

# AVALIAÇÃO DE AGENTES COMPLEXANTES PARA A DETERMINAÇÃO DIRETA DE FLUORETO, POR ELETRODO ÍON-SELETIVO, EM EFLUENTES E COMPOSTOS DO CICLO DO COMBUSTÍVEL

Lídia Katsuóka e Maria Aparecida Faustino Pires

Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN  
Caixa Postal 51049 - Pinheiros - CEP: 95422-970 - SP  
e-mail: lkatsuok@net.ipen.br  
mafpires@net.ipen.br

## RESUMO

O estudo desenvolvido neste trabalho aplica-se ao uso de agentes complexantes na determinação de fluoreto por meio de eletrodo íon-seletivo, quando a presença de espécies interferentes não permite a aplicação da potenciometria direta. Foram considerados como interferentes os elementos que formam complexos estáveis com o fluoreto como: alumínio, ferro, magnésio, cálcio, urânio, tório, zircônio e terras raras. Os complexantes estudados foram: citrato, ácido cítrico, ácido fosfórico, EDTA, CDTA, trietanolamina, ácido sulfosalicílico, tris e aluminon. Avaliou-se o desempenho dos agentes complexantes frente aos diversos interferentes e ao potencial do eletrodo. Verificou-se a habilidade de descomplexação, o limite de detecção, a reprodutibilidade do potencial, o tempo de resposta do eletrodo, o efeito do pH e a estabilidade do complexo formado. O estudo foi aplicado na determinação de fluoreto em efluentes de processo contendo urânio, em amostras de dolomita e em amostra padrão NIST/AIEA.

## INTRODUÇÃO

A potenciometria direta utilizando o eletrodo íon-seletivo, introduzido por Frant e Ross [1], tem superado os métodos espectrofotométricos na análise de fluoreto. Nesta técnica, considerada uma das mais seletivas para o ânion, o potencial observado pela medida da atividade do fluoreto livre é afetado pela força iônica da solução e pelo pH do meio. Segundo Frant e Ross [2], a maior interferência do uso analítico do eletrodo íon-seletivo de fluoreto é causada pelo ânion  $\text{OH}^-$ . Embora não ocorra interferência específica do íon hidrogênio com o eletrodo, em acidez elevada (pH < 5), ocorre a protonação dos íons fluoreto, formando espécies não dissociadas como  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{F}_2$  ou íons como  $\text{HF}_2^-$ , para os quais o eletrodo não é sensível [3].

A formação de complexos estáveis do fluoreto com cátions como alumínio, ferro, cálcio e magnésio, geralmente presentes em amostras ambientais e também com espécies específicas como urânio, tório, zircônio e terras raras é considerada um dos mais sérios problemas na análise quantitativa de fluoreto por eletrodo íon-seletivo, devido altas constantes de estabilidade desses complexos.

Na prática, todos esses efeitos podem ser minimizados com o uso de uma solução tamponada denominada TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer). O TISAB elimina o efeito da mudança de pH e

mantém constante a força iônica do meio, minimizando as variações entre a amostra e o padrão, evitando dessa forma a influência no potencial do eletrodo. Muitas das soluções tampão empregam agentes mascarantes para, preferencialmente, complexar espécies potencialmente interferentes, isto é, cátions di e tri-valentes.

No presente trabalho apresentam-se os resultados dos estudos realizados com vários agentes complexantes presentes em soluções tampão, procurando comparar suas habilidades mascarantes na análise de fluoreto por eletrodo íon-seletivo, principalmente para amostras ambientais e amostras provenientes da área nuclear.

## PARTE EXPERIMENTAL

**Equipamentos:** Utilizou-se um eletrodo íon-seletivo de fluoreto, Orion, modelo 94-09-00; eletrodo de referência  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  de junção esmerilhada Orion, modelo 90-00-01, com solução interna de  $\text{KCl}$ , acoplados a um analisador de íons Procyon, modelo E-920.

**Técnica de medida.** As soluções foram medidas a 25 °C, sob agitação constante utilizando-se barras magnéticas e numa razão de volumes de 10:1 (amostra:TISAB).

**Reagentes:** Todos os reagentes utilizados são de grau analítico. A solução padrão estoque de fluoreto (1M) foi preparada a partir do sal de fluoreto de sódio P.A. seco em

estufa por 2 horas. As soluções menos concentradas de fluoreto foram preparadas diariamente por diluições sucessivas. A seguir descreve-se o procedimento de preparação das soluções tampão:

**TISAB sem complexante** [4]: Transferir cerca de 500mL de água deionizada para um béquer de um litro e dissolver 58g de NaCl. Adicionar 57mL de ácido acético glacial à solução e acertar o valor do pH em 5,5. Completar o volume a um litro.

**TISAB-citrato**: 0,01; 0,1; 0,4 e 1M [5, 6]: Transferir cerca de 500mL de água deionizada para um béquer de um litro. Dissolver 58g de NaCl e: 2,941g, 29,41g, 117,6g ou 294,1g de citrato trissódico, respectivamente. Adicionar 57mL de ácido acético à essa solução e acertar o valor do pH em 5,5. Completar o volume a um litro.

**TISAB-tris** [7, 8]: Dissolver 242g de tris (tris-hidróxi-metil-aminometano) e 230g de tartarato de sódio em 500mL de água deionizada.

**TISAB-aluminon** [7]: Em 800 mL de água deionizada, dissolver 10g de aluminon; 29,4g de citrato trissódico e 58g de NaCl. A essa solução adicionar 57mL de ácido acético glacial. Acertar o pH em 5,5. Completar o volume a um litro.

**TISAB-ácido cítrico** [9, 10]: Dissolver 84,1g de ácido cítrico, 58g de NaCl em cerca de 500mL de água deionizada. Adicionar 57mL de ácido acético glacial. Acertar o pH em 5,5 e completar o volume a um litro.

**TISAB-CDTA** [8, 9, 11]: Dissolver 385g de acetato de amônio e 19,8g de CDTA (sal dissódico) em cerca de 500mL de água deionizada. Adicionar 13,5mL de HCl à solução. Acertar o pH em 5,5 e completar o volume a um litro.

**TISAB-SSA/EDTA** [7,8]: Dissolver 204g de ácido sulfosalicílico e 74g de EDTA em cerca de 700mL de água deionizada. Acertar o valor do pH em 9,5 ou 5,5, com solução diluída de hidróxido de amônio ou de HCl, respectivamente. Completar o volume a um litro.

**TISAB-Trietanolamina** [12]: Dissolver 240g de trietanolamina em cerca de 500mL de água deionizada. Acertar o pH em 5,5 e completar o volume a um litro.

**Ácido fosfórico 1M e 5M** [13]: Adicionar 6 ou 30 mL de ácido fosfórico concentrado, respectivamente em cerca de 500mL de água deionizada. Completar o volume a um litro.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Desenvolveu-se um estudo sistemático com o intuito de comparar o comportamento de diversos agentes complexantes e estabelecer a otimização da medida de fluoreto por eletrodo íon-seletivo, verificando a seletividade desses agentes em relação aos interferentes. Estudou-se a linearidade de resposta do eletrodo através de curvas de calibração. Determinou-se o potencial limite das soluções tampão. Estudou-se o tempo de equilíbrio na resposta do eletrodo, o efeito da variação do pH e a habilidade de descomplexação em função do tempo.

**Potencial Limite.** Potencial limite ( $E_{lim}$ ) é a medida do potencial do eletrodo frente ao eletrólito puro, sem a adição de fluoreto, ou seja, o "background" dos reagentes e do

sistema. Valores de potencial limite abaixo de 190 mV sugerem uma contaminação do sistema ou dos reagentes utilizados na preparação das soluções tampão. Potenciais próximos de 220 mV indicam sistema sem contaminação, ideal para as medidas [2].

A Tabela 1 apresenta os valores obtidos do potencial limite do eletrodo nas diferentes soluções com complexantes, bem como a diferença entre o potencial limite e o potencial observado em soluções tamponadas contendo 0,1ppm de fluoreto.

O potencial limite observado nas soluções tampão não apresentou uma variação considerável, sendo que o melhor resultado foi apresentado pela solução de CDTA, cuja diferença entre o  $E_{lim}$  e o  $E_{0,1ppm}$  foi de 76 mV.

**Tempo de resposta do eletrodo.** Determinou-se o tempo necessário para que a resposta do eletrodo entre em equilíbrio (Tabela 2). Os valores obtidos foram, em média, de 3 minutos para as soluções mais concentradas de fluoreto ( $>10^{-4}M$ ), exceto para soluções contendo trietanolamina ou citrato 0,4M ou concentrações de fluoreto  $<10^{-5}M$ , que necessitam de um tempo maior (30 minutos).

TABELA 1. Potencial Limite e Limite de Detecção.

| TISAB         | $E_{limite}$<br>(mV) | $E_{limite} - E_{0,1ppm}$<br>(mV) | L. D.*<br>(M)     |
|---------------|----------------------|-----------------------------------|-------------------|
| Tris          | 237                  | 59                                | $8 \cdot 10^{-7}$ |
| Ác. cítrico   | 187                  | 57                                | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| SSA/EDTA      | 201                  | 45                                | $9 \cdot 10^{-7}$ |
| Citrato 0,4 M | 207                  | 47                                | $9 \cdot 10^{-7}$ |
| Citrato 1 M   | 208                  | 55                                | $9 \cdot 10^{-7}$ |
| Aluminon      | 210                  | 54                                | $9 \cdot 10^{-7}$ |
| CDTA          | 251                  | 76                                | $7 \cdot 10^{-7}$ |

\* Limite de detecção

$E_{limite}$ : potencial medido na solução tamponada sem adição de fluoreto.

$E_{0,1ppm}$ : potencial medido na solução tamponada contendo 0,1 ppm de fluoreto.

**Tempo de descomplexação.** Estudou-se o tempo de descomplexação das soluções tampão em função do tempo de estocagem, a partir da adição de amostras contendo concentração de fluoreto e de metais. Foram estudados tório, magnésio, urânio e alumínio na faixa de concentração de fluoreto de 1ppm.

As amostras foram medidas logo após a adição da solução tampão (aguardando somente o tempo necessário para que o potencial do eletrodo atingisse o equilíbrio) e medidas periodicamente a cada dia subsequente, durante 6 dias.

Através dos resultados (Figura 1), pode-se observar que o tempo máximo de estocagem é de 24 horas.

Um tempo maior não é recomendável pois pode-se obter resultados abaixo do esperado.

**Influência do pH no potencial do eletrodo na presença das soluções tampão.** Verificou-se o efeito do pH na variação do pH no potencial do eletrodo na presença das diferentes soluções tampão. Mediu-se o valor do potencial,

TABELA 2. Potencial do Eletrodo (E) em Função do Tempo de Equilíbrio.

| [F]<br>(M) | E (mV)              |              |              |
|------------|---------------------|--------------|--------------|
|            | Tempo(min)          |              |              |
|            | 3                   | 15           | 30           |
|            | TISAB s/ complex.   |              |              |
| $10^{-5}$  | <b>179,7*</b>       | 174,7        | 174,8        |
| $10^{-6}$  | <b>181,2</b>        | 183,7        | 186,4        |
| $10^{-7}$  | 200,2               | <b>191,3</b> | 193,1        |
|            | TISAB CDTA          |              |              |
| $10^{-5}$  | <b>162,9</b>        | 152,2        | 150,7        |
| $10^{-6}$  | <b>192,6</b>        | 191,4        | 191,3        |
| $10^{-7}$  | 204,5               | <b>198,4</b> | 197,1        |
|            | TISAB Tris          |              |              |
| $10^{-5}$  | <b>163,9</b>        | 161,2        | 160,9        |
| $10^{-6}$  | <b>194,3</b>        | 197,0        | 196,0        |
| $10^{-7}$  | <b>237,9</b>        | 230,6        | 229,1        |
|            | TISAB Aluminon      |              |              |
| $10^{-5}$  | <b>155,6</b>        | 152,8        | 152,5        |
| $10^{-6}$  | <b>184,3</b>        | 188,2        | 189,9        |
| $10^{-7}$  | 184,9               | <b>190,3</b> | 193,5        |
|            | TISAB Citrato 0,01M |              |              |
| $10^{-5}$  | <b>159,1</b>        | 151,3        | 152,2        |
| $10^{-6}$  | <b>184,4</b>        | 185,8        | 186,8        |
| $10^{-7}$  | 184,3               | <b>191,9</b> | 194,8        |
|            | TISAB Citrato 0,4M  |              |              |
| $10^{-5}$  | <b>158,6</b>        | 155,5        | 155,1        |
| $10^{-6}$  | 205,7               | <b>184,8</b> | 94,7         |
| $10^{-7}$  | 256,1               | 231,6        | <b>221,3</b> |

\* Em negrito representa-se o potencial relativo ao tempo em que se observou a estabilização.

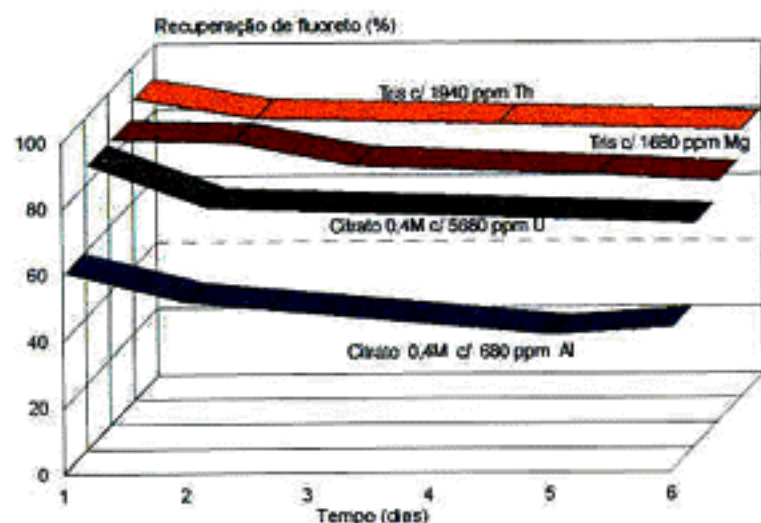


Figura 1 - Variação da descomplexação dos metais com o fluoreto em função do tempo de estocagem

variando-se a concentração do fluoreto de  $10^{-7}$  a  $10^{-3}$  M e os TISABs em diferentes valores de pH (pH 3 a 12). Alguns

das curvas obtidas são apresentadas nas Figuras 2 e 3. Observou-se através das Figuras que o valor de pH ideal para baixas concentrações de fluoreto ( $<10^{-5}$  M) encontra-se no intervalo de 4,5 a 6,0. Para concentrações maiores, o intervalo de trabalho situa-se entre 4,5 a 9,0. Soluções fortemente básicas (pH > 7) e baixas concentrações de fluoreto ( $<10^{-5}$  M) sofrem uma grande influência da presença dos íons hidroxila.

Para as soluções com baixa concentração de fluoreto ( $<10^{-5}$  M) em pH abaixo de 4,5 ocorre a formação de espécies não dissociadas, resultando numa supressão de íons fluoreto [3].

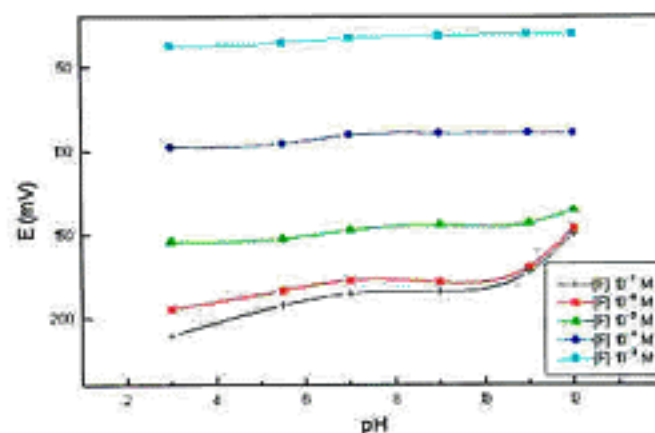


Figura 2 - Efeito do pH no potencial do eletrodo em presença de TISAB citrato 0,1M

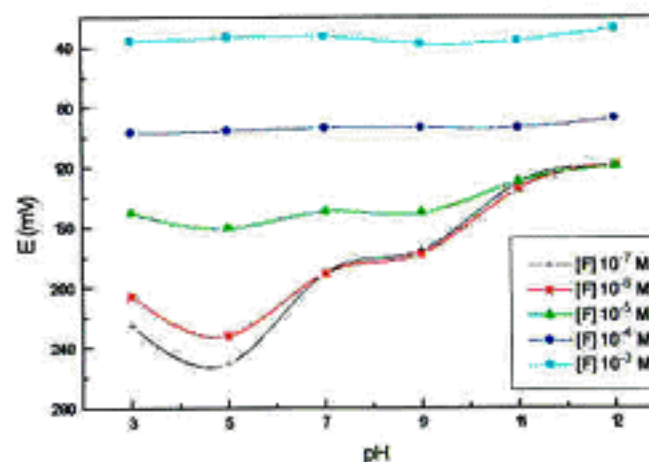


Figura 3 - Efeito do pH no potencial do eletrodo em presença de trietanolamina

**Estudo dos interferentes aniônicos e catiônicos.** Avaliou-se a eficiência de agentes complexantes na recuperação do íon fluoreto na presença de metais como urânio, tório, zircônio, alumínio, terras raras, ferro, cálcio e magnésio.

Preparou-se soluções com concentrações fixas de fluoreto contendo quantidades variadas dos íons a serem estudados. Verificou-se a quantidade máxima de metais interferentes para que se obtenha uma recuperação de 100% de fluoreto em presença das diferentes soluções TISAB's. Os resultados são apresentados na Figura 4.

As soluções tampão com trietanolamina e ácido fosfórico não apresentaram qualquer resultado significativo quanto à eficiência na descomplexação do fluoreto-metal.

Os complexantes que apresentaram maior eficiência na determinação de fluoreto foram o ácido cítrico, o citrato trissódico, o CDTA e o tris. O aluminon e a mistura SSA/EDTA são eficientes na determinação de fluoreto em amostras cuja concentração urânio seja menor que 500ppm.

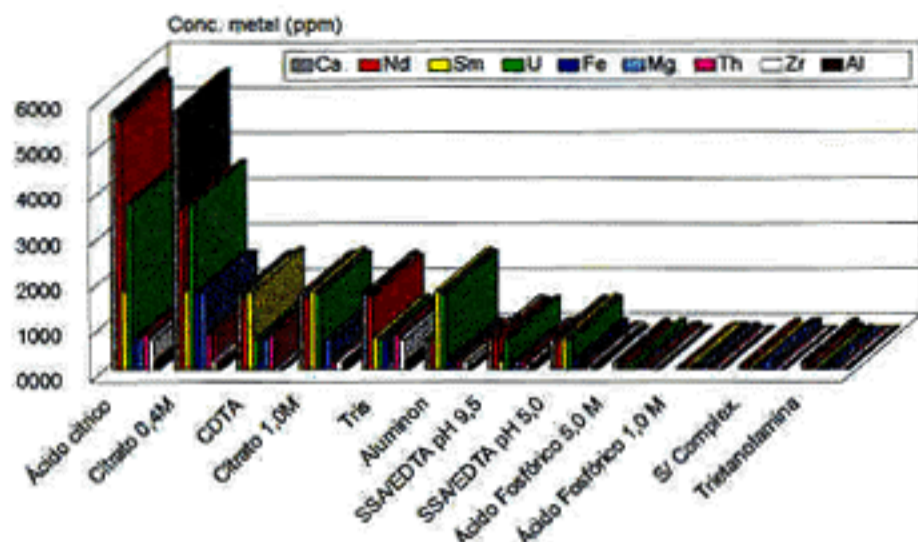


Figura 4 - Valores máximos dos metais interferentes para que se obtenha uma recuperação de 100% de fluoreto

O citrato mostrou ser eficiente na presença de cálcio na proporção de F/Ca 1:6000, e para o alumínio na proporção de F/Al 1:300. Ferro e magnésio foram descomplexados em presença de citrato 0,4M na proporção de F/Mg e F/Fe 1:1500.

Urânio foi descomplexado em presença de ácido cítrico e citrato na proporção de F/U 1:4000. Quanto ao tório, o ácido cítrico, citrato 0,4M, CDTA e tris apresentaram resultados semelhantes, na proporção de F/Th 1:500.

Zircônio apresentou melhor descomplexação quando em presença de tris e ácido cítrico na proporção de F/Zr 1:500.

O samário em presença de ácido cítrico, citrato 0,4M, citrato 1M, CDTA e aluminon apresentaram resultados semelhantes, com boa recuperação de fluoreto, na proporção de F/Sm de 1:1000. Para o neodímio, a recuperação de fluoreto frente ao ácido cítrico foi 3 vezes melhor que em presença de citrato 0,4M, comparando-se com o samário e 2 vezes melhor em presença de citrato 0,4M, também comparando-se com o samário.

## PRECISÃO E EXATIDÃO

A precisão e a exatidão das medidas foi avaliada frente aos complexantes mais eficientes utilizando-se como material de referência água de chuva - AIEA, NIST-SRM-2694a-II.

A precisão da técnica foi demonstrada pelo desvio padrão relativo, através de 7 determinações. A exatidão foi verificada através do erro relativo. Os resultados são apresentados na Tabela 3. Os resultados apresentaram um desvio padrão relativo, para todos os complexantes, <6% e

um erro relativo  $\leq 5,5\%$ , indicando boa reprodutibilidade, alta precisão e exatidão das medidas.

TABELA 3. Precisão e Exatidão das Medidas Utilizando Padrão de Referência NIST-SRM-2694a-II.

| Solução tampão | Valor certificado [F] $\mu\text{g/mL}$ | Valor encontrado [F] $\mu\text{g/mL}$                                  |
|----------------|--|--|
| Citrato 0,4M   | $0,108 \pm 0,004$                      | $m \pm s = 0,103 \pm 0,005$<br>d.p.r = 4,86%<br>erro relativo = -4,6%  |
| Ácido cítrico  | $0,108 \pm 0,004$                      | $m \pm s = 0,106 \pm 0,005$<br>d.p.r = 5,24%<br>erro relativo = -1,8%  |
| CDTA           | $0,108 \pm 0,004$                      | $m \pm s = 0,104 \pm 0,006$<br>d.p.r = 5,81%<br>erro relativo = -0,37% |

## APLICAÇÃO DA TÉCNICA E CONCLUSÕES

Depois de estudado e comparado o efeito dos vários agentes complexantes quanto a interferentes, sensibilidade, precisão e exatidão, o método de potenciometria direta foi aplicado em amostras provenientes do ciclo do combustível nuclear.

**Determinação de fluoreto em efluentes gerados em processos de purificação e reaproveitamento de urânio.** Neste trabalho, foram realizadas determinações de fluoreto total em amostras de efluentes de processos provenientes da unidade de hidrólise do UF<sub>6</sub>. Utilizou-se a potenciometria direta, com citrato como complexante, uma vez que este apresentou-se altamente seletivo para urânio.

Os resultados obtidos foram comparados com o procedimento utilizado nos laboratórios do IPEN [14], que utiliza separação prévia do urânio por troca iônica. Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Comparando-se os resultados (Tabela 3) podemos observar que o coeficiente de variação (d.p.r.) dos resultados obtidos pelos dois métodos de determinação de fluoreto, permite considerar que o método por potenciometria direta é menos susceptível a esses interferentes e muito mais rápido dispensando a separação prévia do urânio, desde que seja observada a relação F/U < 1:3000.

**Determinação de fluoreto em dolomita utilizada como material para retenção de HF.** A dolomita, na unidade de processamento de urânio é utilizada nos sistemas de filtragem dos gases que são emitidos para a atmosfera,

TABELA 4. Comparação dos resultados obtidos na determinação de fluoreto em efluentes contendo urânio, utilizando-se a técnica de separação por troca iônica e/ou potenciometria direta com citrato trissódico.

| [F <sup>-</sup> ]<br>(µg/mL) |              |            |            |
|------------------------------|--------------|------------|------------|
| U<br>(g/L)                   | troca iônica |            | direto     |
|                              | CDTA         | citrato 1M | citrato 1M |
| 32,75                        | 1,28±0,05    | 1,28±0,05  | 1,28±0,05  |
| dpr (%)                      | 4,3          | 4,3        | 4,3        |
| 24,66                        | 1,00±0,08    | 1,13±0,05  | 1,13±0,05  |
| dpr (%)                      | 8,1          | 4,4        | 4,4        |

como material para retenção do ácido fluorídrico. Os gases, antes de serem liberados para atmosfera, são borbulhados em uma solução alcalina e, posteriormente passados através de uma coluna de lavagem com a dolomita e somente depois liberados para a atmosfera.

O procedimental experimental para a abertura da amostra foi o mesmo aplicado para a determinação de fluoreto em minerais, ou seja; fusão alcalina com hidróxido de sódio. Foram analisadas as partes internas e externas dos blocos de dolomita. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Determinação de fluoreto em dolomita, utilizando-se medida potenciométrica direta com TISAB/citrato como complexante, após fusão alcalina.

| dolo-<br>mita    | [F <sup>-</sup> ]<br>amostra<br>(ppm) | [F <sup>-</sup> ]<br>adicion.<br>(ppm) | [F <sup>-</sup> ]<br>esper.<br>(ppm) | [F <sup>-</sup> ]<br>encontr.<br>(ppm) | [F <sup>-</sup> ]<br>rec.<br>(%) |
|------------------|---------------------------------------|--|--------------------------------------|--|----------------------------------|
| parte<br>externa | 6,2                                   | 10                                     | 16,2                                 | 17                                     | 104,9                            |
|                  |                                       | 20                                     | 26,2                                 | 27                                     | 103,0                            |
|                  |                                       | 40                                     | 46,2                                 | 48                                     | 103,8                            |
| parte<br>interna | 6,5                                   | 10                                     | 16,5                                 | 16                                     | 96,9                             |
|                  |                                       | 20                                     | 26,5                                 | 26                                     | 98,1                             |
|                  |                                       | 40                                     | 46,5                                 | 46                                     | 98,9                             |

Utilizou-se citrato como complexante por ser eficiente na complexação de cálcio e magnésio, pois a dolomita é formada por carbonato de cálcio e magnésio.

O método utilizado é satisfatório para se obter resultados rápidos para a determinação de fluoreto, uma vez que não há a necessidade de alto grau de precisão.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - FRANT, M. S.; ROSS, J.W. **Electrode for sensing fluoride ion activity in solution.** *Science*, vol. 154, p.1553-1555, 1966.
- [2] - FRANT, M. S.; ROSS, J. W. **Use of a total ionic strength adjustment buffer for electrode determination of fluoride in water supplies.** *Analytical Chemistry*, vol. 40, p. 1169-1171, 1968.
- [3] - **Instruction Manual of Fluoride Ion-selective Electrode.** Orion Research, Model 94-09, Massachusetts, USA, 1977.
- [4] - SINGER, L.; ARMSTRONG, W. D. **Determination of fluoride in bone with the fluoride electrode.** *Analytical Chemistry*, vol. 40, p. 613-613, 1968.
- [5] - INGRAN, B. L. **Determination of fluoride in silicate rocks without separation of aluminum using a specific ion electrode.** *Analytical Chemistry*, vol. 42, p. 1825-1827, 1970.
- [6] - KAURANEN, P. **The use of buffers in the determination of fluoride by an ion-selective electrode at low concentrations and in the presence of aluminum.** *Analytical Letters*, vol. 10, p. 451-465, 1970.
- [7] - TZIMOU-TSITOURIDOU, R.; KABASAKALIS, B.; ALEXIADES, C. A. **A new TISAB with aluminon for fluoride determination in water with ion-selective electrode.** *Microchemical Journal*, vol. 32, p. 373-382, 1985.
- [8] - TANIKAWA, S.; KIRIHARA, H.; SHIRAIISHI, N.; NAKAGAWA, G.; KODAMA, K. **Masking ability of various complexing agents for aluminum in the fluorine determination with ion-selective electrode.** *Analytical Letters*, vol. 8, p. 878-883, 1985.
- [9] - KAURANEM, P. **The use of buffers in the determination of fluoride by an ion-selective electrode at low concentrations and in the presence of aluminum.** *Analytical Letters*, vol. 10, p. 451-465, 1977.
- [10] - PRIVALOVA, M. M.; TULINA, M. D.; SHEYANOVA, E. M.; BORZOVA, N. M.; SELIANOVA, B.D.; POLYAKOVA, L. F. **Determination of fluorine in pure beryllium by means of a fluoride-selective electrode.** *Journal of Analytical Chemistry of USSR*, vol. 32, p. 1560-1565, 1977.
- [11] - NICKOLSON, K.; DUFF, E. J. **Rapid sample pre-treatment for remove of aluminum from aqueous solution prior to fluoride determination using a fluoride selective electrode.** *Analyst*, vol. 106, p. 904-906, 1981.

[12] - DUFF, E. J.; STUART, J. L. The use of triethanolamine in a buffer for the determination of fluoride in calcium and transition metal orthophosphates using a fluoride selective electrode. *Talanta*, vol. 19, p. 76-80, 1972.

[13] - KISSA, E. Determination of fluoride at low concentrations with the ion-selective electrode. *Analytical Chemistry*, vol. 55, p. 1445-1448, 1983.

[14] - PIRES, M. A. F.; ABRÃO, A. Separação de cloreto e fluoreto em compostos de urânio e determinação por eletrodo seletivo de íons. *Anais da Associação Brasileira de Química*, vol. 33, p. 47-52, 1982.

### ABSTRACT

The proposal of the work is the application of complexing agents to establish an analytical method to the determination of fluoride by means of the fluoride ion-selective electrode, when the presence of interfering elements does not allow a direct potentiometric analysis. The elements considered as interfering have a great affinity with the fluoride such as aluminium, iron, magnesium, calcium, uranium, thorium, zirconium and rare earths. Several complexing agents were studied: citrate, phosphoric acid, EDTA, CDTA, triethanolamine, sulphosalicylic acid, tris and aluminon. The performance of the masking agents in relation to the interfering elements were evaluated from various point of view, viz, masking ability, detection limit of electrode, reproductibility of potential, response time, pH effect and stability of complex formed. The analytical method was applied to the determination fluoride in uranium effluents, dolomite and in NIST/AIEA standard samples.