

K PROBLÉMU STANOVENIA FLUORIDOV V PITNÝCH VODÁCH

J. MAYER, E. HLUCHÁŇ

Ústav hygieny v Bratislave

Riešenie otázky prívodu fluoridov do organizmu pitnou vodou, ktorá je bezpochyby významná z hľadiska humánnej i veterinárnej medicíny, súvisí predovšetkým s metodologickým problémom príslušných chemických analýz. Za optimálnu hranicu fluoridov v pitnej vode sa považuje veľmi úzke rozmedzie od 0,8—1,3 mg/l. Vody s obsahom fluoridov nad 1,5 mg/l sú už na pitie nevhodné, avšak vo vodách pre napájanie domácich zvierat sú prípustné oveľa vyššie koncentrácie, a to až 16 mg/l [1]. V niektorých veľkých vodárňach od r. 1945 množstvo fluoridov regulujú prídavkom fluoridu sodného [2], ak je obsah fluoridov nedostatočný.

V našich oblastiach sa nestretávame s výskytom vysokých koncentrácií fluoridov v pitných vodách. V bežných spodných vodách býva ich obsah niekoľko málo desiatín mg/l, iba v niektorých minerálnych vodách je aj vyšší (napr. karlovarské minerálne vody majú nad 2 mg/l fluoridov). Výskyt takých malých množstiev fluoridov sa vysvetľuje prítomnosťou vápenatých iónov, ktoré s fluoridmi tvoria veľmi málo rozpustný fluorid vápenatý (jeho súčin rozpustnosti je $16,3 \cdot 10^{-3}$ g/l). V niektorých prírodných vodách nachádzame vyšší obsah fluoridov, ako je rozpustnosť fluoridu vápenatého. V takých prípadoch predpokladáme ovplyvnenie rozpustnosti fluoridu vápenatého niektorými soľami (najmä NaHCO_3) [3]. Táto domnienka je potvrdená skutočnosťou, že obsah fluoridov býva obyčajne väčší vo vodách s vyššou alkalitou.

Pre stanovenie malých množstiev fluoridov nemôže prísť do úvahy vážková metóda. Pre mikroanalytické účely sú vhodnejšie kolorimetrické a titračné metódy. Avšak fluoridy nepatria medzi ióny, ktoré možno farebne ľahko pozorovať, keďže doteraz nepoznáme indikátor, s ktorým by tvorili farebné zlúčeniny. Preto sa využíva ich schopnosť rozkladať niektoré farebné komplexy kovov s organickými farbivami na bezfarebné zlúčeniny, resp. schopnosť zabráňovať ich vzniku v dôsledku väčšej afinity uvažovaného katiónu (napr. tória, hliníka, železa a pod.) k fluoridom ako k organickému farbivu. Takáto analytická metóda je dostatočne citlivá, aby dovolila stanoviť väčšie množstvo fluoridov než 0,1 mg/l. Tieto metódy sú však nepriaznivo ovplyvnené prítomnosťou rozličných aniónov a katiónov. Za účelom eliminácie rušivých látok používa sa destilácia z prostredia kyseliny sírovej za prítomnosti kyslíčnika kremičitého. Za vyšších teplôt destiluje vzniknutý fluorid kremičitý kvantitatívne do predlohy, v ktorej sa potom stanovuje. Pri tejto destilácii treba presne dodržiavať teplotu, a to 135 °C [4]. Pri vyšších teplotách predestilujú aj rušivé kyslíčniky síry, kým pri nižších teplotách nie je predestilovanie fluoridu kremičitého kvantitatívne. Destilácia je zdĺhavá a malé odchýlky

v teplotách ovplyvňujú presnosť výsledkov. Ak banku s fluoridmi umiestime vnútri inej varnej banky s refluxným chladičom a túto vonkajšiu banku naplníme kvapalinou s bodom varu asi 145 °C (tetrachlóretán), destilácia je podstatne zjednodušená [5]. Avšak i táto destilácia predstavuje veľké časové zaťaženie. Poznáme ešte iné spôsoby eliminovania rušivých vplyvov, ako je napr. matematická metóda, pri ktorej musíme poznať intenzitu rušivého vplyvu rozličných zlúčenín a na základe predchádzajúceho rozboru odpočítame alebo pripočítame (prípadne pomocou nomogramu) príslušnú korekčnú hodnotu k zistenému množstvu fluoridov [6]. Táto metóda je použiteľná len do určitého rozmedzia.

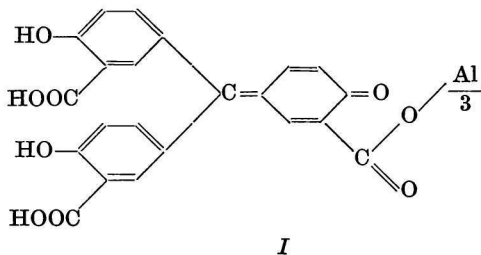
Pri druhom spôsobe pridáme známy obsah rušivých látok vo vzorke do porovnávacieho štandardu a porovnáme vzorku vody s takto pripraveným štandardom [7]. Tento spôsob sa používa pri rozboroch známeho typu vody (napr. vo vodárni).

Ďalší spôsob sa snaží odstrániť rušivé látky vymieňačmi iónov alebo tieto vyzrážať vo forme nerozpustných zlúčenín. Pre sériovú analýzu znamená však každý z týchto postupov predĺženie pracovnej doby nevyhnutnej na analýzu. Najviac ju však predlžuje destilácia. Preto sme si preverili rušivý účinok rozličných zlúčenín pri troch metódach priamej analýzy vzoriek vody na obsah fluoridov (bez predchádzajúcej destilácie).

Experimentálna časť

Pri metódach priamej analýzy vôd pozorovali sme za prítomnosti určitých rušivých látok chybné výsledky. Postupovali sme takto: K sériám roztokov so známym obsahom fluoridov sme pridávali rušivé látky o rôznych koncentráciách, vykonali sme stanovenie ako pri štandardných fluoridových roztokoch a porovnávali sme výsledky s fluoridovými štandardmi bez rušivých látok. Jedna skupina s rušivými látkami dáva pozitívnu chybu, t. j. vyššie výsledky fluoridov, ktoré nezodpovedajú skutočnosti. Druhá skupina zapríčiňuje negatívnu chybu, dáva teda oproti skutočnosti nižšie výsledky, niekedy až pod nulovú hodnotu štandardnej krivky.

Prvá metóda, ktorú sme preskúšali, založená je na odfarbení aluminón-hliníkového komplexu:

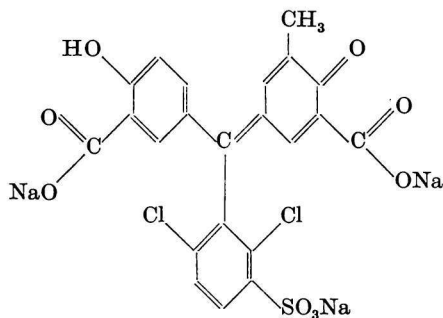


Aluminón-hliníkovú zlúčeninu možno považovať za chelátový vnútorný komplex, ktorý sa nachádza v koloidnom stave [8]. Podľa iného názoru ide o adsorpciu aluminónu

na koloidnom hydroxyde hlinítom za výraznej zmeny sfarbenia [9]. Pre stanovenie fluoridov je však najdôležitejšie, že intenzita zafarbenia závisí od množstva prítomných fluoridov, ak je prídavok aluminónu a hliníka konštantný. Rušivý vplyv prípadne prítomného železa sa eliminuje prídavkom kyseliny askorbovej redukujúcej ióny železité na železnaté, ktoré reakciu už nerušia.

Pracovali sme podľa modifikácie A. Scheera [10], pričom sme postupovali takto: V 50 ml vody sme hodnotu pH upravili na 3,9 prídavkom 4 ml tlmivého roztoku, ktorý obsahoval chlorid sodný a roztok hlinitej soli. Po premiešaní sme pridali „na špicu noža“ kyselinu askorbovú a 2,5 ml roztoku aluminónu, načo sme po 30 minútach kolorimetrolali vzniknuté zafarbenie. Používali sme fotoelektrický absorpciometer značky Hilger s filtra-
mi H 503 a „Spectrum blue-green 603“ a 4,0 cm kyvetky.

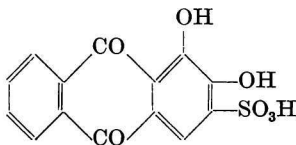
Druhá nami overená metóda Langova [11] vychádza z nedostatkov zirkón-alizarínovej metódy, doteraz najviac používanej v SSSR a USA. Pracovný postup tejto novej metódy nazvanej „connecticut“ je takýto: K 50 ml vzorky vody pridáme 5 ml tlmivého roztoku dusičnanu toričitého, čím upravíme pH na 2,8, a po premiešaní pridáme 5 ml roztoku chrómaurolu S:



II

Za účelom vyvolania zafarbenia necháme pomiešané vzorky 10 minút stáť, načo ich kolorimetrujeme za použitia filtrov H 503 a „Spectrum yellow-green 605“ v 4,0 cm kyvetke.

Tretia metóda, ktorú sme preskúšali, vo vodárenskej praxi sa veľmi dávno používa. Je to titračná metóda s použitím alizarínovej červene S ako indikátora a roztoku dusičnanu toričitého ako titračného činidla. Pracovný postup je tento: V odpipetovaných 50 ml vzorky vody upravíme najprv pH na indikátor 2,4-dinitrofenol tým, že vzorku vytitrujeme 0,1 N-HCl do odfarbenia a pridáme ešte 1,5 ml nadbytku. Potom pridáme 10,0 ml 2 N-NaCl a 1,0 ml roztoku alizarínovej červene S:



III

Titrujeme dusičnanom toričitým do farebného prechodu zo žltozelena (s maximálnou priepustnosťou pri 430 $m\mu$) do oranžova (s maximálnou priepustnosťou pri 500 $m\mu$). Podstatou tejto metódy je tvorba bezfarebného komplexného aniónu fluorotoričitano-

vého, ktorý vzniká s pridaným dusičnanom toričitým. Prítomný indikátor alizarín má pri danom pH, t. j. 2,7 odpovedajúce žltozelenkasté sfarbenie. Nadbytočná kvapka dusičnanu toričitého, ktorá nie je spotrebovaná fluoridmi alebo rušivými látkami (napr. síranmi), tvorí oranžovo sfarbený chelátový komplex a indikuje tak konečný bod titrácie.

Množstvo prítomných fluoridov zistíme buď znásobením spotreby dusičnanu toričitého faktorom zisteným zo štandardného roztoku fluoridov, alebo z titračnej krivky. Titračná krivka pri obsahu fluoridov nad 2,5 mg/l je už sploštená, preto je výhodné pri týchto, ako aj vyšších koncentráciách riediť vzorku vody destilovanou vodou.

Porovnanie rušivých účinkov niektorých katiónov a aniónov pri týchto troch metódach je uvedené v tab. 1.

Diskusia

Z tab. 1 vyplývajú rôzne citlivosti jednotlivých metód voči rozličným rušivým látkam. Pri Scheerovej aluminón-hliníkovej metóde sme zistili podstatné ovplyvnenie výsledkov prítomnosťou síranov od 100 mg/l, kremičitanov od 5 mg/l a ovplyvnenie iónmi vápenatými a horečnatými, avšak len pri tvrdých vodách. Výsledky nie sú ovplyvnené prítomnosťou jodidov, bromidov, fosforečnanov až do 5 mg/l, arzenitanov a boritanov do 1 mg/l. Pochopiteľne rušia už stopy hliníka. Významný, avšak ťažko odstrániteľný je rušivý vplyv kremičitanov už v pomerne nízkych a v praxi bežných koncentráciách. Výhodou tejto metódy je veľká citlivosť, ktorá dovoľuje stanovenie fluoridov už od 0,05 mg/l bez predchádzajúcej koncentrácie.

K Langovej „connecticut“ metóde poznamenávame: Pri nízkych, ale u nás obvyklých koncentráciách, t. j. do 0,5 mg/l fluoridov sú rozdiely v extinkciách príliš malé, aby bolo možné spoľahlivé kolorimetrické stanovenie. V rozmedzí 0,5—2,0 mg/l riadi sa úbytok zafarbenia Lambert—Beerovým zákonom. Pri tejto metóde pracujeme s nadbytkom toričitého iónu, ktorý reaguje s niektorými rušivými látkami, predovšetkým so síranmi, a tým sa predstiera prítomnosť fluoridov. Pri našich pokusoch prítomnosť len 50 mg/l síranov predstierala obsah až 0,92 mg/l fluoridov, keď v skutočnosti hodnota fluoridov vo vzorke bola nulová. Ďalej je táto metóda silne ovplyvnená prítomnosťou železitých iónov, čo však by sa dalo eliminovať prídavkom kyseliny askorbovej. Z aniónov rušia ďalej len boritany o vyšších koncentráciách (nad 1,0 mg/l B_2O_3), čo sa vyskytuje iba v niektorých minerálnych vodách. Metóda nie je ovplyvnená bežnými koncentraciami kremičitanov, dusičnanov, chloridov, fosforečnanov, dusitanov, jodidov a bromidov, ba ani prítomnosťou iónov vápenatých, horečnatých a hlinitých.

Tretia preskúšaná metóda (titračná) má nepopierateľnú výhodu nenáročného laboratórneho vybavenia. Vystačíme s niekoľkými pipetami a Erlenmeyerovými bankami alebo kadičkami, ktoré však musia byť z bezfarebného skla. Chemik, zapracovaný na túto metódu, presne vystihne farebný prechod indikátora. Ako sa dá z reakčného mechanizmu stanovenia očakávať, táto

Tabuľka 1

Pridané množstvo F ⁻ v mg/l	Prítomné rušivé látky v mg/l	Zistené množstvo fluoridov v mg/l		
		podľa extinkč. krivky pri po- užití aluminó- nu	podľa extinkč. krivky pri po- užití chróm- azurolu S	podľa titrač. krivky pri po- užití alizarínu S
0,00	50 mg/l SO ₄ ²⁻	0,00	0,92	0,07
0,05	"	0,04	0,95	0,13
0,10	"	0,09	1,01	0,17
0,50	"	0,48	1,56	0,61
1,00	"	0,98	2,01	1,20
1,50	"	1,47	2,54	1,70
2,00	"	1,95	3,05	2,25
0,00	100 mg/l SO ₄ ²⁻	0,00	1,25	0,22
0,05	"	0,03	1,28	0,29
0,10	"	0,07	1,35	0,35
0,50	"	0,37	1,79	0,75
1,00	"	0,95	2,36	1,45
1,50	"	1,18	2,89	1,90
2,00	"	1,52	3,30	2,26
0,00	500 mg/l SO ₄ ²⁻	0,00	1,74	0,80
0,05	"	0,00	1,75	0,86
0,10	"	0,00	1,80	0,92
0,50	"	0,27	2,35	1,45
1,00	"	0,56	2,91	1,70
1,50	"	0,90	3,27	2,55
2,00	"	1,10	3,60	3,40
0,00	1000 mg/l SO ₄ ²⁻	0,00	2,00	1,90
0,05	"	0,00	2,06	1,97
0,10	"	0,00	2,11	2,05
0,50	"	0,21	2,60	2,46
1,00	"	0,49	3,10	2,78
1,50	"	0,86	3,45	3,21
2,00	"	1,02	3,90	3,73
0,00	5 mg/l SiO ₂	0,00	0,00	0,00
0,05	"	0,00	0,04	0,05
0,10	"	0,00	0,09	0,09
0,50	"	0,25	0,47	0,48
1,00	"	0,46	0,97	1,03
1,50	"	0,78	1,49	1,54
2,00	"	1,35	1,96	2,00
0,00	10 mg/l SiO ₂	0,00	0,00	0,00
0,05	"	0,00	0,03	0,04
0,10	"	0,00	0,09	0,11
0,50	"	0,21	0,46	0,51
1,00	"	0,39	0,96	1,03
1,50	"	0,65	1,49	1,50
2,00	"	1,20	1,92	2,01

Pokračovanie tab. 1

Pridané množstvo F ⁻ v mg/l	Prítomné rušivé látky v mg/l	Zistené množstvo fluoridov v mg/l		
		podľa extinkč. krivky pri po- užití aluminó- nu	podľa extinkč. krivky pri po- užití chróm- azurolu S	podľa titrač. krivky pri po- užití alizarínu S
0,00	50 mg/l SiO ₂	0,00	0,00	0,00
0,05	"	0,00	0,00	0,04
0,10	"	0,00	0,00	0,10
0,50	"	0,13	0,22	0,49
1,00	"	0,27	0,67	0,98
1,50	"	0,60	1,10	1,53
2,00	"	1,09	1,89	1,96
0,00	100 mg/l SiO ₂	0,00	0,00	0,00
0,05	"	0,00	0,00	0,05
0,10	"	0,00	0,00	0,07
0,50	"	0,09	0,00	0,51
1,00	"	0,21	0,45	0,95
1,50	"	0,53	1,00	1,45
2,00	"	1,00	1,77	1,97
0,00	1000 mg/l NO ₃ ⁻	0,00	0,00	0,00
0,05	"	0,06	0,09	0,04
0,10	"	0,12	0,13	0,09
0,50	"	0,51	0,56	0,47
1,00	"	1,02	1,05	0,97
1,50	"	1,52	1,57	1,48
2,00	"	2,03	2,10	1,95
0,00	5 mg/l NO ₂ ⁻	0,00	0,00	0,00
0,05	"	0,00	0,06	0,04
0,10	"	0,02	0,10	0,09
0,50	"	0,23	0,51	0,50
1,00	"	0,51	1,07	1,05
1,50	"	0,84	1,54	1,43
2,00	"	1,15	2,03	2,00
0,00	1000 mg/l Cl ⁻	0,00	0,00	0,00
0,05	"	0,00	0,05	0,05
0,10	"	0,07	0,12	0,10
0,50	"	0,41	0,53	0,47
1,00	"	0,88	1,05	1,04
1,50	"	1,42	1,54	1,50
2,00	"	1,90	1,97	1,96
0,00	1 mg/l Br ⁻	0,00	0,00	0,01
0,05	"	0,04	0,05	0,05
0,10	"	0,07	0,11	0,11
0,50	"	0,43	0,50	0,51
1,00	"	1,00	1,00	1,03
1,50	"	1,45	1,52	1,50
2,00	"	2,00	2,01	1,97

Pokračovanie tab. 1

Pridané množstvo F ⁻ v mg/l	Prítomné rušivé látky v mg/l	Zistené množstvo fluoridov v mg/l		
		podľa extinkč. krivky pri po- užití aluminó- nu	podľa extinkč. krivky pri po- užití chróm- azurolu S	podľa titrač. krivky pri po- užití alizarínu S
0,00	5 mg/l Br ⁻	0,00	0,17	0,00
0,05	"	0,05	0,22	0,06
0,10	"	0,09	0,28	0,10
0,50	"	0,46	0,60	0,49
1,00	"	1,00	1,12	1,00
1,50	"	1,51	1,62	1,53
2,00	"	1,99	2,10	1,97
0,00	1 mg/l J ⁻	0,00	0,05	0,00
0,05	"	0,04	0,08	0,05
0,10	"	0,10	0,13	0,10
0,50	"	0,50	0,60	0,50
1,00	"	1,01	1,07	1,08
1,50	"	1,50	1,53	1,53
2,00	"	2,00	2,08	1,95
0,00	5 mg/l J ⁻	0,00	0,05	0,00
0,05	"	0,06	0,11	0,05
0,10	"	0,12	0,22	0,10
0,50	"	0,50	0,56	0,50
1,00	"	1,04	1,13	1,02
1,50	"	1,55	1,55	1,49
2,00	"	2,04	2,06	2,00
0,00	1 mg/l B ₂ O ₃	0,00	1,06	0,50
0,05	"	0,02	1,26	0,55
0,10	"	0,07	1,29	0,60
0,50	"	0,34	1,63	0,79
1,00	"	0,82	2,11	1,38
1,50	"	1,38	5,70	2,00
2,00	"	1,80	8,30	2,80
0,00	1 mg/l PO ₄ ³⁻	0,00	0,05	0,00
0,05	"	0,05	0,12	0,04
0,10	"	0,10	0,25	0,12
0,50	"	0,52	0,54	0,50
1,00	"	1,00	1,07	1,03
1,50	"	1,54	1,57	1,57
2,00	"	2,05	2,03	1,98
0,00	0,1 mg/l HPO ₄ ²⁻	0,00	0,56	0,00
0,05	"	0,03	0,57	0,06
0,10	"	0,05	0,65	0,09
0,50	"	0,23	0,84	0,52
1,00	"	0,45	1,17	1,05
1,50	"	0,80	1,75	1,47
2,00	"	1,00	2,13	1,97

Pokračovanie tab. 1

Pridané množstvo F ⁻ v mg/l	Prítomné rušivé látky v mg/l	Zistené množstvo fluoridov v mg/l		
		podľa extinkč. krivky pri po- užití aluminó- nu	podľa extinkč. krivky pri po- užití chróm- azurolu S	podľa titrač. krivky pri po- užití alizarínu S
0,00	1 mg/l HPO ₄ ²⁻	0,00	0,65	0,00
0,05	"	0,01	0,67	0,09
0,10	"	0,05	0,75	0,12
0,50	"	0,18	1,00	0,54
1,00	"	0,40	1,42	1,09
1,50	"	0,69	1,87	1,60
2,00	"	0,90	2,17	2,00
0,00	0,1 mg/l H ₂ PO ₄ ⁻	0,00	0,32	0,00
0,05	"	0,00	0,45	0,07
0,10	"	0,03	0,83	0,11
0,50	"	0,17	0,88	0,54
1,00	"	0,43	1,22	0,93
1,50	"	0,67	1,72	1,60
2,00	"	0,90	2,25	2,05
0,00	1 mg/l H ₂ PO ₄ ⁻	0,00	0,45	0,02
0,05	"	0,00	0,52	0,09
0,10	"	0,00	0,80	0,14
0,50	"	0,06	0,88	0,47
1,00	"	0,20	1,25	1,06
1,50	"	0,50	1,82	1,48
2,00	"	0,72	2,31	2,10
0,00	1000 mg/l Ca ²⁺	0,00	0,00	0,00
0,05	"	0,00	0,07	0,05
0,10	"	0,00	0,08	0,10
0,50	"	0,05	0,55	0,46
1,00	"	0,18	1,09	0,99
1,50	"	0,41	1,50	1,45
2,00	"	0,50	1,92	1,95
0,00	1000 mg/l Mg ²⁺	z á k a l	0,40	0,00
0,05	"		0,53	0,05
0,10	"		0,58	0,12
0,50	"		0,98	0,55
1,00	"		1,50	1,02
1,50	"		1,90	1,57
2,00	"		2,30	1,92
0,00	0,1 mg/l Al ³⁺	0,00	0,00	0,00
0,05	"	0,00	0,02	0,03
0,10	"	0,00	0,07	0,07
0,50	"	0,23	0,45	0,44
1,00	"	0,60	1,00	0,91
1,50	"	1,10	1,48	1,40
2,00	"	1,22	1,96	1,89

Pokračovanie tab. 1

Pridané množstvo F ⁻ v mg/l	Prítomné rušivé látky v mg/l	Zistené množstvo fluoridov v mg/l		
		podľa extinkč. krivky pri po- užití aluminó- nu	podľa extinkč. krivky pri po- užití chróm- azuroľu S	podľa titrač. krivky pri po- užití alizarínu S
0,00	0,5 mg/l Al ³⁺	0,00	0,00	0,00
0,05	„	0,00	0,00	0,00
0,10	„	0,00	0,05	0,00
0,50	„	0,04	0,41	0,23
1,00	„	0,35	0,86	0,65
1,50	„	0,68	1,30	0,98
2,00	„	1,06	1,71	1,36
0,00	1 mg/l Fe ³⁺	0,00	0,00	0,00
0,05	„	0,05	0,20	0,06
0,10	„	0,09	0,20	0,12
0,50	„	0,50	0,37	0,56
1,00	„	0,97	0,50	0,99
1,50	„	1,49	0,60	1,53
2,00	„	1,97	0,81	1,99
0,00	1 mg/l AsO ₃ ³⁻	0,00	0,37	0,00
0,05	„	0,05	0,39	0,05
0,10	„	0,09	0,46	0,10
0,50	„	0,50	0,77	0,50
1,00	„	0,96	1,21	0,99
1,50	„	1,47	1,71	1,50
2,00	„	2,00	2,28	1,97

Zistené množstvá fluoridov v mg/l sú priemernými hodnotami dvoch meraní.

metóda je ovplyvnená predovšetkým síranmi [12]. Koncentrácia 50 mg/l síranov predstiera prítomnosť 0,07 mg/l fluoridov a 100 mg/l síranov už 0,22 mg/l fluoridov. Kremičitany do 50 mg/l, dusičnany, chloridy do 1000 mg/l, dusitany, jodidy, bromidy do 5 mg/l a fosforečnany do 1 mg/l neovplyvňujú výsledok. Prítomnosť väčšieho množstva fosforečnanov zapríčiňuje nepravdivosť vo výsledkoch: chyby sú raz pozitívne, raz negatívne [6]. Povaha a intenzita rušivého vplyvu závisí od druhu prítomných fosforečnanov (metafosforečnany majú menší vplyv než ortofosforečnany). V bežných pitných vodách obsah fosforečnanov nedosahuje zďaleka hodnotu 1 mg/l. Vo výnimočných prípadoch vyššieho výskytu treba použiť destilačnú metódu. Podobne ióny vápenaté, horečnaté a železité neovplyvňujú presnosť metódy až do vysokých koncentrácií. Hliník už v koncentrácii nad 0,1 mg/l zapríčiňuje negatívnu chybu. Malú citlivosť uvedenej metódy voči ostatným rušivým látkam možno vysvetliť aj vysokou koncentráciou pridaného chloridu sodného. Tento obsah

chloridu sodného spôsobuje však „solnú chybu“, ktorá sa prejavuje určitou hodnotou slepého pokusu.

Zdá sa teda, že z látok, ktoré sú v bežných pitných vodách prítomné v obvyklých koncentráciách, rušia pri tejto metóde iba sírany. Zaoberali sme sa preto ich odstránením. Keďže fluorid bárnatý je pomerne slabo rozpustný, obávali sme sa, že sa vyzráža spolu so síranmi, ak použijeme chlorid bárnatý ako zrážadlo. Preto sme používali benzidín, ktorý však stanovenie fluoridov pri ďalšom postupe silne ruší. V ďalších pokusoch sme si overili posun súčinnu rozpustnosti fluoridu bárnateho znížením hodnoty pH. Zistili sme, že pri hodnotách pH, pri ktorých sa uskutočňuje sama titrácia fluo-
 ridov, nevyzráža sa už fluorid bárnatý. Preto sme vypracovali tento postup: K odpipetovaným 50 ml vzorky vody pridáme 10 ml 2 N-NaCl, 3 kvapky nasýteného roztoku 2,4-dinitrofenolu a titrujeme 0,1 N-HCl do odfarbenia. Potom pridáme ešte 1,5 ml nadbytok HCl. Takto upravenú vzorku zahrejeme do varu, prilejeme 1 ml roztoku chloridu bárnateho a kvapalinu udržujeme pri vare niekoľko sekúnd, načo ju prefiltrujeme. Do vychladnutého filtrátu pridáme indikátor alizarínovú červen S a titrujeme dusičnanom toričitým do farebného prechodu. Touto úpravou odstraňujeme rušivý vplyv síranov a dostaneme odpovedajúce hodnoty fluoridov.

Činidlá použité pri Scheerovej aluminónovej metóde

1. *roztok hlinitej soli*: 8,7955 g $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ rozpustíme a doplníme destilovanou vodou do 1 litra;
2. *roztok hlinitej soli v kyseline solnej*: 40 ml roztoku 1 doplníme 3 N-HCl do 1 litra;
3. *3 N octan amónny*: 231,2 g octanu amónneho rozpustíme a doplníme destilovanou vodou do 1 litra;
4. *roztok octanu amónneho a chloridu sodného*: 16,5 g NaCl rozpustíme v 3 N octane amónnom a doplníme ním do 1 litra;
5. *tlmivý roztok s obsahom hliníka*: roztoky 2 a 4 zmiešame v pomere 1 : 3;
6. *tuhá kyselina askorbová p. a.*;
7. *0,1 % vodný roztok aluminónu*;
8. *fluoridový roztok*: 0,1105 g NaF rozpustíme a doplníme destilovanou vodou do 1 litra. Tento roztok pred použitím zriedime 10 násobne. 1 ml zriedeného roztoku obsahuje 0,005 mg fluoridu.

Činidlá použité pri Langovej „connecticut“ metóde

1. *tlmivý roztok*: 22,7 g kyseliny monochlóroctovej a 4,8 g NaOH rozpustíme v destilovanej vode a doplníme na objem 1 litra;
2. *roztok dusičnanu toričitého*: 3,500 g $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ rozpustíme v destilovanej vode a doplníme na 500 ml;
3. *tlmivý roztok dusičnanu toričitého*: do 4,75 dielu tlmivého roztoku (1) pridáme 0,25 dielu roztoku dusičnanu toričitého (2);
4. *indikátor chrómazurol S*: 0,125 g chrómazurolu S (Geigy) rozpustíme v destilovanej vode a zriedime na objem 500 ml;
5. *fluoridový roztok*: ako pri predchádzajúcej metóde.

Činidlá použité pri titračnej metóde

1. *2 N-NaCl*: 116 g NaCl rozpustíme a doplníme destilovanou vodou do 1 litra;
2. *0,1 N-HCl*: 10 ml koncentrovanej HCl p. a. doplníme destilovanou vodou do 1 litra;
3. *indikátor 2,4-dinitrofenol*: nasýtený vodný roztok;
4. *chlorid bárnatý*: 1,5 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ rozpustíme asi v 50 ml destilovanej vody, pridáme 2 kvapky dinitrofenolového indikátora, titrujeme 0,1 N-HCl do odfarbenia, pridáme ešte 3,0 ml nadbytku kyseliny a doplníme destilovanou vodou do 100 ml;
5. *indikátor alizarínová červeň S*: 0,02 g alizarínovej červene rozpustíme a doplníme destilovanou vodou na 100 ml;
6. *titračný roztok dusičnanu toričitého*: 0,5523 g $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ rozpustíme v destilovanej vode, pridáme 7,2 ml 1 N-HCl a doplníme destilovanou vodou do 1 litra.

Súhrn

V práci sa porovnávajú tri priame metódy stanovenia fluoridov v pitných vodách, a to metóda aluminónová, chrómazurolová a metóda titračná. Pre-skúmal sa rušivý vplyv iónov SO_4^{2-} , Cl^- , J^- , Br^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} a Fe^{3+} v rôznych koncentráciách. Ako najvhodnejší spôsob sa javí priama titrácia dusičnanom toričitým na indikátor alizarínová červeň S po určitej modifikácii, ktorá sleduje odstránenie rušivých síranov vyzrážaním vo forme síranu bárnatého.

К ПРОБЛЕМЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРИДОВ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ

Я. МАЙЕР, Э. ГЛУХАНЬ

Институт гигиены в Bratislave

Выводы

В работе сопоставлены три прямых метода определения фторидов в питьевой воде а именно метод алюминовый, хромазуроловый и титровальный. Исследовано мешающее влияние ионов SO_4^{2-} , Cl^- , J^- , Br^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} в различных концентрациях. Самым подходящим способом является прямое титрование с азотнокислым торием при применении ализаринового красного S как индикатора. По определенно модификации, цель которой состоит в устранении мешающего действия сульфатов, что производится их осаждением в виде сернокислого бария.

Поступило в редакцию 8. 7. 1957 г.

ZUM PROBLEM DER FLUORIDBESTIMMUNG IM TRINKWASSER

J. MAYER, E. HLUCHÁŇ

Institut für Hygiene in Bratislava

Zusammenfassung

In vorliegender Arbeit werden drei direkte Methoden der Fluoridbestimmung im Trinkwasser und zwar zwei kolorimetrische Methoden (unter Anwendung von Aluminon, beziehungsweise Chromazurol) und eine titrimetrische Methode verglichen. Der störende Einfluss der Ionen SO_4^{2-} , Cl^- , J^- , Br^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} ,

Fe^{3+} in verschiedenen Konzentrationen wurde überprüft. Die geeignetste Methode scheint die direkte Titration mit Thoriumnitratlösung zu sein, wobei als Indikator Alizarinrot S verwendet wird. Es wird eine Modifikation des Arbeitsvorganges beschrieben, wobei die störenden Sulfate als Bariumsulfat entfernt werden.

In die Redaktion eingelangt den 8. 7. 1957

LITERATÚRA

1. Walker G. W., East African Agric. J. 20, 220 (1955). — 2. Steffens W., Wasserwirtschaft-Technik, č. 2, 58—61 (1955). — 3. Dietrich E., Kaminer S., Handbuch der Balneologie, medizinischen Klimatologie und Balneographie, Leipzig 1916, 266—267. — 4. Hamáčková J., Effenberger M., Pavlík M., Laboratorní příručka pro analytiku vody, Praha 1956, 28. — 5. Huckabay W. B., Welch E. T., Metler A. V., Analyst 73, 170—171 (1948). — 6. Symon K., Chemie 5, 94—96 (1949). — 7. Dračev S. M., Metody chيميčeskogo i bakteriologičeskogo analiza vody, Moskva 1953, 57—58. — 8. Welcher F. I., Organic analytical reagents II, New York 1948, 94. — 9. Zděnek V., Voda 36, 35—36 (1957). — 10. Scheer A., Hidrologiai Közlöny 36, 138—142 (1956). — 11. Land B. G., Sieverding O. C., Borman E. K., Am. J. Public Health 46, 860—864 (1956). — 12. Trofimov A., Z. Anal. Chem. 432—433 (1952).

Došlo do redakcie 8. 7. 1957