesy i zjawiska sprzyjające rozwojowi przedsięwzięcia,
- T – ZAGROŻENIA (ang. *threats*) – procesy i zjawiska negatywnie wpływające na rozwój przedsięwzięcia.

Dodatkowo analizę przeprowadza się dla każdego głównego składnika w dwóch poniższych wariantach:

- rodzaj wpływu na rozwój przedsięwzięcia – pozytywny i negatywny,
- charakter czynnika oddziałującego na rozwój przedsięwzięcia – wewnętrzny i zewnętrzny.

Czynniki zewnętrzne (szanse i zagrożenia) są niezależne od analizowanego przedsięwzięcia i mogą występować również w rozwiązaniach konkurencyjnych. Natomiast czynniki wewnętrzne (mocne i słabe strony) zależą od zasobów przypisanych przedsięwzięciu (np. kapitał ludzki, środki finansowe, doświadczenie, zaplecze techniczne).

Czynnikom każdej głównej składowej przypisuje się wagi indywidualnie (tak, aby ich suma dla każdego składnika była równa 1) oraz wartości dla każdego czynnika w skali od 1 do 5 (od najmniejszej do największej wartości). Przypisywanie wartości od 1 do 5 odbywa się subiektywnie. Nie istnieje wiarygodna i możliwa do zastosowania metoda pozwalająca na skwantyfikowanie analizowanych czynników, ponieważ mają one charakter jakościowy i w dużej mierze dotyczą one przewidywań. Suma iloczynów wag i wartości czynników pozwala uzyskać liczbową wartość dla każdego głównego składnika, dzięki czemu możliwe jest późniejsze porównanie oddziaływania głównych składowych między sobą.

Celem analizy jest identyfikacja i klasyfikacja czynników mających wpływ na bieżącą i przyszłą możliwość wdrożenia technologii otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych, tak aby powstała strategia wdrożenia została oparta na silnych stronach i szansach oraz świadomości istnienia słabych stron i zagrożeń.

Wynik analizy PESTEL dla wdrożenia technologii otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych przedstawiono na Rysunku 66. Na Rysunku 67 i 68 przedstawiono wyniki analizy SWOT dla wdrożenia tej technologii.

Składniki analizy PESTEL

POLITYCZNY	<p>Technologie dotyczące recyklingu i odzysku surowców są priorytetowe w programie politycznym Komisji Europejskiej i polskiego rządu dla obszarów: gospodarki o obiegu zamkniętym, podniesienia stopnia recyklingu surowców o znaczeniu krytycznym i uniezależnienia się od importu surowców.</p> <p>Oczekiwane jest wprowadzenie przepisów podwyższających minimalny stopień recyklingu surowców w krajach Unii Europejskiej.</p> <p>Zaostrzanie norm środowiskowych w obszarze składowania odpadów i niezagospodarowanych produktów ubocznych oraz ilości i rodzaju wytwarzanych odpadów przez procesy przemysłowe.</p> <p>Komisja Europejska i polski rząd wspierają innowacyjne technologie oraz ich implementacje poprzez tworzenie systemów wspierania innowacji m.in. tworzenie zachęt finansowych czy instytucji doradczych.</p> <p><u>OCENA OTOCZENIA:</u> sprzyjające</p>
EKONOMICZNY	<p>Wprowadzenie instrumentów finansowych ukierunkowanych na wdrażanie technologii bezodpadowych oraz umożliwiających zagospodarowanie odpadów oraz produktów ubocznych procesów przemysłowych</p> <p>Przewidywany jest wzrost wartości rynku recyklingu surowców w krajach Unii Europejskiej.</p> <p><u>OCENA OTOCZENIA:</u> sprzyjające</p>
SPOŁECZNY	<p>Rosnąca świadomość społeczna konieczności ochrony środowiska.</p> <p>Faworyzowanie postaw proekologicznych.</p> <p>Wzrost przestrzegania wysokich standardów produkcji i ograniczenia ilości wytwarzanych odpadów przez przedsiębiorstwa (np. jako społeczna odpowiedzialności biznesu (CSR¹⁰)).</p> <p><u>OCENA OTOCZENIA:</u> sprzyjające, jednak należy mieć na uwadze, że zmiany świadomości mają ograniczony wpływ na decyzje inwestycyjne przedsiębiorstw, a kluczowym czynnikiem jest presja legislacyjna wymuszająca wprowadzanie bardziej ekologicznych rozwiązań</p>
TECHNOLOGICZNY	<p>Innowacyjne firmy rozwijają badania i rozwój technologii obniżającej negatywny wpływ procesów technologicznych na środowisko.</p> <p><u>OCENA OTOCZENIA:</u> sprzyjające, jednak należy spodziewać się zwiększonej konkurencji wynikającej z przyspieszającego postępu technologicznego</p>
ŚRODOWISKOWY	<p>Zmniejszenie ilości składowanego wapna posodowego oraz zmniejszenie uciążliwości jego składowisk.</p> <p>Zaostrzenia norm środowiskowych regulujących emisję i składowanie odpadów oraz niezagospodarowanych produktów ubocznych pozytywnie wpływają na możliwość wykorzystania wapna posodowego jako surowca.</p> <p><u>OCENA OTOCZENIA:</u> sprzyjające w krótkim i średnim okresie; umiarkowane w dłuższym okresie – rosnąca presja na ograniczenie ilości zużywanych surowców i wprowadzenia technologii bezodpadowych może ograniczyć popyt na technologie recyklingu</p>
PRAWNY	<p>Zezwolenie na przetwarzanie odpadów niebezpiecznych nie jest konieczne do pozyskiwania i przetwarzania surowców technologii.</p> <p>Konieczne jest sporządzenie raportu o oddziaływaniu przedsięwzięcia na środowisko zgodnie z Rozporządzeniem Rady Ministrów z dnia 9.11. 2010 roku w sprawie przedsięwzięć mogących znacząco oddziaływać na środowisko (Dz. U. z 2016 roku poz. 71).</p> <p><u>OCENA OTOCZENIA:</u> sprzyjające</p>

Rysunek 66. Wynik analizy PESTEL dla wdrożenia technologii otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych

¹⁰ CSR – (ang. *corporate social responsibility*) społeczna odpowiedzialność biznesu.

Pozytywne					Negatywne					
MOCNE STRONY					SŁABE STRONY					
Wewnętrzne	Lp.	Czynnik	Waga czynnika	Wartość czynnika	Ocena ważona	Lp.	Czynnik	Waga czynnika	Wartość czynnika	Ocena ważona
	1	Technologia może być technologią bezodpadową	0,10	3	0,30	1	Brak testów w skali większej niż wielkolaboratoryjna	0,75	5	2,25
	2	Elastyczność technologii w dopasowaniu procesu produkcyjnego do zmieniających się wymagań klientów oraz fluktuacji popytu i podaży	0,05	3	0,15	2	Zależność od partnera biznesowego, która posiada wyłączny dostęp do zasobów wapna posodowego	0,25	5	0,75
	3	Technologia umożliwia użycie niezagospodarowanych produktów ubocznych i sprzedaż uzyskanych produktów procesu	0,10	4	0,40	SUMA 1,00 3,00				
	4	Technologia jest objęta ochroną patentową, w tym międzynarodową	0,20	4	0,80					
	5	Zespół naukowy z doświadczeniem we wdrażaniu technologii	0,10	4	0,40					
	6	Nawiązanie współpracy z podmiotem branżowych o silnej pozycji rynkowej w tworzeniu technologii	0,25	4	1,00					
	7	Technologia wpisuje się w m. in. Krajowe Inteligentne Specjalizacje, Plan działania UE dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym, co umożliwia łatwiejszy dostęp do instrumentów finansowych wspierających kolejne etapy badań wdrożeniowych (np. projekty B+R dla przedsiębiorstw tzw. „szybka ścieżka”, INNOCHEM)	0,20	5	1,00					
	SUMA			1,00	4,05					

Rysunek 67. Wynik analizy SWOT dla wdrożenia technologii otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych

		Pozytywne			Negatywne					
		SZANSE			ZAGROŻENIA					
Zewnętrzne	Lp.	Czynnik	Waga czynnika	Wartość czynnika	Ocena ważona	Lp.	Czynnik	Waga czynnika	Wartość czynnika	Ocena ważona
	1	Dążenie do obniżania kosztów składowania odpadów i niezagospodarowanych produktów ubocznych oraz obniżenie negatywnych skutków środowiskowych ich składowania	0,30	4	1,20	1	Mała ilość odbiorców technologii	0,70	3	2,10
	2	Odbiorcy technologii mają dominującą pozycję na rynku	0,20	4	0,80	2	Opracowanie alternatywnych technologii	0,30	3	0,90
	3	Technologia jest priorytetowa w programie politycznym Unii Europejskiej oraz Polski (m.in. innowacyjna gospodarka obiegu zamkniętego, uniezależnienie się od importu surowców)	0,25	5	1,25	SUMA 1,00 3,00 3,00				
	4	Zaostrzanie norm środowiskowych i wzrost świadomości ekologicznej społeczeństwa	0,25	5	1,25					
			SUMA	1,00	4,50					

Rysunek 68. Wynik analizy SWOT dla wdrożenia technologii otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych

Analizowana technologia jest obszarem, na który istotnie wpływają decyzje polityczne, regulacje prawne oraz środowiskowe (Rysunek 66). Otoczenie technologii stwarza korzystne warunki do rozwoju i wdrażania tej technologii w przemyśle, co wskazuje na to, że technologia otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych ma wysoki potencjał rynkowy, wdrożeniowy i komercyjny.

Analizowana technologia dostarcza dużą wartość dla jej odbiorców tj. oferuje możliwość obniżenia kosztów finansowych, społecznych i środowiskowych związanych z gospodarowaniem odpadami i niezagospodarowanymi produktami ubocznymi, a także uzyskiwanie dodatkowych przychodów z tytułu sprzedaży otrzymanych topników. Kolejnymi zaletami technologii jest fakt, że jej założenia i cele są zgodne m. in. z Krajowymi Inteligentnymi Specjalizacjami [Ministerstwo Rozwoju 2016] oraz Planem działania UE dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym [Komisja Europejska 2017]. Dzięki temu potencjalni inwestorzy mogą mieć łatwiejszy dostęp do instrumentów finansowych wspierających kolejne etapy badań wdrożeniowych (Rysunek 68).

Główną przeszkodą stojącą na drodze do wdrożenia technologii jest niewystarczająca ilość badań w skali większej niż wielkolaboratoryjna. Pewne zagrożenie stanowi groźba wycofania się wiodącego na rynku producenta sody, który jest odbiorcą technologii np. w przypadku przedłużającego się procesu prowadzenia badań wdrożeniowych.

Obecnie na rynku nie zidentyfikowano konkurencyjnej technologii, która tak kompleksowo obejmuje problem zagospodarowania kwasu heksafluorokrzemowego i wapna posodowego jako produktów ubocznych z produkcji przemysłu chemicznego. Z przeprowadzonej analizy wynika, że wartości przypisane pozytywnemu wariantowi analizy są najwyższe w obszarze składowych: mocnych stron i szans, co potwierdza zasadność wdrożenia opracowanej technologii w przemyśle. Oceniane rozwiązanie odpowiada na zapotrzebowanie branży na technologie przyjazne środowisku, co wynika m. in. z regulacji odpowiednich aktów prawa europejskiego oraz krajowego.

Podsumowanie

Opracowanie procedury otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych wymagało wcześniejszego opracowania, zoptymalizowania i zwalidowania procedury analitycznej oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia.

Opracowywanie nowej procedury analitycznej było związane z dostosowaniem metody normatywnej PN-70 H-04132 [1970] w taki sposób, aby było możliwe zastosowanie spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej całkowitego odbicia jako metody oznaczenia końcowego. Wymagało to wprowadzenia nowych i usunięcia zbędnych etapów procedury przygotowania próbki do oznaczenia według procedury metody normatywnej. Wyznaczenie czynników wpływających na oznaczanie fluoru w postaci fluorku wapnia w topnikach fluorkowych dostarczyło niezbędnych informacji do opracowania procedury analitycznej. Szczególną uwagę poświęcono grupie czynników warunkujących spełnienie całkowitego wewnętrznego odbicia na powierzchni próbek. Niejednorodność rozkładu cząstek próbki na dysku pomiarowym jest jednym z najważniejszych czynników wpływających na precyzję procedury analitycznej oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia. Sporządzenie budżetu niepewności pomiaru potwierdziło, że istotny wpływ na niepewność pomiaru mają tylko wartości rejestrowanych sygnałów przez spektrometr TXRF (tj. pole powierzchni analitu i wzorca wewnętrznego). Niepewność wyników oznaczeń związana z procesem przygotowania próbki jest zanedbywalna, w porównaniu z wartością niepewności pomiaru na etapie pomiaru próbki.

Walidacja procedury analitycznej polegała na wyznaczeniu niezbędnych dla tego oznaczenia parametrów walidacyjnych. Uzyskane wartości parametrów walidacyjnych okazały się być takie same lub lepsze niż wartości tych parametrów określone przez inne znane procedury oznaczania fluoru w topnikach fluorkowych. Zatem zaproponowana procedura analityczna umożliwi szybkie, proste i wiarygodne oznaczanie zawartości fluoru w postaci fluorku wapnia w topnikach fluorkowych z wykorzystaniem spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej całkowitego odbicia. Procedura analityczna może znaleźć zastosowanie do rutynowych oznaczeń zawartości fluoru w formie fluorku wapnia w topnikach fluorkowych.

Opracowanie i zoptymalizowanie procedury otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych prowadzono w taki sposób, aby zostały spełnione wymagania normatywne oraz oczekiwania potencjalnych odbiorców topników. Badanie wpływu zidentyfikowanych czynników na proces otrzymywania syntetycznego fluorku wapnia pozwoliło stwierdzić, że

najkorzystniejszymi substratami reakcji są kwas heksafluorokrzemowy oraz wapno posodowe. Posługując się prawdopodobnym mechanizmem zachodzących reakcji, stwierdzono, że wapno posodowe zawiera w swoim składzie jony, które dysocjując tworzą kwasy Lewisa. Obecność kwasów Lewisa przyspiesza hydrolizę SiF_6^{2-} . Z formalnego punktu widzenia, obecne w wapnie posodowym jony nie występują w sumarycznym równaniu reakcji otrzymywania topników fluorkowych. Jednak mają one istotny wpływ na zwiększenie szybkości hydrolizy SiF_6^{2-} i tym samym zwiększenie reakcji tworzenia fluorku wapnia oraz krzemionki.

Drugą zaletą stosowania wapna posodowego jako substratu jest występowanie dwóch mechanizmów, dzięki którym węglan wapnia przechodzi z fazy stałej do roztworu. Proces ten zachodzi poprzez hydrolizę węglanu wapnia oraz reakcję węglanu wapnia z kwasem chlorowodorowy. Prowadzenie reakcji otrzymywania fluorku wapnia w fazie ciekłej jest korzystniejsze, ponieważ umożliwia lepszą dostępność substratów i tym samym szybsze otrzymanie oczekiwanego produktu.

Reasumując zaproponowana procedura otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych umożliwia wykorzystanie surowców przemysłowych takich jak:

- kwas heksafluorokrzemowy powstający jako produkt uboczny procesów przemysłu fosforowego,
- techniczny węglan wapnia,
- wapno posodowe będące produktem ubocznym w procesie produkcji węglanu sodu metodą Solvay'a.

Opracowana procedura umożliwia otrzymanie syntetycznych topników fluorkowych o składzie określonym przez normy lub wymogi potencjalnych odbiorców topnika. Procedura otrzymywania topników fluorkowych może umożliwić zagospodarowanie wapna posodowego oraz kwasu heksafluorokrzemowego powstających jako produkty uboczne procesów przemysłowych.

Wykonane prace łączą badania naukowe z dziedziny syntezy nieorganicznej i analityki chemicznej z aspektem środowiskowym oraz gospodarczym. Opracowana procedura otrzymywania topników fluorkowych może zostać wykorzystana do projektowania technologii produkcji topników fluorkowych na skalę przemysłową. W wyniku otrzymywania topników fluorkowych powstaje odciek zawierający znaczne ilości chlorków, które powinny być zagospodarowane przez inne procesy przemysłowe. Warty podkreślenia jest fakt, że otoczenie projektowanej technologii stwarza korzystne warunki do rozwoju i wdrażania tej

technologii w przemyśle, co wskazuje na to, że technologia otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych ma wysoki potencjał rynkowy, wdrożeniowy i komercyjny.

Literatura

1. Adelantado J., Martinez V., Moreno A., Reig F., 1985. *Spectrophotometric determination of fluoride in fluoride-bearing minerals after decomposition by fusion with sodium hydroxide*. Talanta. 32, 3, 224–226. DOI: 10.1016/0039-9140(85)80067-9.
2. Al-Harashsheh M., Batiha M., Kraishan S., Al-Zoubi H., 2014. *Precipitation treatment of effluent acidic wastewater from phosphate-containing fertilizer industry: characterization of solid and liquid products*. Sep Purif Technol. 123, 190–199. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.12.027.
3. An J., Ki-Hyun K., Yoon Y., Seo J., 2012. *Application of the wavelength dispersive X-ray fluorescence technique to determine soil fluorine with consideration of iron content in the matrix*. Spectrochim. Acta Part B. 69, 38–43. DOI:10.1016/j.sab.2012.02.006.
4. Al-Othman A., Sweileh J., 2000. *Phosphate rock treatment with citric acid for the rapid potentiometric determination of fluoride with ion-selective electrode*. Tatalnta. 51, 993–999. DOI: 0.1016/S0039-9140(99)00361-6.
5. Álvarez-Vázquez M., Bendicho C., Prego R., 2014. *Ultrasonic slurry sampling combined with total reflection X-ray spectrometry for multi-elemental analysis of coastal sediments in a ria system*. Microchem. J., 112, 172–180. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2013.09.026>.
6. Augustyn W., Dzięgielewska M., Kossuth A., Librant Z., 1978. *Studies of the reaction of crystalline calcium carbonate with aqueous solutions of NH_4F , KF and NaF* . J Fluorine Chem. 12, 281 – 292. DOI: 10.1016/S0022-1139(00)82845-6.
7. Bahadir Z., Bulut V., Hidalgo M., Soylak M., Marguí E., 2015. *Determination of trace amounts of hexavalent chromium in drinking waters by dispersive microsolid-phase extraction using modified multiwalled carbon nanotubes combined with total reflection X-ray fluorescence spectrometry*. Spectrochim. Acta Part B., 107, 170–177. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2015.03.010>.
8. Batiha M., Al-Harashsheh M., 2011. *The effect of reaction conditions on the precipitation of sodium hexafluorosilicate produced from waste hexafluorosilicic acid*. Pol. J. Chem. Tech., 13, 2. DOI: 10.2478/v10026-011-0019-4.
9. Bebeszko G., Karpova Y., 2012. *Determination of Fluorine in Inorganic Substances (Overview)*. Inorg. Mater. 48, 15, 1335–1340. DOI: 0.1134/S0020168512140038.
10. Becher W., Massonne J., 1977. *Process for preparing calcium fluoride from hexafluoro silicic acid*. Patent US4031193A.
11. Becher W., Massonne J., 1978. *Process for preparing calcium fluoride from hexafluoro silicic acid and production of silicic acid gel or active silicic acid from said calcium fluoride*. Patent US4078043A.
12. Berns E., van Der Zwaan P., 1972. *The pyrohydrolytic determination of fluoride*. Anal. Chim. Acta. 59, 2, 293–297. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)95094-9.
13. Bielański A., 2010. *Podstawy chemii nieorganicznej 2*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN. 1080 s.
14. British Geological Survey, 2011. *Fluorspar- definitions, mineralogy and deposits*. <http://www.bgs.ac.uk/> (dostęp 30.01.2017).
15. Bolalek J., 1999. *Analiza chemiczna wody morskiej 1, makroskładniki i gazy rozpuszczone w wodzie morskiej*. Gdańsk: Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, 45–47.
16. Bruker Nano GmbH, 2007. *S2 PICOFOX user manual*. Berlin: Bruker AXS Microanalysis GmbH. 118 s.
17. Bruker Nano GmbH, 2011. *Sample Types and Preparation for TXRF*. Berlin: Bruker AXS Microanalysis GmbH. 1 s.
18. Cantaluppi C., Natali M., Ceccotto F., Fasson A., 2013. *Multielemental analysis of powder samples by direct measurement with TXRF*. X-Ray Spectrom. 42, 213–219. DOI: 10.1002/xrs.2467.
19. Cherkashina T., Panteev S., Finkelshtein A., Makagon V., 2013. *Determination of Rb, Sr, Cs, Ba, and Pb in K-feldspars in small sample amounts by total reflection X-ray fluorescence*. X-Ray Spectrom., 42, 207–212. DOI: 10.1002/xrs.2469.
20. Cherkashina T., Panteev S., Gashkova G., 2014. *Applicability of direct total reflection X-ray fluorescence spectrometry for multielement analysis of geological and environmental objects*. Spectrochim. Acta Part B., 99, 59–66. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2014.05.013>.
21. Czarnecki L., Broniewski T., Henning O., 2010. *Chemia w budownictwie*. Warszawa: Arkady.
22. Cygański A., 2012. *Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*. Warszawa: Wydawnictwo WNT. 504 s.
23. Dargie M., Markowicz A., Tajani A., Valkovic V., 1997. *Optimized sample preparation procedures for the analysis of solid materials by total-reflection XRF*. Fresenius J Anal Chem., 357, 589–593. DOI: 10.1007/s002160050219.

24. De La Calle I., Cabaleiro N., Romero V., Lavilla I., Bendicho C., 2013. *Sample pretreatment strategies for total reflection X-ray fluorescence analysis: a tutorial review*. Spectrochim. Acta Part B. 90, 23–54. DOI:10.1016/j.sab.2013.10.001.
25. Domka F., 2000. *Chemiczne metody analizy ilościowej*. Poznań: Wydawnictwo Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. 337 s.
26. Dorn L., Podschus E., 1970. *Process for utilizing fluorosilicic acid*. Patent US3549317A.
27. Doolan K., 1987. *A pyrohydrolytic method for the determination of low fluorine concentrations in coal and minerals*. Anal. Chim. Acta. 202, 61–73. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)85902-4.
28. Dressler V., Pozebon D., Flores L., Paniz J., Flores R., 2002. *Potentiometric determination of fluoride in geological and biological samples following pyrohydrolytic decomposition*. Anal. Chim. Acta. 466, 117–123. DOI: 10.1016/S0003-2670(02)00550-0.
29. Ebert M., Mair V., Tessadri R., Hoffmann P., Ortner H., 2000. *Total-reflection X-ray fluorescence analysis of geological microsamples*. Spectrochim. Acta Part B. 55, 205–212. DOI: doi.org/10.1016/S0584-8547(99)00178-0.
30. Eidelman N., Chow L., 1991. *Effects of pH and calcium on hydrolysis of Na₂SiF₆ and Na₂SnF₆*. Caries Res. 25, 101 – 07. DOI: 10.1159/000261351.
31. Fabian R., Kotsis I., Zimany P., Halmos P., 1998. *Preparation and chemical characterization of high purity fluorapatite*. Talanta. 46, 1273–1277. DOI: 10.1016/S0039-9140(97)00391-3.
32. Fernández-Ruiz R., 2008. *Uncertainty in the multielemental quantification by total-reflection X-ray fluorescence: theoretical and empirical approximation*. Anal. Chem. 80, 8372–8381. DOI: ng10.1021/ac800780x.
33. Fernández-Ruiz R., 2009. *Three empirical cases of the deposition morphology influence in the analytical quality of direct solid suspension measurements by total-reflection X-ray fluorescence*. Spectrochim. Acta Part B 64, 672–678. DOI: 10.1016/j.sab.2009.05.028.
34. Ficklin W., 1970. *A rapid method for the determination of fluoride in rocks and soils, using an ion selective electrode*. Geol. Surv. Prof. Paper., 700 (3-4) 186–188.
35. Floor G., Marguá E., Hidalgo M., Queralt I., Kregsamer P., Strelj N., Román-Ross G., 2013. *Study of selenium sorption processes in volcanic ash using Total Reflection X-ray Fluorescence (TXRF)*. Chem. Geol., 352, 19–26. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.05.034.
36. Floor G., Queralt I., Hidalgo M., Marguá E., 2015. *Measurement uncertainty in Total Reflection X-ray Fluorescence*. Spectrochim. Acta Part B. 111, 30–37. DOI: 10.1016/j.sab.2015.06.015.
37. Folek S., Grzesiak P., Paszek A., Walawska B., 2012. *Technologie odzysku i unieszkodliwiania odpadów nieorganicznych*. W: *Odpady nieorganiczne przemysłu chemicznego – foresight technologiczny* (red.) B. Cichy. <http://www.inorganicwaste.eu/dokumenty/Foresight%20-%20raport%20koncowy.pdf> (dostęp: 28.02.2017).
38. Fry R., Northway S., Brown R., Hughes S., 1980. *Atomic fluorine spectra in the argon inductively coupled plasma*. Anal. Chem. 52, 11, 1716–1722. DOI: 10.1021/ac50061a042.
39. Gloss G., 1957. *Process for recovering solid calcium fluoride containing product and colloidal silica solution from a weak aqueous fluosilicic acid solution*. Patent US2780523A.
40. Gouider M., Feki M., Sayadi S., 2009. *Separative recovery with lime of phosphate and fluoride from an acidic effluent containing H₃PO₄, HF and/or H₂SiF₆*. J. Hazard Mater. 170, 962 – 968. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.067.
41. Górski M., Stupnicka H., 1961. *Wpływ nawożenia superfosfatem na zawartość fluoru w glebie*. Roczniki Gleboznawcze. X, 2, 453–468.
42. Hoogerstraete t., Jamar S., Wellens S., Binnemans K., 2014. *Determination of halide ions in solution by total reflection x-ray fluorescence (TXRF) spectrometry*. Anal. Chem., 86 1391–1394. DOI: 10.1021/ac403583u.
43. Hoyle G., 1983. *Electroslag Processes*. New York: Applied Science. 215 s.
44. Jeffery P., 1981. *Chemical Methods of Rock Analysis: Fluorine. International series of monographs in analytical chemistry*. Pergamon Series in Analytical Chemistry, 36, 165– 174. DOI: 0.1016/B978-0-08-023806-7.50025-7.
45. Belcher, R., Freiser, H., 1970. *Chemistry. In Chemical Methods of Rock Analysis. International Series of Monographs in Analytical Chemistry*. Nowy Jork: Pergamon Press: Elmsford, 227–237.
46. Hyk. W., 2016. *Walidacja metody pomiarowej*. W: *Analiza statystyczna w laboratorium* (red.) W. Hyk, Strojek. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
47. Jeffery P., Bakes M., 1967. *The determination of fluorine in fluorite ores and concentrates by isotope-source fast-neutron activation analysis*. Analyst. 92, 151–155. DOI: 10.1039/AN9679200151.
48. Jeliński T., Shyichuk O., Ziółkowska D. 2011. *Właściwości alkaliczne wybranych odpadów z produkcji sody metodą Solvay’a*. Archiwum Gospodarki Odpadami. 13, 3, 21 – 28.
49. Jenkins R., 1999. *X-ray fluorescence spectrometry*. Nowy Jork: A Wiley-Interscience Publishers. 232 s.
50. Karjou J., 2007. *Matrix effect on the detection limit and accuracy in total reflection X-ray fluorescence analysis of trace elements in environmental and biological samples*. Spectrochim. Acta Part B 62, 177–181. DOI: 10.1016/j.sab.2007.02.003.

51. Kiciak S., 1967. *Spektrofotometryczne oznaczanie fluorków*. Poznań: Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Poznańskiej. 70 s.
52. Kim D., Lee C., 2002. *Surface modification of precipitated calcium carbonate using aqueous fluosilicic acid*. Appl Surf Sci. 202, 15 – 23. DOI: 10.1016/S0169-4332(02)00534-2.
53. Klockenkämper, R., 1997. *Total reflection X-ray fluorescence analysis*. Nowy Jork: A Wiley-Interscience Publishers. 275 s.
54. Klockenkämper R., von Bohlen A., 2014. *Worldwide distribution of total reflection X-ray fluorescence instrumentation and its different fields of application: A survey*. Spectrochim. Acta Part B. 99, 133–137. DOI: 10.1016/j.sab.2014.06.010.
55. Komisja Europejska, 2007. *Najlepsze dostępne techniki dla Przemysłu Wielkotonazowych Związków Nieorganicznych - Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych*. https://www.mos.gov.pl/fileadmin/introduction/images/BAT_dla_przemyslu_wielkotonazowych_zwiazkow_nieorganicznych_-_amoniaku_kwasow_i_nawozow_sztucznych.pdf (dostęp 20.05.2017).
56. Komisja Europejska, 2013. *Critical raw materials for the EU: Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials*. https://ec.europa.eu/growth/tools-databases/eip-raw-materials/en/system/files/ged/79%20report-b_en.pdf (dostęp 30.01.2017).
57. Komisja Europejska, 2017. *Komunikat Komisji „Zamknięcie obiegu – plan działania UE dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym”*. Dz. Urz. UE 2017/C 088/16. (dostęp 30.04.2017).
58. Kovacs M., Nagy M., Borszeki J., Halmos P., 2009. *Indirect determination of fluoride in aqueous samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry following precipitation of CeF₃*. J. Fluorine Chem. 130, 562 – 566. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2009.03.010.
59. Kowalkiewicz z., Wieczorkiewicz J., Eitner K., Urbaniak W., 2015. *Odpady zawierające nieorganiczne związki fluoru – właściwości oraz możliwości zastosowania*. Remediacja, rekultywacja i rewitalizacja. Poznań: Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych Oddział Wielkopolski. 187 – 200.
60. Kowalkiewicz Z., Urbaniak W., 2016a. *Topnik fluorkowy oraz sposób jego otrzymywania*. Polskie Zgłoszenie Patentowe nr P.417577.
61. Kowalkiewicz Z., Urbaniak W., 2016b. *Sposób zagospodarowania wapna posodowego*. Polskie Zgłoszenie Patentowe nr P.417578.
62. Kowalski Z., Paszek A. 1995a. *Wytwarzanie fluorytu syntetycznego ze szlamów fluorku wapniowego*. Chemik 7–8, 215 – 218.
63. Kowalski Z., Paszek A. 1995b. *Production of synthetic fluorspar from waste calcium fluoride slurry*. Pol. J. Environ. Stud. 8, 125–128.
64. Lee J. D., 1997. *Zwięzła chemia nieorganiczna*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN. 500 s.
65. Marczenko Z., Balcerzak M., 1998. *Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej*. Warszawa: Wydawnictwo PWN, 183–191.
66. Marks M., Wenzel T., Whitehouse M., Loose M., Zack T., Barth M., Worgard L., Krasz V., Eby G., Stosnach H., Markl G., 2012. *The volatile inventory (F, Cl, Br, S, C) of magmatic apatite: An integrated analytical approach*. Chem. Geol., 291, 241–255. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2011.10.026.
67. Migaszewski Z., Gałuszka A., 2007. *Podstawy geochemii środowiska*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne. 574 s.
68. Minczewski J., Marczenko Z., 2004. *Chemia Analityczna I. Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN. 328 – 329.
69. Ministerstwo Rozwoju, 2016. *Krajowe inteligentne specjalizacje*. <https://www.mr.gov.pl/media/22488/opis.pdf> (dostęp 15.05.2017).
70. Misra N., Kanrar B., Aggarwal S., Wobrauschek P., Rauwolf M., Strelci C., 2014. *A comparative study on total reflection X-ray fluorescence determination of low atomic number elements in air, helium and vacuum atmospheres using different excitation sources*. Spectrochim. Acta Part B. 99, 129–132. DOI: 10.1016/j.sab.2014.06.011.
71. Mitra A., Rimstidt J., 2009. *Solubility and dissolution rate of silica in acid fluoride solutions*. Geochim Cosmochim Acta. 73, 7045 – 7059. DOI: 10.1016/j.gca.2009.08.027.
72. Myślińska E., 2001. *Laboratoryjne badania gruntów*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN. 277s.
73. Namieśnik J., Konieczka P., 2007. *Walidacja procedur analitycznych*. W: J. Namieśnik, P. Konieczka (red), *Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne. 225 – 300.
74. Nicholson K., 1983. *Fluorine determination in geochemistry: Errors in the electrode method of analysis*. Chem. Geol. 38, 1–2, 1–22. DOI: 0.1016/0009-2541(83)90042-6.
75. Norma PN-EN 12457-4:2006, 2006. *Charakteryzowanie odpadów – Wymywanie – Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów Część 4: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 L/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 10 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości)*. Polski Komitet Normalizacyjny. 28 s.

- 76.** Ociński D., 2013. *Szkło*. W: E. Kociołek-Balawejder (red.), *Technologia chemiczna nieorganiczna – wybrane zagadnienia*. Wrocław: Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu. 186–219.
- 77.** Ogoński T., Samujło D., 1996. *Metody stosowane w analizie fluoru*. W: T. Ogoński, Samujło D, Z. Machoy (red.), *Analityka związków fluoru*. Szczecin: Pomorska Akademia Medyczna, 11–14.
- 78.** Okamoto Y., 2001. *Determination of fluorine in aqueous samples by electrothermal vaporisation inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS)*. *J. Anal. At. Spectrom.*, 16, 539–54. DOI: 10.1039/b101969o.
- 79.** Ostaszyński A., 1971. *Fluor, jego występowanie, właściwości i najważniejsze pochodne*. W: L. Heinrich (red.), *Chemia fluoru i jego związki organiczne*. Wrocław: Zakład Narodowy im. Ossolińskich – Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk, 7–44.
- 80.** Pala L., Lavanga M., 2015. *Fluorite synthétique de haute pureté et son processus de preparation*. Zgłoszenie patentowe WO2015150907A2.
- 81.** Palmer T., 1972. *Direct determination of fluoride in aluminium reduction materials by using an ion-selective electrode*. *Talanta*. 19, 10, 1141–1145. DOI: 10.1016/0039-9140(72)80054-7.
- 82.** Państwowy Instytut Geologiczny, 2015. *Bilans Gospodarki Surowcami Mineralnymi Polski i Świata 2013*. Warszawa: Wydawnictwo: Instytutu GSMiE PAN. 1 169s.
- 83.** Pahlke S., 2003. *Quo Vadis total reflection X-ray fluorescence?* *Spectrochim. Acta Part B*. 58, 2025–2038. DOI: 10.1016/S0584-8547(03)00193-9.
- 84.** Pardillo M., Martinez V., Adelantado V., Reig F., 1989. *Determination of fluoride in rocks, soils, and fluoride-bearing minerals by separation using direct distillation in sulfuric acid medium and spectrophotometric analysis*. *Microchem. J.* 39, 2, 182–189. DOI: 10.1016/0026-265X(89)90028-3.
- 85.** Pashkova G., Revenko A., Finkelshtein A., 2013. *Study of factors affecting the results of natural water analyses by total reflection X-ray fluorescence*. *X-Ray Spectrom.*, 42, 524–530. DOI: 10.1002/xrs.2513.
- 86.** Peters M., Ladd D., 1971. *Determination of fluoride in oxides with the fluoride-ion activity electrode*. *Talanta*. 18, 7, 655–664. DOI: 10.1016/0039-9140(71)80106-6.
- 87.** Pietrak M., Kowalkiewicz Z., Urbaniak W. *Wykorzystanie spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej całkowitego odbicia (TXRF) w celu określenia przydatności próbek biomasy jako nawozu dla roślin uprawnych*. XXIII Poznańskie Konwersatorium Analityczne. Nowoczesne Metody Przygotowania Próbek I Oznaczania Śladowych Ilości Pierwiastków Modern Methods of Sample Preparation and Determination of Trace Elements. 8–9.05.2014. Poznań.
- 88.** Pigoń K., Ruziewicz R., 2005. *Chemia fizyczna 2: fizykochemia molekularna*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN. 707 s.
- 89.** Pińkowska H., 2013. *Przemysł wapienniczy*. W: E. Kociołek-Balawejder (red.), *Technologia chemiczna nieorganiczna – wybrane zagadnienia*. Wrocław: Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu. 220 – 240.
- 90.** Polska Norma PN-61 H11105. *Fluoryt hutniczy*, 1961.
- 91.** Polska Norma PN-70 H-04132. *Analiza chemiczna topników, fluoryt*. 1970.
- 92.** Resende L., Nascetes C., 2016. *A simple method for the multi-elemental analysis of organic fertilizer by slurry sampling and total reflection X-ray fluorescence*. *Talanta*, 147, 485–492. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.10.007>.
- 93.** Rice T., 1988. *Determination of fluorine and chlorine in geological materials by induction furnace pyrohydrolysis and standard-addition ion-selective electrode measurement*. *Talanta*. 35, 3, 173–178. DOI: 10.1016/0039-9140(88)80060-2.
- 94.** *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8 września 2010 r. w sprawie sposobu pakowania nawozów mineralnych, umieszczania informacji o składnikach nawozowych na tych opakowaniach, sposobu badania nawozów mineralnych oraz typów wapna nawozowego*. Dz.U. 2010 nr 183 poz. 1229.
- 95.** *Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu*. Dz.U. 2008 nr 119 poz. 765.
- 96.** *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów*. Dz.U. 2014 poz. 1923.
- 97.** Sánchez H., 1999. *Theoretical calculations of detection limits in total reflection XRF analysis*. *X-Ray Spectrom.*, 28, 51 –58. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4539(199901/02)28:1<51::AID-XRS308>3.0.CO;2-O.
- 98.** Sánchez T., Rey-Ronco M., Castro García M., 2010. *A neutron activation technique for the analysis for fluorine in fluorspar samples*. *Int. J. Miner. Process.* 94, 1–13. DOI: 10.1016/j.minpro.2009.11.003.
- 99.** Schmedt auf der Günne J., Mangstl M., Kraus F., 2012. *Occurrence of Difluorine F₂ in Nature- In Situ Proof and Quantification by NMR Spectroscopy*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 1–4. DOI: 10.1002/anie.201203515.
- 100.** Schmidt-Szałowski K., Szafran M., Bobryk E., Sentek J., 2013. *Technologia chemiczna przemysł nieorganiczny*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN. 507 s.
- 101.** Seigneurin L., 1986. *Preparation of calcium fluosilicate for use in obtaining calcium fluoride and pure fluosilicic acid*. Zgłoszenie patentowe nr GB 2178021A.

- 102.** Seńczuk W., 2005. *Toksyczność niemetali i ich związków nieorganicznych* W: W. Seńczuk (red.), *Toksykologia współczesna*. Warszawa: Wydawnictwo Lekarskie PZWL. 447–499.
- 103.** Siuta J., 2007. *System uprawy i kompostowania roślin na składowisku odpadów posodowych w Janikowie z zastosowaniem osadów ściekowych*. Inżynieria Ekologiczna. 19, 38 – 58.
- 104.** Steinhäuser G., 2008. *Cleaner production in the Solvay Process: general strategies and recent developments*. J. Clean Prod. 16, 833 – 841. DOI: 10.1016/j.jclepro.2007.04.005.
- 105.** Sweileh J., 2007. *On-line flow injection solid sample introduction, leaching and potentiometric determination of fluoride in phosphate rock*. Anal. Chim. Acta. 581, 168–173. DOI: 10.1016/j.aca.2006.07.086.
- 106.** Sylwestrzak H., 1997. *Fluoryt – od rzymskiej wazy do hutniczego pieca*. Warszawa: Państwowy Instytut Geologiczny. 13 s.
- 107.** Szczepaniak W., 2012. *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*. Warszawa: Wydawnictwo PWN. 413 s.
- 108.** Tarsoly G., Óvári M., Záray G., 2010. *Determination of fluorine by total reflection X-ray fluorescence spectrometry*. Spectrochim. Acta Part B. 65, 287–290. DOI: 10.1016/j.sab.2010.02.019.
- 109.** Technavio, 2016. *Global fluorochemicals market for 2016–2020*. Londyn: Infiniti Research Limited.
- Theisen M., Niessner R., 1999. *Sapphire sample carriers for silicon determination by total-reflection X-ray fluorescence analysis*. Spectrochim. Acta Part B. 54, 1839 – 1848. DOI: 10.1016/S0584-8547(99)00125-1.
- 110.** Towett E., Shepherd K., Cadisch G., 2013. *Quantification of total element concentrations in soils using total X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF)*. Sci. Total Environ., 463–464, 374–338. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.068>.
- 111.** Troll G., Farzaneh A., Cammann K., 1977. *Rapid determination of fluoride in mineral and rock samples using an ion-selective electrode*. Chem. Geol. 20, 295–305.
- 112.** Urbańsky E., 2002. *Fate of fluorosilicate drinking water additives*. Chem. Rev., 102, 2837 – 2854. DOI: 10.1021/cr020403c.
- 113.** *Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska*. Dz.U. 2001 nr 62 poz. 627.
- 114.** Utigard T., Friesen K., Roy R., Lim J., A. Silny, Dupuis C., 1998. *The properties and uses of fluxes in molten aluminum processing*. JOM, 50 (11), 38 – 43. DOI: 10.1007/s11837-998-0285-7.
- 115.** *Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry*, 5th Edition, 2005. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.1856 s.
- 116.** Villalba G., Ayres R., Schroder H., 2007. *Accounting for fluorine, production, use, and loss*. J. Ind. Ecol., 11, 1. DOI: 10.1162/jiec.2007.1075.
- 117.** von Bohlen A., Brink-Kloke H., Althoff C., 2003. *Element determination in medieval soil samples by total reflection X-ray fluorescence analysis*. Anal. Chim. Acta 480, 327–335. DOI:10.1016/S0003-2670(02)01655.
- 118.** Williams J., 1985. *Oznaczanie anionów*. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe. 771 s.
- 119.** Wobrauschek P., 2007. *Total reflection x-ray fluorescence analysis—a review*. X-Ray Spectrom. 36, 289 – 300. DOI: 10.1002/xrs.985.
- 120.** Wroblewski K., Fields J., Fraley J., Werner R., Rudoler S., 2009. *Quick determination of total fluoride in electroslag refining fluxes*. International Symposium on Liquid Metal Processing and Casting 2009. 303–307.
- 121.** Yang M., Zhang Y., Shao B., Qi R., Myoga H., 2001. *Precipitative removal of fluoride from electronics wastewater*. J. Environ. Eng., 127, 902 – 907. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2001)127:10(902).
- 122.** Yeager J., Miller M., Ramanujachary K., 2006. *Determination of total fluoride content in electroslag refining fluxes using a fluoride ion-selective electrode*. Ind. Eng. Chem. Res., 45, 4525–4529. DOI: 10.1021/ie060128a.
- 123.** Yahyavi H., Kaykhahi M., Mirmoghaddam M., 2015. *Recent developments in methods of analysis for fluoride determination*. Crit. Rev. Anal. Chem. 6, 2, 106–121 DOI: 10.1080/10408347.2014.985814.
- 124.** Zarkadas Ch., Karydas A., Paradellis T., 2001. *Determination of uranium in human urine by total reflection X-ray fluorescence*. Spectrochim. Acta Part B. 56, 2505–2511. DOI: 10.1016/S0584-8547(01)00348-2.
- 125.** Zieliński S., 2014. *Surowce mineralne*. Chemik, 68 (5), 429–446.
- 126.** Ziółkowska D., Shyichuk A., Cichurska M., 2013. *Alkaline calcium carbonate from soda production. Composition and proposal of use. Alkaliczny węgiel wapnia z produkcji sody. Skład i propozycja wykorzystania*. Przem. Chem. 92, 11.
- 127.** Zheng S., Jian-ping M., 2008. *Determination of calcium fluoride in fluorite with X-ray fluorescence spectrometry and infrared absorption*. Metall Anal. 28, 8, 73–75.
- 128.** Zorya L., Krot V., 1993. *Method of high-purity silica production from hexafluorosilicic acid*. React. Kinet. Catal. Lett. 50, 1–2, 349–354. DOI: 10.1007/BF02062235.
- 129.** Żebrowska M., 2013. *Przemysł fosforowy*. W: E. Kociołek-Balawejder (red.), *Technologia chemiczna nieorganiczna- wybrane zagadnienia*. Wrocław: Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu. 241 – 264.

Streszczenie

Topniki fluorkowe znajdują zastosowanie w przemyśle metalurgicznym i ceramicznym. W metalurgii topniki fluorkowe są stosowane w procesach upłynniania żużłu oraz wytapiania stali. W przemyśle ceramicznym pełną dwie podstawowe funkcje. Po pierwsze topniki fluorkowe polepszają właściwości produktów poprzez eliminację wilgoci z uzyskanego produktu wpływając na obniżenie stopnia porowatości, plastyczności i skurczliwości wyrobów. Drugą funkcją topników jest obniżanie temperatury prowadzenia procesu wytopu prowadząc do zmniejszenia kosztów produkcji. Właściwości topników fluorkowych są determinowane przez ich skład określony przez Polską Normę PN-61 H-1110. Podstawowym składnikiem topników fluorkowych jest fluorek wapnia (fluoryt). Pozostałymi składnikami topników są zazwyczaj krzemionka i siarczan(VI) baru.

Celem pracy doktorskiej było opracowanie procedury otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych z wykorzystaniem kwasu heksafluorokrzemowego i wapna posodowego będących produktami ubocznymi procesów przemysłowych, często o charakterze odpadowym. Podczas prac nad otrzymywaniem syntetycznych topników fluorkowych, okazało się, że brak jest prostej i szybkiej procedury analitycznej oznaczania fluoru w postaci trudno rozpuszczalnej w wodzie soli – fluorku wapnia. Stąd podjęto badania nad opracowaniem, optymalizacją i walidacją procedury analitycznej umożliwiającej rutynowe i wiarygodne oznaczanie zawartości fluoru w postaci fluorku wapnia z wykorzystaniem spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej całkowitego odbicia (TXRF – ang. *total reflection X-ray fluorescence*).

Prace badawcze rozpoczęto od określenia założeń do opracowania procedury analitycznej oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia metodą pośrednią. Metoda pośrednia polega na oznaczaniu zawartości wapnia za pomocą spektrometrii TXRF i wyznaczeniu zawartości fluoru w postaci fluorku wapnia w próbce na podstawie stosunku mas molowych wapnia i fluoru w fluorku wapnia.

Następnie zbadano czynniki wpływające na oznaczanie fluoru w postaci fluorku wapnia i przeprowadzono optymalizację procedury analitycznej. Wśród zdefiniowanych i zbadanych czynników znalazły się m. in.: obecność substancji przeszkadzających w oznaczeniu, możliwość występowania interferencji spektralnych, skład wzorca wewnętrznego i nośników próbek, czas pomiaru oraz objętość próbek nanoszonych na dyski pomiarowe. Kolejnym etapem prac była walidacja opracowanej procedury analitycznej obejmująca wyznaczenie

m. in. liniowości, zakresu pomiarowego, czułości, granicy wykrywalności i oznaczalności, precyzji i dokładności. Oszacowano również niepewność wyników pomiarów, składowe budżetu niepewności i wpływ niepewności poszczególnych parametrów procesu analitycznego na wartość złożonej standardowej niepewności pomiaru. Przykładem zastosowania zwalidowanej procedury analitycznej było oznaczenie zawartości fluoru w postaci fluorku wapnia w dwóch próbkach topników fluorkowych.

Prace nad opracowaniem procedury otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych rozpoczęto od określenia składu i właściwości surowców wykorzystywanych do otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych. Następnym etapem prac była optymalizacja procedury otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych, która obejmowała sprawdzenie wpływu następujących czynników: stężenie użytego kwasu fluorokrzemowego, temperatura prowadzenia procesu, nadmiar węglanu wapnia, rodzaj użytych substratów, obecność dodatku jonów. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń zaprojektowano technologię otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych, która zweryfikowano w skali wielkolaboratoryjnej.

W wyniku przeprowadzonych badań uzyskano syntetyczne topniki fluorkowe z surowców przemysłowych – kwasu heksafluorokrzemowego (produkt uboczny produkcji kwasu fosforowego(V)) oraz wapna posodowego (produkt uboczny produkcji sody metodą Solvay'a). Skład otrzymanych topników fluorkowych został określony za pomocą opracowanej procedury analitycznej.

Opracowana procedura analityczna oznaczania zawartości fluoru w postaci fluorku wapnia oraz procedura otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych może być podstawą opracowania przemysłowej technologii produkcji topników fluorkowych z surowców będących niezagospodarowanymi produktami ubocznymi procesów przemysłowych.

Abstract

Fluoride fluxes are used in the metallurgical and ceramic industry. In the metallurgical industry the fluxes are used to weld slag and smelt steel. In ceramic industry the fluxes fulfill two crucial functions. Firstly, fluoride fluxes have ability to remove moistness from ceramic products that influences porosity, plasticity, and shrinkage of these products. Secondly, fluoride fluxes lower smelting temperature that leads to a reduction of production's costs. The properties of fluoride fluxes are determined by the Polish norm NO. PN-61 H-1110. The basic constituent of fluoride fluxes is calcium fluoride (fluorite) and other constituents account for silica and barium sulphate(VI).

The aim of the work was to devise a procedure for obtaining synthetic fluoride fluxes using hexafluorosilicate acid and calcium carbonate that are by-products of industrial processes. Thanks to this, it will be possible to convert these by-products into a less harmful product. In addition, during working on the production of synthetic fluoride fluxes, it was found that it did not exist a simple and rapid analytical procedure for the determination of fluorine in the form of inorganic and water – soluble calcium fluoride salts in fluoride fluxes. Hence, research was undertaken to optimize and validate the analytical procedure that enables a routine and reliable determination of fluoride content in the form of calcium fluoride using Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry (TXRF).

Research work started with determining the assumptions for the development of the analytical procedure for determination of fluoride in the form of calcium fluoride in fluoride fluxes. The examined factors influencing the quality of fluoride determination with the use of this method were determined and the analytical procedure was optimized. Among the defined and investigated factors were: the presence of interfering substances in the samples, the possibility of spectral interference's occurrence, the composition of internal standard and sample carriers, measurement time and the volume of samples deposited on the wafers. The next stage of work was to validate the analytical procedure that includes: linearity, analytical measuring range, sensitivity, detection and qualification limit, precision and accuracy. The uncertainty of the measurement results, uncertain budget components and the uncertainty of the individual parameters of the sample preparation process were also evaluated. An example of applying the validated analytical procedure was the determination of the fluoride content in the form of calcium fluoride in two fluoride flux samples.

Work on the devising of a procedure for obtaining synthetic fluoride fluxes began with determining the composition and properties of the raw materials. The next step was to optimize the procedure for obtaining synthetic fluoride fluxes, which included examining the influence of the following factors: concentration of the used hexafluorosilicic acid, temperature of reaction, excess of calcium carbonate, type of used substrates, presence of the addition of ions. The procedure for obtaining synthetic fluoride fluxes was devised based on carried out experiments.

As a result of the research, synthetic fluoride fluxes were obtained from industrial raw materials – hexafluorosilicic acid (a by-product of phosphoric acid production) and calcium source: technical calcium carbonate or distiller waste (a by-product of the Solvay process). The composition of the received fluoride flux was determined using the validated analytical procedure.

The devised analytical procedure for the determination of fluoride content in the form of calcium fluoride and the procedure for obtaining synthetic fluoride fluxes may lay foundation to develop technology of synthetic fluoride flux production for ceramic industry from unprocessed by-products of industrial processes.

Spis tabel

Tabela 1. Uziarnienie (mm) i skład chemiczny (%) fluorytu według Polskiej Normy PN-61 H-1110 [1961].....	21
Tabela 2. Porównanie dysków pomiarowych wykonanych z różnych materiałów [Theisen i Niessner 1999; Bruker 2007].....	42
Tabela 3. Zastosowanie spektrometrii TXRF w analityce chemicznej [Klockenkaemper 1997; De La Calle i in. 2013; Klockenkaemper i von Bohlen 2014].....	46
Tabela 4. Skład chemiczny (%) surowców wapienniczych [Pińkowska 2013].....	53
Tabela 5. Maksymalna zawartość CaSO ₄ , CaSO ₃ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ , Ca ₃ (AsO ₄) ₂ oraz siarki, fosforu o arseniu w 1 g próbki. W tabeli podkreślono wartości maksymalnej zawartości wymienionych pierwiastków w 1 g analizowanej próbki (K _{so} – iloczyn rozpuszczalności stężeniowy).....	68
Tabela 6. Energia (eV) linii emisyjnych analitu i innych pierwiastków występujących na widmach TXRF [Bruker 2007].....	72
Tabela 7. Porównanie sposobów przygotowania próbek stałych oznaczanych za pomocą spektroskopii TXRF (b.d. – brak danych).....	78
Tabela 8. Porównanie wyników pomiarów materiału odniesienia z certyfikowaną zawartością składników i próbki U15 przygotowanych z zastosowaniem homogenizacji (H) i bez zastosowania homogenizacji (NH) ...	82
Tabela 9. Analiza statystyczna obliczonych współczynników równania regresji liniowej przy pomocy testu t-Studenta.....	86
Tabela 10. Wartości granicy wykrywalności i oznaczalności obliczone na podstawie wzorów (9), (10) i (11).....	88
Tabela 11. Parametry walidacyjne charakteryzujące powtarzalność procedury analitycznej oraz porównanie tych parametrów dla próbek zawierających dodatek 125 µg selenu.....	89
Tabela 12. Porównanie wyników pomiarów materiału odniesienia z certyfikowaną zawartością składników z rzeczywistą wartością bez uwzględnienia wartości niepewności pomiarów.....	89
Tabela 13. Wartość poszczególnych parametrów procesu analitycznego wpływających na wartość złożonej standardowej niepewności wyniku oznaczenia zawartości fluoru w postaci fluorku wapnia (objaśnienia skrótów znajdują się na Rysunku 27 i we wzorze (15)).....	92
Tabela 14. Dokładność procedury analitycznej z uwzględnieniem niepewności pomiaru Do oceny dokładności procedury użyto wzór (17).....	95
Tabela 15. Porównanie metod oznaczania fluoru w próbkach geologicznych i topnikach fluorkowych (b.d. – brak danych).....	97
Tabela 16. Porównanie składu i właściwości fizycznych H ₂ SiF ₆ będący produktem ubocznym procesów przemysłu fosforowego wytworzonego w zakładach Luvena S.A. w Luboniu (badania własne), w zakładach produkujących kwas fosforowy w Jordanii (Jordan Phosphate Mines Company) [Batiha i Al-Harshsh 2011] oraz w zakładach produkujących HF w Korei Południowej [Kim i Lee 2002].....	104
Tabela 17. Porównanie składu syntetycznych topników fluorkowych U15 i U16 (odpowiednio przedostatni i ostatni wiersz tabeli) oraz topników otrzymanych za pomocą znanych metod (b.d. – brak danych).....	138

Spis rysunków

Rysunek 1. Sposoby wykorzystania fluorytu w różnych gałęziach przemysłu (na rysunku przedstawiono udział procentowy danego sposobu wykorzystania; HFC – fluorowęglowodory; HCFC – chlorofluorowęglowodory; CFC – freony) [Villalba i in. 2007].....	15
Rysunek 2. Ocena krytyczności wytypowanych surowców mineralnych przez Komisję Europejską [Komisja Europejska 2013].....	18
Rysunek 3. Kierunki importu fluorytu do Polski i ich wielkość (tys. ton) w latach 2009 – 2013 [Państwowy Instytut Geologiczny 2015].....	19
Rysunek 4. Przejścia dozwolone (a), zabronione (b) i satelitarne (c) dla serii K [Jenkins 1999]	37
Rysunek 5. Prawdopodobieństwo emisji elektronu Augera i emisji kwantu promieniowania wtórnego wyrażone jako względna wydajność fluorescencji na skutek napromieniowania atomów promieniowaniem rentgenowskim [Seńczyk 2013].....	38
Rysunek 6. Schemat budowy spektrometru XRF [Szczepaniak 2012].....	39
Rysunek 7. Ilość publikacji naukowych dotyczących spektrometrii TXRF indeksowanych w bazie Scopus w latach 1975 – 2016	40
Rysunek 8. Schemat budowy spektrometru fluorescencji rentgenowskiej całkowitego odbicia [Wobruschek 2007]	42
Rysunek 9. Widmo TXRF dysków pomiarowych wykonanych z szkła akrylowego (czerwony), węgla szklatego (zielony), kwarcu (niebieski) i szafiru (pomarańczowy) (czas pomiaru 1 800 s) [Bruker 2007]	43
Rysunek 10. Widmo TXRF czystych dysków pomiarowych wykonanych z kwarcu (a) i szafiru (b) (czas pomiaru 100 s)	44
Rysunek 11. Rozmieszczenie urządzeń wykorzystujących spektrometrię TXRF na kuli ziemskiej według ich przeznaczenia (TXRF – instrumenty stosowane w analityce chemicznej; SY-BL – linie badawcze synchrotronu; SEMI – kontrola jakości w przemyśle półprzewodników) [Klockenkaemper i von Bohlen 2014]	45
Rysunek 12. Schemat otrzymywania kwasu fosforowego(V) metodą ekstrakcyjną [Żebrowska 2013]....	52
Rysunek 13. Uproszczony schemat produkcji sody metodą Solvay’a [Schmidt-Szałowski i in. 2013]....	54
Rysunek 14. Uproszczony schemat procedury analitycznej oznaczania fluoru w próbkach stałych według Polskiej Normy PN-70 H-04132 [1970]	65
Rysunek 15. Uproszczony schemat nowej procedury analitycznej oznaczania fluoru w próbkach stałych.....	67
Rysunek 16. Udział procentowy jonów fluorkowych zmierzonych w przesączu w odniesieniu do zawartości tych jonów zawartych w próbce dla próbek o różnej zawartość procentowej fluoru	70
Rysunek 17. Stosunek pola powierzchni analitu (wapnia) i pola powierzchni krzemu (stosunek Ca/Si) w próbkach topnika U15 i U16 przygotowanych do oznaczenia bez ługowania kwasem octowym (oznaczonych odpowiednio jako U15 raw i U16 raw) oraz próbkach topnika U15 i U16 ługowanych kwasem octowym (oznaczonych odpowiednio jako U15 i U16).....	71
Rysunek 18. Widmo TXRF materiału odniesienia z certyfikowaną zawartością składników. Na widmie zaznaczono energię linii emisyjnych galu oraz itru, które były potencjalnymi wzorcami wewnętrznymi	73
Rysunek 19. Widmo TXRF topnika U16. Na widmie zaznaczono energię linii emisyjnych galu oraz itru, które były potencjalnymi wzorcami wewnętrznymi	74
Rysunek 20. Stosunek pola powierzchni analitu (wapnia) i pola powierzchni wzorca wewnętrznego (galu) (stosunek Ca/Ga), w zależności od czasu pomiaru (s)	75
Rysunek 21. Stosunek pola powierzchni analitu (wapnia) i pola powierzchni wzorca wewnętrznego (galu) (stosunek Ca/Ga), w zależności od objętości nanoszonej próbki na dysk pomiarowy (μl). 10 μl próbki zostało naniesiono poprzez dwukrotną aplikację 5 μl (po wcześniejszym odparowaniu matrycy próbki)	77
Rysunek 22. Histogram średnicy cząstek (μm) próbek U16, U15 i CRM zmielonych przy pomocy młynka agatowego	79
Rysunek 23. Próbka naniesiona na szafirowy dysk pomiarowy bez dodatku (a) i z dodatkiem (b) alkoholu poliwinylowego (Pietrak i in. 2014).....	80
Rysunek 24. Porównanie średnicy ziaren próbek U15 i U16 homogenizowanych (H) i niehomogenizowanych (NH) za pomocą testu U Manna-Whitney’a (wynik testu dla każdej pary próbek U15H – U15NH oraz U16H – U16NH wynosił $p < 0,00$).....	83
Rysunek 25. Schemat procedury analitycznej oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia w topnikach fluorkowych za pomocą spektrometrii TXRF	84
Rysunek 26. Wyznaczenie liniowości odpowiedzi detektora spektrometru TXRF w stosunku do zawartości wapnia we wzorcach (mg) na podstawie krzywej kalibracyjnej	86
Rysunek 27. Wpływ niepewności poszczególnych parametrów procesu analitycznego na wartość złożonej standardowej niepewności wyniku oznaczenia zawartości fluoru w postaci fluorku wapnia (objaśnienia skrótów znajdują się we wzorze (15)).....	91

Rysunek 28. Udział głównych składowych w oszacowanej niepewności pomiaru zawartości fluoru w postaci fluoru wapnia (objaśnienie skrótów znajdują się na Rysunku 27 i we wzorze (15))	94
Rysunek 29. Warianty prowadzenia reakcji otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych według metody I	100
Rysunek 30. Warianty prowadzenia reakcji otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych według metody II	101
Rysunek 31. Warianty prowadzenia reakcji otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych według metody III	102
Rysunek 32. Zawartość zanieczyszczeń w kwasie heksafluorokrzemowym L ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) powstającym jako produkt uboczny procesów przemysłu fosforowego użytego jako substrat do produkcji syntetycznych topników fluorkowych (wyniki oznaczenia uzyskaną techniką TXRF)	103
Rysunek 33. Histogram średnicy cząstek (μm) węglanu wapnia L i wapna posodowego	105
Rysunek 34. Zawartość wapnia ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ s. m.) i składników śladowych ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ s. m.) w węglanie wapnia L użytym do otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych (oznaczona techniką TXRF za wyjątkiem Ca^* – oznaczony techniką ICP-OES)	106
Rysunek 35. Zawartość wapnia i chloru ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ s. m.) oraz składników śladowych ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ s. m.) w wapnie posodowym użytym do otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych (oznaczona techniką TXRF za wyjątkiem: Ca^* – oznaczony techniką ICP-OES)	106
Rysunek 36. Dyfraktogram węglanu wapnia L użytego do otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych (kolorem czerwonym zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaCO_3)	107
Rysunek 37. Dyfraktogram wapna posodowego użytego do otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych (kolorem czerwonym zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaCO_3)	108
Rysunek 38. Dyfraktogram topnika fluorkowego uzyskanego w wyniku reakcji (1.1a) 8% kwasu heksafluorokrzemowego (cz.) z węglanem wapnia (cz. d. a.) (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF_2 , kolorem czerwonym – CaCO_3)	109
Rysunek 39. Dyfraktogram topnika fluorkowego uzyskanego w wyniku reakcji (1.1b) 26% kwasu heksafluorokrzemowego (cz.) z węglanem wapnia (cz. d. a.) (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF_2)	110
Rysunek 40. Dyfraktogram topnika fluorkowego uzyskanego w wyniku reakcji (1.2a) 26% kwasu heksafluorokrzemowego (cz.) z węglanem wapnia (cz. d. a.) w temperaturze 20°C (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF_2)	111
Rysunek 41. Dyfraktogram topnika fluorkowego uzyskanego w wyniku reakcji (1.2b) 26% kwasu heksafluorokrzemowego (cz.) z węglanem wapnia (cz. d. a.) w temperaturze 60°C (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF_2)	111
Rysunek 42. Dyfraktogram topnika fluorkowego uzyskanego w wyniku reakcji (1.3a) 26% kwasu heksafluorokrzemowego L z węglanem wapnia L w temperaturze 20°C (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF_2)	113
Rysunek 43. Dyfraktogram topnika fluorkowego uzyskanego w wyniku reakcji (1.3b) 26% kwasu heksafluorokrzemowego L z węglanem wapnia L w temperaturze 60°C (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF_2 , kolorem czerwonym – CaCO_3)	113
Rysunek 44. Dyfraktogram topnika fluorkowego uzyskanego w wyniku reakcji (1.4a) 26% kwasu heksafluorokrzemowego L z węglanem wapnia L w temperaturze 60°C przy stechiometrycznych proporcjach między substratami reakcji (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF_2)	115
Rysunek 45. Dyfraktogram topnika fluorkowego uzyskanego w wyniku reakcji (1.4b) 26% kwasu heksafluorokrzemowego L z węglanem wapnia L w temperaturze 60°C przy 5% nadmiarze węglanu wapnia (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF_2)	115
Rysunek 46. Dyfraktogram topnika fluorkowego uzyskanego w wyniku reakcji (1.4c) 26% kwasu heksafluorokrzemowego L z węglanem wapnia L w temperaturze 60°C przy 10% nadmiarze węglanu wapnia (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF_2)	116
Rysunek 47. Dyfraktogram topnika fluorkowego uzyskanego w wyniku reakcji (5 – 8) 26% kwasu heksafluorokrzemowego (cz.) z węglanem wapnia (cz. d. a.) w temperaturze 60°C przy 5% nadmiarze węglanu wapnia (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF_2 , kolorem czerwonym – CaCO_3)	117
Rysunek 48. Dyfraktogram topnika fluorkowego U15 uzyskanego w wyniku reakcji (5 – 8) 26% kwasu heksafluorokrzemowego L z węglanem wapnia L w temperaturze 60°C przy 5% nadmiarze węglanu wapnia (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF_2)	118
Rysunek 49. Dyfraktogram topnika fluorkowego uzyskanego w wyniku reakcji (1.5a) 26% kwasu heksafluorokrzemowego (cz.) z węglanem wapnia (cz. d. a.) w temperaturze 60°C przy 5% nadmiarze węglanu wapnia z dodatkiem CaSO_4 (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF_2 , różowym – CaSO_4)	119
Rysunek 50. Dyfraktogram topnika fluorkowego uzyskanego w wyniku reakcji (1.5b) 26% kwasu heksafluorokrzemowego (cz.) z węglanem wapnia (cz. d. a.) w temperaturze 60°C przy 5% nadmiarze węglanu	

wapnia z dodatkiem Na ₂ SO ₄ (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF ₂ , kolorem czerwonym – CaCO ₃).....	120
Rysunek 51. Dyfraktogram topnika fluorkowego uzyskanego w wyniku reakcji (1.5c) 26% kwasu heksafluorokrzemowego (cz.) i węglanu wapnia (cz. d. a.) w temperaturze 60°C przy 5% nadmiarze węglanu wapnia z dodatkiem AlCl ₃ · 6 H ₂ O (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF ₂ , kolorem czerwonym – CaCO ₃).....	120
Rysunek 52. Dyfraktogram topnika fluorkowego uzyskanego w wyniku reakcji (1.5d) 26% kwasu heksafluorokrzemowego (cz.) z węglanem wapnia (cz. d. a.) w temperaturze 60°C przy 5% nadmiarze węglanu wapnia z dodatkiem FeSO ₄ · 7 H ₂ O (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy.....	121
Rysunek 53. Dyfraktogram topnika fluorkowego uzyskanego w wyniku reakcji (1.5e) 26% kwasu heksafluorokrzemowego (cz.) z węglanem wapnia (cz. d. a.) w temperaturze 60°C przy 5% nadmiarze węglanu wapnia z dodatkiem Al ₂ (SO ₄) ₃ (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF ₂ , kolorem czerwonym – CaCO ₃).....	121
Rysunek 54. Dyfraktogram topnika fluorkowego U16 uzyskanego w wyniku reakcji (1) 26% kwasu heksafluorokrzemowego L z wapnem posodowym w temperaturze 60°C przy 5% nadmiarze węglanu wapnia (kolorem niebieskim zaznaczono refleksy dyfrakcyjne CaF ₂ , kolorem czerwonym – CaCO ₃).....	122
Rysunek 55. Zawartość składników głównych (g · dm ⁻³) i śladowych (mg · dm ⁻³) w przesączu uzyskanym po syntezie topnika fluorkowego U16 (oznaczona techniką TXRF za wyjątkiem: Cl** – oznaczona argentometrycznie, F* – oznaczona przy użyciu FISE).....	124
Rysunek 56. Dyfraktogram osadu, który wytrącił się podczas odparowania przesączu uzyskanego po syntezie topnika fluorkowego U16 (kolorem zielonym zaznaczono refleksy dyfrakcyjne NaCl).....	124
Rysunek 57. Zależność wartości pH mieszaniny reakcyjnej od ilości dodanego do niej kwasu heksafluorokrzemowego podczas prowadzenia reakcji (1.3b).....	126
Rysunek 58. Schemat reakcji węglanu wapnia z kwasem heksafluorokrzemowym [Kim i Lee 2002]... ..	126
Rysunek 59. Zależność wartości pH mieszaniny reakcyjnej od ilości dodanego do niej kwasu heksafluorokrzemowego podczas prowadzenia reakcji według metody II wariantu 1b.....	130
Rysunek 60. Zależność wartości pH mieszaniny reakcyjnej od ilości dodanego do niej kwasu heksafluorokrzemowego podczas prowadzenia reakcji według metody III wariantu 2.....	131
Rysunek 61. Zależność szybkość kondensacji kwasów krzemowych od pH roztworu [Bieleński 2010].....	131
Rysunek 62. Schemat procedury otrzymywania topnika fluorkowego (kolorem czerwonym zaznaczono etap, w którym wykorzystywana będzie zwalidowana procedura analityczna).....	133
Rysunek 63. Schemat technologii produkcji syntetycznych topników fluorkowych (kolorem czerwonym zaznaczono etap, w którym wykorzystywana będzie zwalidowana procedura analityczna).....	135
Rysunek 64. Zawartość składników głównych (g · g ⁻¹ s. m.) i śladowych (mg · g ⁻¹ s. m.) topniku fluorkowym U15 (oznaczona techniką TXRF, Ca* – zawartość wapnia w postaci CaF ₂ oznaczona za pomocą zwalidowanej procedury analitycznej, Ca** – zawartość wapnia w postaci CaF ₂ (pomiar wykonany w laboratorium CEMEX)).....	137
Rysunek 65. Zawartość składników głównych (g · g ⁻¹ s. m.) i śladowych (mg · g ⁻¹ s. m.) w topniku fluorkowym U16 (oznaczona techniką TXRF, Ca* – zawartość wapnia w postaci CaF ₂ oznaczona za pomocą zwalidowanej procedury analitycznej).....	137
Rysunek 66. Wynik analizy PESTEL dla wdrożenia technologii otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych.....	142
Rysunek 67. Wynik analizy SWOT dla wdrożenia technologii otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych.....	143
Rysunek 68. Wynik analizy SWOT dla wdrożenia technologii otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych.....	144

Spis reakcji chemicznych

1. $\text{H}_2\text{SiF}_6 + 3 \text{CaCO}_3 \rightarrow 3 \text{CaF}_2\downarrow + 3 \text{CO}_2\uparrow + \text{SiO}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
- 1.1a $8\% \text{H}_2\text{SiF}_6 \text{ (cz.)} + 3 \text{CaCO}_3 \text{ (cz. d. a.)} \rightarrow 3 \text{CaF}_2\downarrow + 3 \text{CO}_2\uparrow + \text{SiO}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
- 1.1b $26\% \text{H}_2\text{SiF}_6 \text{ (cz.)} + 3 \text{CaCO}_3 \text{ (cz. d. a.)} \rightarrow 3 \text{CaF}_2\downarrow + 3 \text{CO}_2\uparrow + \text{SiO}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
- 1.2a $26\% \text{H}_2\text{SiF}_6 \text{ (cz.)} + 3 \text{CaCO}_3 \text{ (cz. d. a.)} \xrightarrow{20^\circ\text{C}} 3 \text{CaF}_2\downarrow + 3 \text{CO}_2\uparrow + \text{SiO}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
- 1.2b $26\% \text{H}_2\text{SiF}_6 \text{ (cz.)} + 3 \text{CaCO}_3 \text{ (cz. d. a.)} \xrightarrow{60^\circ\text{C}} 3 \text{CaF}_2\downarrow + 3 \text{CO}_2\uparrow + \text{SiO}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
- 1.3a $26\% \text{H}_2\text{SiF}_6 \text{ (L)} + 3 \text{CaCO}_3 \text{ (L)} \xrightarrow{20^\circ\text{C}} 3 \text{CaF}_2\downarrow + 3 \text{CO}_2\uparrow + \text{SiO}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
- 1.3b $26\% \text{H}_2\text{SiF}_6 \text{ (L)} + 3 \text{CaCO}_3 \text{ (L)} \xrightarrow{60^\circ\text{C}} 3 \text{CaF}_2\downarrow + 3 \text{CO}_2\uparrow + \text{SiO}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
- 1.4a $26\% \text{H}_2\text{SiF}_6 \text{ (L)} + 3 \text{CaCO}_3 \text{ (L)} \xrightarrow{60^\circ\text{C}} 3 \text{CaF}_2\downarrow + 3 \text{CO}_2\uparrow + \text{SiO}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
- 1.4b $26\% \text{H}_2\text{SiF}_6 \text{ (L)} + 3 \text{CaCO}_3 \text{ (L)} \xrightarrow[5\% \text{ nadmiaru CaCO}_3]{60^\circ\text{C}} 3 \text{CaF}_2\downarrow + 3 \text{CO}_2\uparrow + \text{SiO}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
- 1.4c $26\% \text{H}_2\text{SiF}_6 \text{ (L)} + 3 \text{CaCO}_3 \text{ (L)} \xrightarrow[10\% \text{ nadmiaru CaCO}_3]{60^\circ\text{C}} 3 \text{CaF}_2\downarrow + 3 \text{CO}_2\uparrow + \text{SiO}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
- 1.5a $26\% \text{H}_2\text{SiF}_6 \text{ (cz.)} + 3 \text{CaCO}_3 \text{ (cz. d. a.)} \xrightarrow{\text{CaSO}_4} 3 \text{CaF}_2\downarrow + 3 \text{CO}_2\uparrow + \text{SiO}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
- 1.5b $26\% \text{H}_2\text{SiF}_6 \text{ (cz.)} + 3 \text{CaCO}_3 \text{ (cz. d. a.)} \xrightarrow{\text{Na}_2\text{SO}_4} 3 \text{CaF}_2\downarrow + 3 \text{CO}_2\uparrow + \text{SiO}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
- 1.5c $26\% \text{H}_2\text{SiF}_6 \text{ (cz.)} + 3 \text{CaCO}_3 \text{ (cz. d. a.)} \xrightarrow{\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}} 3 \text{CaF}_2\downarrow + 3 \text{CO}_2\uparrow + \text{SiO}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
- 1.5d $26\% \text{H}_2\text{SiF}_6 \text{ (cz.)} + 3 \text{CaCO}_3 \text{ (cz. d. a.)} \xrightarrow{\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}} 3 \text{CaF}_2\downarrow + 3 \text{CO}_2\uparrow + \text{SiO}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
- 1.5e $26\% \text{H}_2\text{SiF}_6 \text{ (cz.)} + 3 \text{CaCO}_3 \text{ (cz. d. a.)} \xrightarrow{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} 3 \text{CaF}_2\downarrow + 3 \text{CO}_2\uparrow + \text{SiO}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{H}_2\text{SiF}_6 + 6 \text{NH}_3(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6 \text{NH}_4\text{F}(\text{aq}) + \text{SiO}_2\downarrow$
3. $\text{NH}_4\text{F}(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NF}_2(\text{aq}) + \text{NH}_3\uparrow$
4. $\text{NH}_4\text{NF}_2(\text{aq}) + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaF}_2\downarrow + 3 \text{CO}_2\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$
5. $\text{H}_2\text{SiF}_6 + 3 \text{CaCO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow 3 \text{CaF}_2\downarrow + \text{NaHSiO}_6 + 3 \text{CO}_2\uparrow + \text{SiO}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
6. $\text{NaHSiO}_6 + \text{H}_2\text{SiF}_6 \rightarrow 6 \text{NaF} + 7 \text{SiO}_2(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}$
7. $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2 \text{CaCO}_3 \rightarrow 2 \text{CaF}_2\downarrow + \text{NaHSiO}_3 + 2 \text{NaF} + 2 \text{CO}_2\uparrow$
8. $\text{NaHSiO}_3 + \frac{1}{6} \text{H}_2\text{SiF}_6 \rightarrow \text{NaF} + \frac{7}{6} \text{SiO}_2(\text{aq}) + \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$
9. $\text{F}^- + \text{PbCl}_2 \rightarrow \text{PbClF} + \text{Cl}^-$
10. $\text{H}_2\text{SiF}_6 \rightarrow \text{SiF}_4\uparrow + 2 \text{HF}$
11. $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3 + 5 \text{H}_2\text{SO}_4 + 2,5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{H}_3\text{PO}_4 + 5 \text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O} + \text{HF}\uparrow$
12. $\text{SiO}_2 + 4 \text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4\uparrow + 2 \text{H}_2\text{O}$
13. $\text{SiF}_4 + 2 \text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6$
14. $2 \text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3 + 7 \text{H}_2\text{SO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 [\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + 7 \text{CaSO}_4 + 2 \text{HF}\uparrow$
15. $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3 + 7 \text{H}_3\text{PO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 5 \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HF}\uparrow$
16. $\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g})\uparrow$
17. $\text{H}_2\text{SiF}_6(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}^+(\text{aq}) + \text{SiF}_6^{2-}(\text{aq})$
18. $\text{SiF}_6^{2-}(\text{aq}) \leftrightarrow \text{SiF}_4(\text{g}) + 2 \text{F}^-(\text{aq})$
19. $\text{SiF}_6^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{s})\downarrow + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{F}^-(\text{aq})$
20. $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{F}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{CaF}_2(\text{s})\downarrow$
21. $\text{NaOH}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$
22. $\text{SiF}_6^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{Na}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Na}_2\text{SiF}_6(\text{aq})$
23. $\text{SiF}_6^{2-}(\text{aq}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq}) + \text{CaF}_2(\text{s})\downarrow + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{F}^-(\text{aq})$
24. $\text{Na}_2\text{SiF}_6(\text{aq}) + 4 \text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow 6 \text{NaF}(\text{aq}) + \text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq})$
25. $\text{NaF}(\text{aq}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{CaF}_2(\text{s})\downarrow + 2 \text{Na}^+(\text{aq})$
26. $\text{H}_2\text{SiF}_6(\text{aq}) + \text{CaCl}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{CaSiF}_6(\text{aq}) + 2 \text{HCl}(\text{aq})$
27. $\text{CaSiF}_6(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq}) + \text{CaF}_2(\text{s})\downarrow + 4 \text{HF}(\text{aq})$
28. $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{CaCl}_2(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g})\uparrow + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
29. $\text{SiF}_6^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 4 \text{HF}(\text{aq}) + 2 \text{F}^-(\text{aq}) + \text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq})$
30. $\text{SiF}_6^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{SiF}_5^-(\text{aq}) + \text{F}^-(\text{aq})$

31. $\text{SiF}_6^{2-}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \leftrightarrow [\text{H-F-SiF}_5]^+(\text{aq}) \leftrightarrow \text{HF}(\text{aq}) + \text{SiF}_5^-(\text{aq})$
32. $\text{SiF}_5^-(\text{aq}) + \text{F}^-(\text{aq}) \leftrightarrow \text{FSiF}_5^{2-}(\text{aq})$
33. $n \text{Si}(\text{OH})_4 \rightarrow n \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Dorobek naukowy

Publikacje

1. Kowalkiewicz Z., Pazdro K., Skauradszun M., Jankowska D., Niemirycz E. The influence of persistent organic pollutants (POPs) on the toxicity of sediments from the southern part of the Baltic Sea. The functioning and protection of water ecosystems- Threats, protection and management of water resources. Wydawnictwo Bonami. Poznań. ISBN: 978-83-62298-37-2. 2013, 138 – 152.
2. Kowalkiewicz Z., Lipiecka S., 2015. Włókna azbestowe a zdrowie człowieka. Przegląd komunalny, 1 (115), 47 – 49.
3. Kowalkiewicz Z., Urbaniak W. 2014. Wykorzystanie spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej (XRF) do oznaczania fluoru w formie fluorku wapnia. Ekologia i Technika 3, 98 – 105.
4. Kowalkiewicz Z., Wieczorkiewicz J., Eitner K., Woźniak P., Urbaniak W., 2015. Odpady zawierające nieorganiczne związki fluoru- właściwości oraz możliwości zastosowania. Remediacja, rekultywacja i rewitalizacja. Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych Oddział Wielkopolski. Poznań; ISBN 978-83-89696-81-9, 187 – 200.
5. Kowalkiewicz Z., Urbaniak W., 2015. Nowe rozwiązania minimalizujące zapylenie. Przegląd komunalny, 5, 75 – 77.
6. Makowska K., Lipiecka S., Kowalkiewicz Z., Wasilewska A., Urbaniak W., 2013. Optimization of the procedure for chrysotile fibres disposal. Proceedings of the 40th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering. Tatranské Matliare, Slovakia. ISBN: 978-80-89475-09-4 2013, 446–457.

Zgłoszenia patentowe

1. Kowalkiewicz Z., Urbaniak W., 2014. Sposób pośredniego oznaczania fluoru w próbkach stałych, w zwłaszcza we fluorycie. Polskie Zgłoszenie Patentowe nr P.409007, 28.07.2014.
2. Urbaniak W., Kowalkiewicz Z., Wolański K., Woźniak P., 2016. Masa ceramiczna oraz sposób jej wytwarzania. Polskie Zgłoszenie Patentowe nr P.417043 28.04.2016.
3. Urbaniak W., Kowalkiewicz Z., Wolański K., Woźniak P., 2016. Emulsja olejowo-wodna oraz sposób jej wytwarzania. Polskie Zgłoszenie Patentowe nr P.417045. 28.04.2016.
4. Urbaniak W., Kowalkiewicz Z., Wolański K., Woźniak P., 2016. Sposób zagospodarowania przepracowanych emulsji wodno-olejowych, zwłaszcza pochodzących z procesów obróbki mechanicznej metali Polskie Zgłoszenie Patentowe nr P.417042. 28.04.2016.
5. Urbaniak W., Kowalkiewicz Z., Wolański K., Woźniak P., 2016. Emulsja olejowo-wodna i sposób jej wytwarzania Polskie Zgłoszenie Patentowe nr P.417046. 28.04.2016.
6. Kowalkiewicz Z., Urbaniak U., 2016. Topnik fluorkowy oraz sposób jego otrzymania. Polskie Zgłoszenie Patentowe nr P.417577.
7. Kowalkiewicz Z., Urbaniak W., 2016. Sposób zagospodarowania wapna posodowego. Polskie Zgłoszenie Patentowe nr P.417578.
8. Kowalkiewicz Z., Urbaniak W., 2017. Fluoride flux and method of preparation thereof. PCT/PL2017/000061, 06.06.2017.

Konferencje naukowe (wystąpienia ustne)

Kowalkiewicz Z. The comparison of fluoride determination using XRF and TXRF. 1st European Bruker TXRF User Workshop. 14-16.10.2013, Berlin.

Konferencje naukowe (plakaty)

1. Kowalkiewicz Z., Skauradszun M., Jankowska D., Pazdro K., Niemirycz E. The influence of persistent organic pollutants (POP's) on toxicity of sediments from the southern part of the Baltic Sea. I Ogólnopolska Konferencja Młodych Naukowców z Okazji Światowego Dnia Wody. 22-23.03.2012, Poznań.

2. Skauradszun M., Jankowska D., Kowalkiewicz Z., Niemirycz E. 2012. Persistent Organic Pollutants (POP's) in bottom sediments of Gdańsk Basin. I Ogólnopolska Konferencja Młodych Naukowców z Okazji Światowego Dnia Wody. 22-23.03.2012, Poznań.

3. Skauradszun M., Jankowska D., Maciak J., Kowalkiewicz Z., Pazdro K., Niemirycz E. Persistent Organic Pollutants (POP's) and toxicity of bottom sediments of Gdańsk Basin. 15th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers 'Advances in chemical and mechanical engineering'. 16-19.05.2012, Gdańsk.

4. Kowalkiewicz Z., Pazdro K., Skauradszun M., Niemirycz E. Which of persistent organic pollutants (POPs) have the strongest influence on the toxicity of sediments from the southern part of the Baltic Sea? 6th International Student Conference 'Aquatic environmental research' 17-19.10.2012, Połoga.

5. Kowalkiewicz Z., Maria Skauradszun, Pazdro K., Maciak J., Niemirycz E. Wykorzystanie testu Microtox® do oceny toksyczności morskich osadów dennych. V Międzynarodowa Konferencja Doktorantów Uniwersytetu Szczecińskiego Panel biologiczny. 26.10.2012, Szczecin.

6. Lipiecka S., Makowska K., Kowalkiewicz Z., Urbaniak W., Asbestos in environmental soil samples. 15th JCF Frühjahrssymposium. 6-9.03.2013. Berlin.

7. Makowska K., Lipiecka S., Kowalkiewicz Z., Urbaniak W. The impact of the extraction of magnesium on changing of the optical properties of chrysotile fibers. 15th JCF-Frühjahrssymposium. 6-9.03.2013. Berlin.

8. Kowalkiewicz Z., Lipiecka S., Makowska K., Urbaniak W. The application of X-rays fluorescence spectroscopy to determination of fluorides in solid materials. 15th JCF-Frühjahrssymposium. 6-9.03.2013. Berlin.

9. Kowalkiewicz Z., Lipiecka S., Makowska K., Urbaniak W. Pośrednie oznaczanie fluoru za pomocą spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej jako modyfikacja Polskiej Normy. XXII Poznańskie Konwersatorium Analityczne. Nowoczesne Metody Przygotowania Próbek I Oznaczania Śladowych Ilości Pierwiastków Modern Methods of Sample Preparation and Determination of Trace Elements. 4-5.04.2013. Poznań.

10. Makowska K., Lipiecka S., Kowalkiewicz Z., Kruk D., Urbaniak W. Identyfikacja włókien azbestu chryzotylowego przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego. XXII Poznańskie Konwersatorium Analityczne. Nowoczesne Metody Przygotowania Próbek I Oznaczania Śladowych Ilości Pierwiastków Modern Methods of Sample Preparation and Determination of Trace Elements. 4-5.04.2013. Poznań.

11. Lipiecka S., Makowska K., Kowalkiewicz Z., Urbaniak W. Zanieczyszczenie środowiska włóknami respirabilnymi i sposoby ich analizy. XXII Poznańskie Konwersatorium Analityczne. Nowoczesne Metody Przygotowania Próbek I Oznaczania Śladowych Ilości Pierwiastków Modern Methods of Sample Preparation and Determination of Trace Elements. 4-5.04.2013. Poznań.

12. Lipiecka S., Makowska K., Kowalkiewicz Z., Wasilewska A., Urbaniak W. The detection limit for the asbestos determination in soil samples. The 40th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering. 27-31.05.2013, Tatranské Matliare.

13. Kowalkiewicz Z., Lipiecka S., Makowska K., Wasilewska A., Urbaniak W. Optimization of

method for fluorine determination by XRF spectroscopy. The 40th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering. 27-31.05.2013, Tatranské Matliare.

14. Makowska K., Lipiecka S., Kowalkiewicz Z., Wasilewska A., Urbaniak W. Optimization of the procedure for chrysotile fibres disposal. The 40th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering. 27-31.05.2013, Tatranské Matliare.

15. Makowska K., Lipiecka S., Kowalkiewicz Z., Urbaniak W. The comparison of chrysotile's properties before and after the extraction magnesium from its structure. 16th JCF-Frühjahrssymposium. 26-29.03.2014. Jena.

16. Lipiecka S., Makowska K., Kowalkiewicz Z., Urbaniak W. New methods of airborne asbestos fibres immobilisation in contaminated water and soils. 16th JCF-Frühjahrssymposium. 26-29.03.2014. Jena.

17. Kowalkiewicz Z., Lipiecka S., Makowska K., Urbaniak W. Optimization of indirect method of fluorine determination by total reflection X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF). 16th JCF-Frühjahrssymposium. 26-29.03.2014. Jena.

18. Lipiecka S., Makowska K., Kowalkiewicz Z., Urbaniak W. Procedura jakościowego oznaczania śladowych ilości azbestu w próbkach stałych. XXIII Poznańskie Konwersatorium Analityczne. Nowoczesne Metody Przygotowania Próbek I Oznaczania Śladowych Ilości Pierwiastków Modern Methods of Sample Preparation and Determination of Trace Elements. 8-9.05.2014. Poznań.

19. Kowalkiewicz Z., Lipiecka S., Makowska K., Urbaniak W. Kontrola uziarnienia próbek przed analizą za pomocą spektrometru fluorescencji rentgenowskiej całkowitego odbicia (TXRF). XXIII Poznańskie Konwersatorium Analityczne. Nowoczesne Metody Przygotowania Próbek I Oznaczania Śladowych Ilości Pierwiastków Modern Methods of Sample Preparation and Determination of Trace Elements. 8-9.05.2014. Poznań.

20. Makowska K., Kowalkiewicz Z., Lipiecka S., Urbaniak W. Porównanie technik analitycznych służących do identyfikacji azbestu chryzotylowego w próbkach środowiskowych. XXIII Poznańskie Konwersatorium Analityczne. Nowoczesne Metody Przygotowania Próbek I Oznaczania Śladowych Ilości Pierwiastków Modern Methods of Sample Preparation and Determination of Trace Elements. 8-9.05.2014. Poznań.

21. Pietrak M., Kowalkiewicz Z., Urbaniak W. Wykorzystanie spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej całkowitego odbicia (TXRF) w celu określenia przydatności próbek biomasy jako nawozu dla roślin uprawnych. XXIII Poznańskie Konwersatorium Analityczne. Nowoczesne Metody Przygotowania Próbek I Oznaczania Śladowych Ilości Pierwiastków Modern Methods of Sample Preparation and Determination of Trace Elements. 8-9.05.2014. Poznań.

22. Kowalkiewicz Z., Pietrak M., Urbaniak W. Możliwość zastosowania biopaliw jako nawozu dla roślin uprawnych. I Seminarium Naukowe Zielone Idee 21. Wieku". 15.10.2014, Poznań.

23. Wiczorkiewicz J., Kowalkiewicz Z., Stefaniak W., Urbaniak W. Badanie nad otrzymaniem topnika fluorkowego z kwasu fluorokrzemowego. XXIV Poznańskie Konwersatorium Analityczne. Nowoczesne Metody Przygotowania Próbek I Oznaczania Śladowych Ilości Pierwiastków Modern Methods of Sample Preparation and Determination of Trace Elements. 9-10.04.2015. Poznań.

24. Kowalkiewicz Z., Urbaniak W., Metoda oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia za pomocą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej. IX Polska Konferencja Chemii Analitycznej „Chemia analityczne to ciągle wyzwania. 6-10.07.2015, Poznań

25. Kowalkiewicz Z., Urbaniak W., Topniki fluorkowe dla przemysłu cementowego jako sposób zagospodarowania odpadów zawierających nieorganiczne związki fluoru. Polish Scientific Networks: Science and Business. 30.0-02.07.2016, Wrocław.

26 Kowalkiewicz Z., Wiczorkiewicz J., Urbaniak W., Otrzymywanie syntetycznych topników fluorkowych jako nowy sposób zagospodarowania kwasu fluorokrzemowego. X konferencja Technologie bezodpadowe i zagospodarowanie odpadów w przemyśle i rolnictwie. 14-17.06.2016, Międzyzdroje.