

Jerzy Siepak
Henryk Witkowski

SZYBKA METODA OZNACZANIA JONU FLUORKOWEGO W WODZIE

Związki fluoru występują w przyrodzie dość powszechnie, m. in. w wodach naturalnych, w glebach oraz w głębokich pokładach geologicznych, a także w żywych organizmach i roślinach. Największe stężenia związków fluoru występują w tych wodach, które stykają się z fosforytami i apatytami. W okolicach bogatych w związki fluoru, woda może zawierać znaczne ilości tego jonu, wynoszące nawet ponad $10 \text{ gF}^-/\text{m}^3$ [1]. Fluor w wodach naturalnych może występować w postaci różnych związków, przy czym najczęściej występuje w postaci fluorku wapniowego. Oprócz fluoru pochodzenia naturalnego, jego związki w wodzie mogą pochodzić z zanieczyszczeń terenu, opadów atmosferycznych oraz ze ścieków przemysłowych [2–6].

Fluor wywiera niewątpliwy wpływ na układ kostny człowieka, a szczególnie na uzębienie. Niedobór fluoru w organizmie jest przyczyną próchnicy zębów, natomiast jego nadmiar powoduje fluorozę. Optymalne stężenie fluoru w wodzie wodociągowej określa się na $0,8 \div 1,2 \text{ gF}^-/\text{m}^3$ [7], przy czym nie może ono przekraczać wartości $1,5 \text{ gF}^-/\text{m}^3$.

W przeważającej większości wód naturalnych w Polsce obserwuje się wyraźny deficyt tego mikroelementu, wyrażający się stężeniem $0,5 \text{ gF}^-/\text{m}^3$. Jedynie na bardzo niewielu terenach występują wody o nadmiernej zawartości fluorków, zwłaszcza w rejonach nadmorskich. Stąd też często wodociągi komunalne stosują fluorkowanie wody. Jedynie wtedy, gdy stężenie fluoru znacznie przekracza wartość optymalną, należy stosować usuwanie jego nadmiaru z wody (rejonu niektórych zakładów przemysłowych) [8, 9].

Ze względu na duże znaczenie biogeoenwice fluoru w wodzie, oznaczanie tego składnika powinno być wykonywane zawsze przy wyborze źródła wody do celów wodociągowych. Ponadto stosowanie fluorkowania wody wodociągowej zwróciło uwagę na konieczność stałej kontroli zawartości fluoru w wodzie, ze względu na bezpieczeństwo konsumentów.

Fluor i jego związki odgrywają nie tylko ważną rolę w prawidłowym funkcjonowaniu organizmu człowieka. Fluorki stosuje się ponadto do konserwacji krwi, do impregnacji drewna,

do trawienia szkła i porcelany oraz jako środek dezynfekcyjny i bakteriobójczy. Zakłady przemysłowe stosujące preparaty fluorkowe są potencjalnymi emitarami fluoru do powietrza, wody i gleby. W celu kontroli tych procesów niezbędne są czułe, szybkie i proste metody oznaczania fluorków.

W zasadzie większość stosowanych metod analitycznych oparta jest na powstawaniu barwnych związków kompleksowych. Czułość tych spektrofotometrycznych metod jest znaczna, a limit detekcji osiąga wartość $0,075 \text{ gF}^-/\text{m}^3$. Wszystkie dotychczas stosowane metody oznaczeń fluorków są jednak czasochłonne (przygotowanie i utrwalenie próbek, procedura oznaczenia) [10].

W niniejsze pracy zaproponowano szybką testową metodę oznaczania jonu fluorkowego w wodzie w warunkach polowych. Poniżej przedstawiono sposób wytwarzania wskaźnika testowego czulego na jon fluorkowy oraz sposób jego analitycznego wykorzystania.

Metodyka oznaczania jonu fluorkowego

Preparatyka wskaźnika testowego

Nośnikiem wskaźnika testowego jest folia PCW o grubości $0,5 \div 1,0 \text{ mm}$ [11]. Folię oczyszczono powierzchniowo octanem etylu przez zanurzenie lub zmywanie tamponem. Po wyschnięciu folii, przycięto ją na paski o wymiarach $8,0 \times 0,8 \text{ cm}$. Paski folii PCW zwilżono tetrahydrofuranem, przez co wytworzona została warstwa homogenicznego kleju, na którym umieszczono bibułę o wymiarach $7,0 \times 0,2 \text{ cm}$ (wersja wstępująca) lub w wersji zanurzeniowej — kwadraciki bibuły o wymiarach $0,8 \times 0,8 \text{ cm}$.

Zastosowano bibułę o wymiarach $20 \times 4 \text{ cm}$, kationitowaną Amberlitem IRA-400 [12]. Bibułę tę zanurzano na 15 min. do $0,1\%$ roztworu wodnego alizaryny S. Następnie bibułę płukano trzykrotnie przez 10 minut w wodzie destylowanej. Po wysuszeniu na powietrzu, bibułę zanurzano na 15 min. w 2% wodnym roztworze chlorku cyrkonu. Następnie bibułę płukano przez zanurzenie w wodzie destylowanej, trzykrotnie przez 10 minut. Bibułę suszono na powietrzu i przycinano w zależności od typu wskaźnika testowego na kwadraciki $0,8 \times 0,8 \text{ cm}$ (metoda zanurzeniowa) lub paski $7,0 \times 0,2 \text{ cm}$ (metoda wstępująca). Tak przygotowaną bibułę przyklejano na folię PCW [13–15].

Skalowanie wskaźnika testowego

Wskaźnik testowy posiada barwę purpurowo-czerwoną i w zależności od stężenia jonu fluorkowego barwa ta ulega proporcjonalnej zmianie do jasnożółtej. Wzorcowe stężenia jonu fluorkowego wynosiły: 0,5, 0,75, 1,0, 1,25, 1,50, 1,75, 2,0, 2,5 i 3,0 gF^-/m^3 .

— Metoda zanurzeniowa:

Przed pomiarem wskaźnik testowy zanurzano w 0,6% kwasie szczawiowym na 5 s. Następnie wskaźnik ten zanurzano w roztworach wzorcowych na 15 s. Stwierdzono, że zabarwienie jasnożółte powstaje dla stężenia 5,0 gF^-/m^3 , intensywnie żółte dla 4,0 gF^-/m^3 , żółto-pomarańczowe dla 2,5 gF^-/m^3 oraz pomarańczowo-czerwone dla 2,0 gF^-/m^3 .

— Metoda wstępująca:

Wskaźnik testowy przed skalowaniem zanurzono na 5 s. w 0,6% kwasie szczawiowym. Następnie wskaźnik ten zanurzono do roztworów wzorcowych i obserwowano wysokość zabarwionej strefy w mm w czasie 1 minuty. Obserwowano zależność liniową wielkości zabarwionej strefy od stężenia jonu fluorkowego w przedziale 0,5÷5,0 gF^-/m^3 .

Wykonanie oznaczenia jonu fluorkowego

— Metoda zanurzeniowa (oznaczenie ilościowe):

Wskaźnik testowy przed pomiarem należy zanurzyć do 0,6% roztworu wodnego kwasu szczawiowego na 5 s., a następnie zanurzyć do roztworu pomiarowego na 15 s. Zabarwienie kwadracika bibuły należy porównać z barwą wzorcową skalą stężeń jonu fluorkowego.

— Metoda wstępująca (oznaczenie ilościowe):

Wskaźnik testowy przed pomiarem należy zanurzyć na 5 s. do 0,6% roztworu wodnego kwasu szczawiowego. Następnie należy wskaźnik zanurzyć do roztworu badanego na 1 minutę, a wysokość strefy zabarwionej (w mm) należy porównać ze wskaźnikami wzorcowymi w celu odczytu stężenia jonu fluorkowego.

Zakres stosowania wskaźników testowych

Stosowane w pracy wskaźniki testowe można wykorzystać do oznaczeń ilościowych w prze-

dziale $\text{pH}=0\div3$ co zapewnia na czas pomiaru 0,6% kwas szczawiowy. Uboczny wpływ anionów i kationów na odczyty wskaźników testowych dla stężenia jonu fluorkowego 1 gF^-/m^3 , przedstawiono w tabeli 1.

Wyniki badań

Wykonano oznaczenia jonu fluorkowego w niektórych wodach województwa poznańskiego (jeziora, rzeki, studnie), a wyniki przedstawiono w tabeli 2. W tabeli tej uwzględniono kierunek wiatru od emitora fluoru, a wyniki porównano w tych samych warunkach po upływie roku.

Tabela 2
STĘŻENIE JONU FLUORKOWEGO W WODACH
WOJ. POZNAŃSKIEGO (gF^-/m^3)

Miejsce pomiaru	Kierunek od emitora	VII 1986	VII 1987
JEZIORA			
Legnickie	E-N	1,0	1,1 (1,1)
Jelonek (Gniezno)	E-N	1,5	1,6 (1,65)
Swarzędzkie	E-N	1,0	1,1 (1,2)
Gorzuchowskie	E-N	0,9	1,0 (1,0)
Biedruchowskie (Pobiedziska)	E-N	0,9	1,1
Powidzkie	E	0,8	0,9
RZeki			
Warta (Poznań)	N	0,9	1,0 (1,1)
Cybyna (Poznań)	E-N	0,9	1,0 (1,1)
Główna (Pobiedziska)	E-N	0,7	0,8
Mała Welna (Klecko)	E-N	0,6	0,7
Welna (Wągrowiec)	N	0,3	0,9
STUDNIE			
Poznań — Złotowska II	W	0,5	0,6 (0,65)
Poznań-Krzesiny	E	1,0	1,1 (1,15)
Pobiedziska	E-N	0,6	0,7
Czechy k. Klecka	E-N	0,5	0,6
Luboń	E	1,1	1,2 (1,25)
Tulce k. Poznania	E	1,2	1,3 (1,35)

() oznaczenia wykonane za pomocą elektrody jonoselektywnej

W tabeli 3 przedstawiono wyniki oznaczeń stężenia jonu fluorkowego w krajowych wodach mineralnych. Wyniki otrzymane dwoma niezależnymi metodami porównano z danymi, jakie wcześniej otrzymano dla tych wód mineralnych metodami spektrofotometrycznymi [16].

Tabela 3
STĘŻENIE JONU FLUORKOWEGO W WODACH MINERALNYCH
(gF^-/m^3)

Źródło wody	Wg [16] 1975 r.	Metoda jonoselektywna	
		testowa	dane z 1987 r.
„Jan” Czarniawa-Zdrój	1,0	1,1	1,1
„Marysieńka”			
Cieplce Śląskie	10,0	10,2	10,2
„Sobieski”			
Cieplce Śląskie	2,0	2,1	2,2
„Jerzy” Łądek Zdrój	8,0	8,2	8,25
„Zuber” Krynica	0,0	0,2	0,25
Odwiert nr 4			
Czarniawa Zdrój	0,5	0,6	0,7
„Henryk” Busko Zdrój	0,0	0,2	0,2
„Staropolańska”			
Polanica Zdrój	0,6	0,7	0,75

Tabela 1
WPŁYW STĘŻENIA JONÓW WPROWADZONYCH DO PRÓBK
WZORCOWEJ NA ZABARWIENIE WSKAŹNIKA TESTOWEGO

Jon	Stężenie g/m^3	Zmiana barwy
Al^{3+}	1	tak
Fe^{3+} , PO_4^{3-}	5	tak
NO_3^-	10	tak
Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}	150	tak
SiO_3^{2-}	250	tak
SO_4^{2-}	300	tak
NO_2^-	500	tak
Ca^{2+} , K^+ , Cl^- , Br^- , I^- , HCO_3^- , CO_3^{2-}	2000	nie

Wnioski

1. Wyniki oznaczeń jonu fluorkowego w wodzie proponowaną metodą testową (w wersji wstępnej) charakteryzują się wystarczającą precyzją i powtarzalnością, w porównaniu z metodą jonoselektywną (tab. 2 i 3). Metoda testowa należy do szybkich metod oznaczania jonu fluorkowego (nie wymaga uprzedniego przygotowania i utrwalania próbki), nawet w warunkach polowych.

2. Oznaczenia jonu fluorkowego w niektórych wodach woj. poznańskiego, w różnej odległości od emitora fluoru (Zakłady Fosforowe w Luboniu), wskazują na wzrost stężenia oznaczanego jonu w ciągu dwóch badanych lat (tab. 2). Wzrost stężenia jonu fluorkowego obserwuje się na kierunku wiatrów W-E (najczęściej występujących), zarówno w wodach powierzchniowych jak i gruntowych. W wodach gruntowych poza kierunkiem działania emitora, obserwuje się niedobór jonu fluorkowego z tendencją wzrostową. Oznaczenia jonu fluorkowego wykonane w wodach mineralnych i porównane z danymi sprzed 12 lat wskazują na stały wzrost stężenia tego jonu we wszystkich badanych przypadkach (tab. 3). Podobne tendencje wzrostowe obserwuje się także w Brazylii [17] i Japonii [18].

3. Istnieje pilna potrzeba stałej kontroli stężenia jonu fluorkowego w wodzie, a także w produktach żywnościowych. Do tego celu może służyć opisana wyżej szybka metoda testowa, która jest łatwa w wykonaniu i zapewnia wystarczającą dokładność oznaczenia.

LITERATURA

1. O. ZENEBON, H. Y. YABIKU, N.A. RESSINETTI, W. H. LARA: Estudo comparativo de metodos usuais na determinacao de teor de fluor em aguas de fontes naturais. Rev. Inst. Adolfo Lutz, 1979, vol. 39(2), p. 161—164.
2. R. GABRIELS, O. VERDONCK, O. MEKERS: Substrate requirements for pot plants in recirculating water culture. Acta Horticulturae, 1985, Vol. 89, p. 211—219.
3. R. GABRIELS, W. VAN KEIRSBULCK, H. ENCELS: Computer aided chemical analysis and evaluation of water used for irrigation and domestic purposes. Laboratory Practice, 1985, Vol. 34(7), p. 91.
4. P.L. KNOPP: How to apply surface water storage from a health point of view. The Science of the Total Environment, 1981, Vol. 18, p. 263—284.
5. S. ASHER-BOLINDER, J. A. VINE, R. K. GLANZMAN, J. R. DAVIS: Chemistry of ground water from test holes drilled in esmeralda and nye counties, Nevada. U.S. Geological Survey, Open-file report 80—672, 1980, p. 1—31.
6. R. GABRIELS: The effect of irrigation water quality on the growing medium. Acta Horticulturae, 1978, Vol. 82, p. 201—212.
7. W. DOŻAŃSKA, C. SIKORCWSKA: Badania nad oznaczaniem fluorków w wodzie. Roczniki PZH, 1970, Vol. 71(1), p. 7—12.
8. W. HERMANOWICZ, W. DOŻAŃSKA, J. R. DOJLIDO, B. KOZIOROWSKI: Fizyczno-chemiczne badania wody i ścieków. Arkady, Warszawa 1973.
9. J. MITCHELL, D. M. SMITH: Aquametry. John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto 1980.
10. Z. MARCZENKO: Spectrophotometric Determination of Elements. E. Horwood Ltd. Chichester 1976.
11. H. WITKOWSKI, J. SIEPAK: Testowa metoda oznaczania twardości wody w wodach gruntowych i powierzchniowych. Chem. Anal., 1995, Vol. 30, p. 443—450.
12. A. LEWANDOWSKI, H. WITKOWSKI: Patent PRL Nr 38801.
13. J. SIEPAK, H. WITKOWSKI: Modified strip method of iron (III) ions determination in aqueous solutions. Chem. Anal. 1987, Vol. 32, p. 107—113.
14. J. SIEPAK, H. WITKOWSKI: Strip method of iron (III) ion determination under field conditions. Chem. Anal., 1986, Vol. 31, p. 669—672.
15. J. SIEPAK: Właściwości i zastosowania w chemii analitycznej nowych kompleksów fosforoorganicznych. Seria Chemia Nr 53, UAM, Poznań 1987.
16. A. JAROCKA: Analizy fizyczno-chemiczne wód leczniczych, wód stolowych, borowin. Warszawa 1976.
17. A. M. DA SILVA, M. C. DE OLIVEIRA: Estudo preliminar da concentracao de fluoreto em aguas do nordeste Brasileiro (Piani e ceara). Ciencia e Cultura, 1980, Vol. 32(6), p. 728—732.
18. H. TANAKA, M. CHIKUMA, M. NAKAYAMA: Some Novel functional resins for the collection of water pollutants. Chem. Pharm. Bull., 1982, Vol. 30, p. 381—388.

A QUICK TESTING METHOD FOR THE DETERMINATION OF FLUORIDE ION IN WATER

The method of producing a test indicator which is sensitive to the fluoride ion has been described. Making use of the indicator, quantitative determinations

of fluoride ions in surface- and groundwater, as well as some mineral waters, were carried out in the District of Poznań at various distance from the fluoride emission source. The results obtained via this route and verified by the potentiometric method, substantiate the utility of the test indicator which enables quick determinations.