

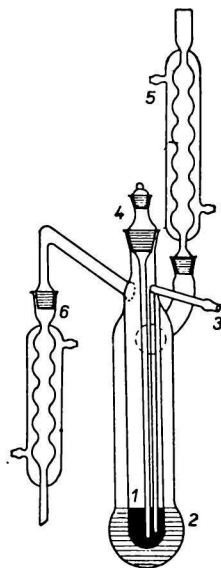
Kolorimetrické stanovenie fluoridov

E. HLUCHÁŇ, J. MAYER

Ústav hygieny, Bratislava

S dnešným rýchlym rozvojom priemyslu úzko súvisí aj otázka spoľahlivého stanovenia fluoridov v rozličných prostrediach. Preto sa príslušným analytickým metódam venuje veľká pozornosť. Najčastejšie sa odporúča metóda H. H. Willarda a O. B. Wintera [1] a jej modifikácie [2, 3]. Ďalšie metódy používajú pri titračných spôsoboch rozličné indikátory, pretože alizarínová červeň S nie je najvhodnejšia s ohľadom na jej málo kontrastný farebný prechod [4, 5, 12]. Aj priame kolorimetrické metódy [8—11] sú často nevýhodné pre prítomnosť rušivých látok.

V našej práci predkladáme použitie novšieho metalochrómneho indikátora „metyltymolovej modrej“, t. j. sodnej soli 3,3'-bis-*N,N*-di(karboxymetyl)-aminometyltymolsulfonftaleínu [6, 13, 14], ktorá je vhodná pre kolorimetrické i titračné stanovenie. Fluoridy sme od prípadných rušivých látok oddelili destiláciou vodnou parou pri teplote 137—142 °C v destilačnej aparatúre [7], ktorá je zjednodušená v tom, že špirálovitý prívod pary medzi plášťom a bankou je nahradený rovnou rúrkou umiestnenou vo vnútornej banke (obr. 1). Destilovali sme z prostredia kyseliny sírovej na celkový objem



Obr. 1. Destilačný prístroj.

1. vzorka; 2. symetrický tetrachlórétán; 3. prívod pary; 4. lievik; 5. chladič na kondenzáciu pár tetrachlórétánu; 6. chladič na kondenzáciu vodnej pary.

200—225 ml destilátu, ktorý sme zachytávali do piatich odmerných baniek, do každej približne 40—45 ml destilátu.

Experimentálna časť

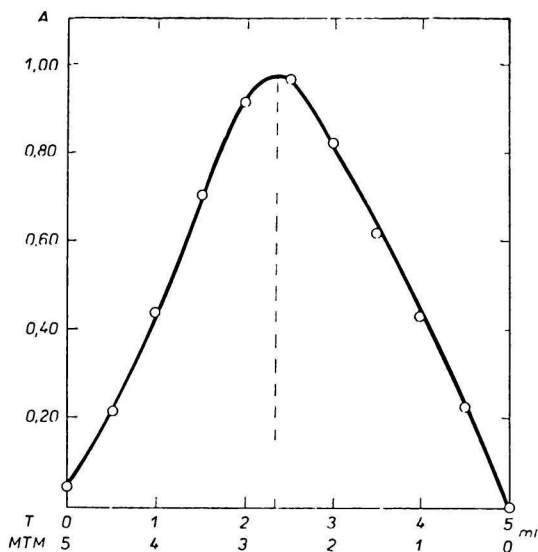
Činidlá a prístroje

1. *Dusičnan toričitý*: 0,147 g $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sme rozpustili v 250 ml destilovanej vody, ktorú sme vopred okyslili 0,1 *N*-HCl do odfarbenia 2,4-dinitrofenolu.

2. *Metyltymolová modrá*: Rozpustíme 0,190 g metylytymolovej modrej v 250 ml desti-

lovanej vody, ktorú vopred stitrujeme 0,1 N-HCl do odfarbenia 2,4-dinitrofenolu. Roztok uschováme v chladničke. Neutrálne a zásadité roztoky metyltymolovej modrej nie sú stále a časom sa rozkladajú. Silne kyslé roztoky sú stálejšie a v prostredí 1 N kyseliny soľnej vydržia pri izbovej teplote 2 až 3 mesiace.

3. *Príprava činidla:* Roztok dusičnanu toričitého zmiešame s roztokom metyltymolovej modrej. Vzájomný pomer vopred zistíme tak, že do odmerných baniek odstupňujeme roztok dusičnanu toričitého v rozsahu 0,00 — 5,00 ml a obrátene roztok metyltymolovej modrej v rozsahu 5,00 — 0,00 ml. Potom pridáme 1,00 ml 0,1 N-HCl a doplníme na objem 50,0 ml destilovanou vodou upravenou 0,1 N-HCl. Intenzitu zafarbenia pripravených roztokov meriame pri vlnovej dĺžke 580 m μ . Zistené hodnoty znázorníme graficky (obr. 2). Najvyššia intenzita zafarbenia zodpovedá pomeru 2,35 ml dusičnanu toričitého a 2,65 ml roztoku metyltymolovej modrej. Podľa tohto pomeru zmiešame obidva roztoky. Pripravené činidlo je stále a jeho intenzita zafarbenia sa nemenila do troch mesiacov.



Obr. 2. Závislosť intenzity zafarbenia od pomeru dusičnanu toričitého (T) a metyltymolovej modrej (MTM).

4. *Nasýtený vodný roztok 2,4-dinitrofenolu.*

5. *Destilovaná voda upravená prídavkom 0,1 N-HCl na 2,4-dinitrofenol do odfarbenia, t. j. pH 2,6.*

6. *0,1 N-HCl.*

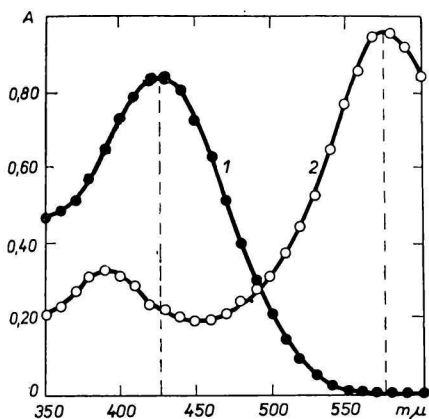
7. *Štandardný roztok fluoridu sodného:* 0,2210 g NaF p. a. rozpustíme na objem 1000 ml v destilovanej vode upravenej 0,1 N-HCl. Roztok obsahuje 100 μ g F v 1 ml. Zriedením upravenou destilovanou vodou pripravíme roztok o koncentrácii 10 μ g F v 1 ml.

Kolorimetrické merania sme vykonali na univerzálnom spektrofotometri VSU 1, Zeiss, Jena v 1,00 cm kvete pri vlnovej dĺžke 580 m μ .

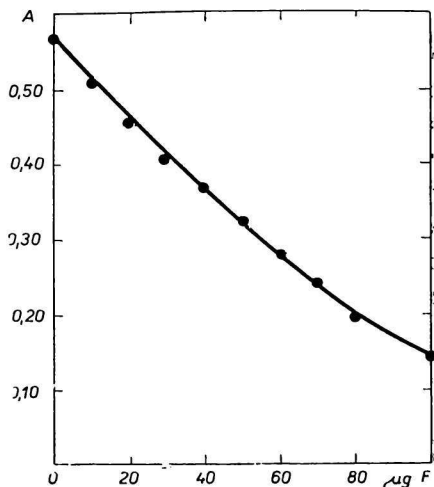
Destilačnú aparatúru zhotovili Spojené sklárne „Klára“, n. p., Bratislava.

Závislosť absorpcie od vlnovej dĺžky

Absorpciu svetla v závislosti od vlnovej dĺžky sme určili v roztoku, ktorý sme pripravili zmiešaním 2,30 ml roztoku dusičnanu toričitého a 2,70 ml metyltymolovej modrej. Po okyslení s 1,00 ml 0,1 N-HCl doplnili sme roztok upravenou destilovanou vodou na objem 50,0 ml. Extinckiu zistenú pri rôznych vlnových dĺžkach znázorníme graficky. Na porovnanie uvádzame aj závislosť absorpcie svetla od vlnovej dĺžky samotného roztoku metyltymolovej modrej (roztok s pomerom 0,00 ml dusičnanu toričitého : 5,00 ml metyltymolovej modrej), ktorý má maximum pri 430 m μ , zatiaľ čo modré zafarbenie činidla vykazuje maximum pri 580 m μ . Všetky ďalšie merania sme robili pri vlnovej dĺžke 580 m μ (obr. 3).



Obr. 3. Závislosť absorpcie svetla od vlnovej dĺžky.
1. roztok metyltymolovej modrej;
2. roztok činidla.



Obr. 4. Kalibračná krivka pre fluoridy v rozsahu 0—100 $\mu\text{g F}$.

Kalibračná krivka

Do odmerných baniek o obsahu 50,0 ml odstupňujeme prídavok štandardného roztoku s obsahom fluoridov 0—100 $\mu\text{g F}$, pridáme 1,00 ml 0,1 N-HCl a doplníme upravenou destilovanou vodou po značku. Potom pridáme presne 3,00 ml činidla a intenzitu modrého zafarbenia meriame na vhodnom kolorimetri pri vlnovej dĺžke 580 m μ . Intenzita modrého zafarbenia klesá so stúpajúcou koncentráciou fluoridov. Zistené priemerné hodnoty z desiatich vzoriek sú znázornené na obr. 4.

Na porovnanie s priamymi výsledkami kalibračnej krivky sme destilovali štandardné roztoky s obsahom 0, 40, 80, 120, 160, 200, 240 a 280 μg fluóru. Destilovali sme na objem 180 ml a celý destilát sme titrovali 0,1 N-HCl na 2,4-dinitrofenol. Po pridaní 4,0 ml nadbytku 0,1 N-HCl sme doplnili na objem 200 ml destilovanou vodou upravenou HCl. Z destilátu sme odpipetovali 50,0 ml a pridali sme 3,00 ml činidla. Výsledky zistené pri jednotlivých koncentráciách sa zhodujú s pridanými množstvami, pričom interval spoľahlivosti je $\pm 6,2\%$ s pravdepodobnosťou omylu 0,05.

Diskusia

Roztoky metyltymolovej modrej v kyslom prostredí v rozsahu pH 0—6,5 sú žlté zafarbené. V tejto oblasti pH reaguje metyltymolová modrá s mnohými kationmi, ktorých komplexy sú intenzívne zafarbené. Komplex metyltymolovej modrej s tóriom je fluoridmi rozrušovaný, pričom sa uvoľňuje metyltymolová modrá.

Príprave činidla treba venovať náležitú pozornosť. Roztok metyltymolovej modrej a dusičnanu toričitého sa má zmiešať tak, aby nebol nadbytok dusičnanu toričitého. Preto je výhodné zistený pomer 2,35 ml $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ a 2,65 ml metyltymolovej modrej zaokrúhliť tak, aby po rozmiešaní bol malý nadbytok metyltymolovej modrej, napríklad 2,30 ml $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ a 2,70 ml metyltymolovej modrej. Jej malý nadbytok neruší pri kolorimetrii, lebo žlté zafarbenie má maximum svetelnej absorpcie pri 430 m μ . Roztoky s malým nadbytkom dusičnanu toričitého nedávajú farebné zmeny pri malých obsahoch fluoridového iónu, lebo tento reaguje s dusičnanom toričitým. Prídavok 3,00 ml činidla sa musí vykonať presne. Toto množstvo činidla pridávaného do 50 ml vzorky sme zvolili s ohľadom na intenzitu zafarbenia roztoku pri použití 1 cm kvety a pri rozsahu stanovenia fluoridov 0—100 μg F. Pri použití iného rozsahu koncentrácie fluoridov alebo pri iných postupoch je možné upraviť množstvo pridávaného činidla. 2,4-Dinitrofenol používaný ako indikátor na nastavenie pH roztokov neruší pri stanovení, lebo titrácia s 0,1 N-HCl sa robí do jeho odfarbenia.

Štandardné roztoky fluoridu sodného nie je potrebné destilovať na objem 250 ml, pretože už v prvých 100—150 ml destilátu predestiluje prakticky všetok fluoridový ión. Pri destilácii vzoriek prašného spadu, ovzdušia, pôdy a pod. je potrebné vzhľadom na prítomnosť rozličných sprievodných látok destilovať na taký objem, ktorý zaručí kvantitatívne predestilovanie prítomných fluoridov. Bežne to býva objem 250 ml, len v niektorých prípadoch vyšší.

Metyltymolová modrá je vhodná aj ako indikátor pri titrácii fluoridov dusičnanom toričitým pri pH 2—2,5. pH nastavíme titráciou vzorky kyselinou solnou na 2,4-dinitrofenol do odfarbenia a ešte prídavkom určitého nadbytku. Predbežne sme vyskúšali postup [2], používaný pri titrácii dusičnanom toričitým na alizarínovú červeň S. Nadbytok kyseliny solnej sme však pridali v roztoku metyltymolovej modrej. Farebný prechod pri titrácii je zo žltá do modra. Z dosiahnutých výsledkov možno vyvodzovať, že metyltymolovú modrú bude možné využiť aj pri titračnom stanovení fluoridov.

Súhrn

Vypracovali sme kolorimetrickú metódu na stanovenie malých množstiev fluoridov pomocou komplexnej zlúčeniny metyltymolovej modrej s tóriom. Uvedený spôsob možno použiť na analýzu vzoriek, pri ktorých sa rušivé zlúčeniny odstránili destiláciou vzorky z prostredia kyseliny sírovej vodnou parou. Teplotu destilácie 137—142 °C udržujeme varom symetrického tetrachlóretánu.

Maximum svetelnej absorpcie modro sfarbených roztokov je pri 580 $m\mu$. Priamková závislosť intenzity zafarbenia od obsahu fluoridov je pri použití 1,00 cm kyvety do 70 μg F v objeme 50,0 ml. Činidlo pripravíme zmiešaním roztoku metyltymolovej modrej s dusičnanom toričitým v pomere, ktorý vopred určíme. Nový indikátor možno použiť aj pri mikrotitrácii fluoridov dusičnanom toričitým pri pH 2,0—2,5. Farebný prechod je zo žltá do modrá.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРИДОВ

Э. Глухань, Я. Майер

Институт гигиены, Братислава

Мы разработали колориметрический метод определения малых количеств фторидов с помощью комплексного соединения метилтимолового синего с торием. Приведенный способ позволяет применять для анализа образцы, у которых мешающие соединения устраняются перегонкой образца из среды серной кислоты водяным паром. Температура перегонки 137—142°C поддерживается кипением симметрического тетрахлорэтана.

Максимум поглощения света сине окрашенных растворов при 580 $m\mu$. Прямолинейная зависимость интенсивности окрашивания от содержания фторидов при применении 1,00 см кюветы до 70 μg F в объеме 50,0 мл. Реактив готовится смешением раствора метилтимолового синего с нитратом тория в пропорции, определенной заранее. Новый индикатор можно применить также при микротитровании фторидов нитратом тория при pH 2,0—2,5. Переход окраски из желтого в синий цвет.

KOLORIMETRISCHE BESTIMMUNG VON FLUORIDEN

E. Hlucháň, J. Mayer

Institut für Hygiene, Bratislava

Eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung geringer Fluoridmengen mittels einer Komplexverbindung von Methylthymolblau mit Thorium wurde ausgearbeitet. Das beschriebene Verfahren ermöglicht die Analyse von Proben, bei denen störende Verbindungen durch Wasserdampfdestillation aus H_2SO_4 -Lösungen abgetrennt wurden. Die Destillationstemperatur wurde mit Hilfe des siedenden symmetrischen Tetrachloräthans auf 137 — 142 °C gehalten.

Das Absorptionsmaximum der blau gefärbten Lösungen liegt bei 580 $m\mu$. Die lineare Abhängigkeit der Farbtintensität von dem Fluoridgehalt besteht bei der Anwendung einer 1,00 cm Küvette bis zu 70 μg F in 50,0 ml. Die Herstellung des Reagens erfolgt durch Vermischen einer Methylthymolblaulösung mit Thoriumnitrat in einem Verhältnis, das vorher festgelegt wurde. Der neue Indikator lässt sich auch bei der Mikrotitration von Fluoriden mit Thoriumnitrat bei pH 2,0 — 2,5 verwenden. Der Farbumschlag vollzieht sich von Gelb nach Blau.

LITERATÚRA

1. Willard H. H., Winter O. B., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **5**, 7 (1933).
2. Teisinger J., Pulkrábek J. a spolupracovníci, *Příručka vyšetřovacích metod v hygieně práce*. Státní zdravotnické nakladatelství, Praha 1955.
3. Szokolay A., Rippel A., *Čs. hygiena* **4**, 410 (1959).
4. Milton R. F., Liddel H. F., Chivers J. E., *Analyst* **72**, 43 (1947).
5. Bellack E., Schouboe P. J., *Anal. Chem.* **30**, 2032 (1958).
6. Körbl J., *Chem. listy* **51**, 1304 (1957).
7. Huckabay W. B., Welch E. T., Metler A. V., *Analyst* **73**, 170 (1948).
8. Scheer A., *Hidrologiai Közlöny* **36**, 138 (1956).
9. Land B. G., Sieverding O. C., Borman E. K., *Am. J. Public Health* **46**, 860 (1956).
10. Mayer J., Hlucháň E., *Chem. zvesti* **12**, 143 (1958).
11. Panin K. P., *Gigiena i sanitarija* **24**, 9, 70 (1959).
12. Kutejnikov A. F., Brodskaja V. M., Lanskoj G. A., *Ž. anal. chim.* **17**, 87 (1962).
13. Körbl J., Přibil R., *Chem. listy* **51**, 1061 (1957).
14. Körbl J., Kakač B., *Chem. listy* **51**, 1680 (1957).

Do redakcie došlo 19. 7. 1962

V revidovanej podobe 22. 4. 1963

Adresa autorov:

Inž. Eugen Hlucháň, inž. Ján Mayer, Ústav hygieny, Bratislava, ulica Československej armády 40.