

Titrimationsbestimmung von Fluorid-Ionen

E. HLUCHÁŇ, M. SEDLÁK und M. JENÍK

Forschungsinstitut für Hygiene, Bratislava 1

Eingegangen am 5. Februar 1968

In revidierter Form am 18. Dezember 1968

Eine Bestimmungsmethode der Fluorid-Ionen durch Titration mit Thoriumnitrat und mit Methylthymolblau als Metallechromindikator wurde ausgearbeitet. Aus den Proben entfernte man die störenden Beimengungen durch Destillation. Man stellte den Einfluß des pH-Wertes, des Natriumchlorids, des Sulfat-Ions und der Menge des Indikators beim Titrieren fest. Das Verfahren wurde für Konzentrationen bis $100 \mu\text{g F}^-$ in 50 ml angewandt.

A method for determination of fluoride ions by titration with thorium nitrate using methylthymol blue as metalochromic indicator was devised. All interfering admixtures were removed by distillation. The influence of pH, sodium chloride, sulfate ion and of the amount of indicator used in titration were determined. The procedure was applied in the range of concentrations up to $100 \mu\text{g F}^-$ in 50 ml.

Die zur Bestimmung der Fluorid-Ionen angewandte kolorimetrische Methode [1–4] bietet nicht immer gute Ergebnisse, besonders bei Anwesenheit störender Stoffe. Bei den Titrimationsmethoden mit Thoriumnitrat benützt man als Indikator meistens Alizarinrot S [6–9]. Der Farbumschlag dieses Indikators ist wenig kontrast, deshalb sucht man nach weiteren Methoden mit Anwendung geeigneterer Indikatoren für die Titration [10–12]. Wie bei der Kolorimetrie treten auch bei der Titration störende Stoffe hervor, von welchen man von den zur Analyse bestimmten Proben meistens durch Destillation mit Wasserdampf die Kieselfluorwasserstoffsäure [13, 14] aus dem schwefelsaurem Milieu bei 140°C trennt. In den Destillaten kann dann verlässlich mit irgendeiner photometrischen [18, 19] oder polarographischen Methode [5] der Fluorid-Ionengehalt bestimmt werden. In der vorliegenden Arbeit führen wir ein Bestimmungsverfahren der Fluoride durch Titration, bei welcher als Indikator Methylthymolblau dient, an [15–17].

Experimenteller Teil

Lösungen und Apparate

Thoriumnitratlösung $0,235 \text{ g Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wird im destillierten Wasser aufgelöst, mit 72,0 ml 0,1 N-HCl angesäuert und auf das Volumen von 1 Liter aufgefüllt. Der pH-Wert der Lösung beträgt 1,9. Durch Titration der mit Chelaton 3 unter Anwendung von Xylenolorange hergestellten Thoriumnitratlösung wurde eine $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5,97\text{H}_2\text{O}$ entsprechende Zusammensetzung festgestellt.

Methylthymolblau: Die Menge von 0,1410 g Methylthymolblau wird in 500 ml 0,1 N-HCl aufgelöst. Die Lösung wird im Kühlschrank aufbewahrt.

Eine gesättigte wässrige Lösung des 2,4-Dinitrophenols.

2 N Natriumchloridlösung.

Die Standardlösung des Fluorids. 0,2239 g NaF p. a. (das Präparat enthielt 98,72% NaF) wird im destillierten Wasser zu einem Volumen von 1 Liter aufgelöst. Die Lösung enthält $100\text{ }\mu\text{g F}^-$ in 1 ml. Durch weitere Verdünnung werden niedrigere Konzentrationen hergestellt.

pH-Meter 28 (Radiometer, Copenhagen).

Kalibrationskurve

Eine abgestufte Menge der Standardlösung des Fluorids von 0 bis $100\text{ }\mu\text{g F}^-$ wird auf ein Volumen von 50,0 ml mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Den Proben wird direkt 50,0 ml des Destillats abgenommen, 5 Tropfen 2,4-Dinitrophenols, 10,0 ml 2 N-NaCl werden hinzugegeben und mit 0,1 N-HCl bis zur Entfärbung titriert. Der Farbumschlag des Indikators ist im pH-Bereich 4,4 (gelb)–2,6 (farblos). Nachher wird 1,50 ml Methylthymolblau hinzugefügt, dabei wird gleichzeitig pH auf den Wert 2,2–2,3 eingestellt und nun erfolgt die Titration mit Thoriumnitrat bis zur deutlichen blauen Färbung. Für jeden Wert des Fluoridgehalts wurden 10 Titrationen durchgeführt; nach der Methode der kleinsten Quadrate wurde die entsprechende Regressionsgerade gemeinsam mit der maßgebenden Abweichung s_{xy} berechnet. Die Gleichung für die Regressionsgerade lautet: $y = 0,9175 + 0,07267 x$ und $s_{xy} = 0,1244$. Die Regressionsgerade mit der maß-

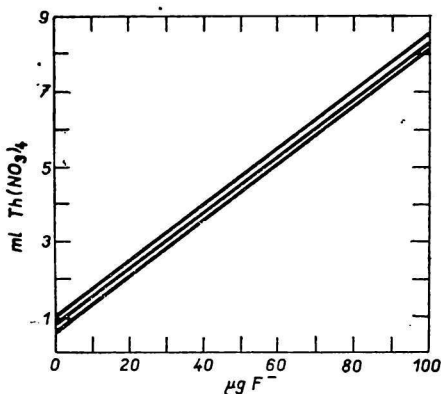


Abb. 1. Die Abhängigkeit des Thoriumnitratverbrauches von der Fluoridmenge.

gebenden Abweichung ist in Abb. 1 dargestellt. Im Rahmen des „Kanals“ befinden sich 68% aller Werte und wenn wir $2 s_{xy}$, d. h. $\pm 0,2488$ in Betracht ziehen, decken wir 95% aller festgestellten Werte. Für jede neue Titrationslösung muß eine neue Eichkurve hergestellt werden.

Der Einfluß des pH-Wertes

Der Verbrauch der Titrationslösung wird von der Wasserstoffionen-Konzentration beeinflusst. Mit abfallendem pH-Wert wächst der Thoriumnitratverbrauch und bei pH 0–1,0 ist die Titration überhaupt unmöglich. Bei dem pH-Werte 1,2 beträgt der Verbrauch der Titrationslösung für den Blindversuch 8,0 ml und bei pH 1,5 nur 2,8 ml. Bei pH-Werten über 3,0 ist der Verbrauch für den Blindversuch klein und mit wach-

sendem pH-Wert sinkt sukzessive der Verbrauchsunterschied für die einzelnen Fluoridkonzentrationen. Der Verbrauch der Titrationslösung beim pH-Wert 5,0 ist 0,8 ml für die Menge von $0 \mu\text{g F}^-$, 1,4 ml für die Menge von $50,0 \mu\text{g F}^-$ und 3,5 ml für die Menge von $100 \mu\text{g F}^-$. Der geeignetste Titrationsbereich ist bei einem pH-Werte von 1,8–2,4. Durch die Titration mit 0,1 N-HCl, bei Anwendung von 2,4-Dinitrophenol und mit einem weiteren Zusatz von 1,50 ml 0,1 N-HCl, der gemeinsam mit dem Indikator hinzugefügt wird, stellten wir in weiteren Arbeiten den pH-Wert auf 2,2 ein. Die Abhängigkeit des Lösungsverbrauches vom pH-Wert bei Fluoridkonzentrationen 0, 10, 50 und $100 \mu\text{g}$ ist in Abb. 2 dargestellt.

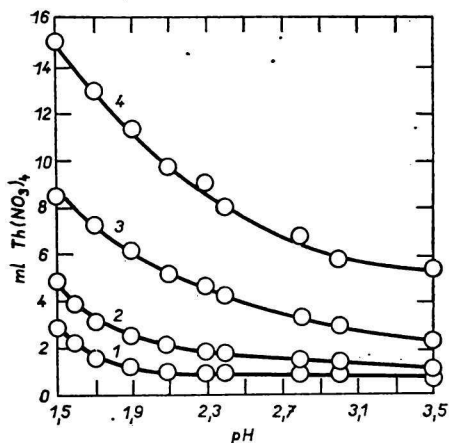


Abb. 2. Die Abhängigkeit des Thoriumnitratverbrauches vom pH-Wert bei Konzentrationen: 1. $0 \mu\text{g F}^-$; 2. $10 \mu\text{g F}^-$; 3. $50 \mu\text{g F}^-$; 4. $100 \mu\text{g F}^-$.

Der Einfluß des Natriumchlorids

Den zur Titration bestimmten Proben wird eine NaCl-Lösung beigegeben, um die konstante Werterhaltung der Ionenstärke der Lösung [9] zu erzielen. Ähnlich wie bei der Titration mit Alizarinrot S als Indikator, ist auch bei Methylthymolblau der Verbrauchsunterschied des Thoriumnitrats bei Zugaben zwischen 0 und 5 ml 2 N-NaCl am größten.

Tabelle 1

Der Einfluß des Indikatorzusatzes

Die Zusatzmenge des Indikators in ml	Der durchschnittliche Lösungsverbrauch in ml bei dem Fluorid-Ionengehalt	
	0 μg	50 μg
0,50	0,733	4,541
1,00	0,841	4,599
1,50	0,864	4,538
2,00	0,972	4,552
2,50	1,143	4,662

Tabelle 2

Der Einfluß der Sulfate bei der Titration

Zusatz $\mu\text{g F}^-$	Bei Anwesenheit mg SO_4^{2-}	Gefunden $\mu\text{g F}^-$
50	0,0	50
50	1,0	50
50	5,0	50
50	8,0	55
50	10,0	65
50	13,0	73
50	15,0	76
50	25,0	85

Der Einfluß des Sulfat-Ions

Bei der Destillation mit Wasserdampf aus schwefelsaurem Milieu kann damit gerechnet werden, daß geringe Mengen der Schwefelsäure in das Destillat übergehen [19]. Wir überprüften deshalb den Einfluß des Sulfat-Ions bei der Titration von $50 \mu\text{g F}^-$. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angeführt. Die Anwesenheit des Sulfat-Ions stört die Bestimmung bis zu einer Konzentration von 5 mg SO_4^{2-} in einem Volumen von 50 ml nicht.

Der Indikatorzusatz

Wir untersuchten den Zusatz von 0,5–2,5 ml der Indikatorlösung nach dem Verbrauch des Thoriumnitrats bei einer Konzentration von 0 und $50 \mu\text{g F}^-$. Den durchschnittlichen Verbrauch aus 5 Bestimmungen führen wir in Tabelle 1 an. Beim Nullwert der Fluoridkonzentration erhöht sich der Lösungsverbrauch mit der Zusatzmenge des Indikators. Bei einer Konzentration von $50 \mu\text{g F}^-$ ist diese Erhöhung nicht markant und stimmt mit dem Verbrauch der Fluorid-Ionen überein. Genügend klar und deutlich ist der Farbumschlag bei einer Indikatormenge von 1,50 ml und deshalb verwendeten wir auch bei weiteren Titrationen diese Menge. Da der Indikator in 0,1 N-HCl löslich ist, muß die Zusatzmenge genau eingehalten werden, weil damit auch gleichzeitig der pH-Wert eingestellt wird.

Diskussion

Bei der Titration der Fluorid-Ionen in Konzentrationen von 0–100 $\mu\text{g F}^-$ mit Zusatz von Methylthymolblau ist der Farbumschlag nicht genügend kontrast und es ist hier eine bestimmte Praxis zur Erkennung des Farbtors notwendig. Wir überprüften Titrationen der Fluoride im Bereich von 0–5000 $\mu\text{g F}^-$ mit einer Lösung, welche in einem Liter der Lösung 12,50 g $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ enthielt, mit demselben Verfahren wie wir es bei der Anfertigung der Eichkurve angeführt haben. Die Ergebnisse der Titration werteten wir auf ähnliche Weise aus und so erhielten wir die Regressionsgerade $y = 0,460 + 0,773 x$ und $s_{xy} = 0,0639$. Die Titration der Lösungen dieser Konzentrationen verläuft verhältnismäßig besser, weil der Farbumschlag des Indikators vom Orange ins Hellblau markanter ist und man

infolgedessen Titrationsen mit kleineren Fehlern durchführen kann. Die maßgebende Abweichung s_{xy} für diese Titrationsen ist geringer als bei den Eichkurven für den Bereich 0–100 $\mu\text{g F}^-$.

Das Präparat mit der Bezeichnung Methylthymolblau — Indikator (als Säure), ČSN 68 6953 ergibt einen unterschiedlichen Farbton im Äquivalenzpunkt bei der Titration; statt dem deutlichen Blau erhalten wir eine blauviolette Färbung. Es entstehen hier zwei farbig unterschiedliche Verbindungen des Methylthymolblau mit Thorium. Die Verbindung, die die rote Färbung verursacht, kann mit *n*-Butanol extrahiert werden, wogegen die Verbindung, die die blaue Färbung verursacht, in der wässrigen Lösung bleibt. Es eignen sich nur solche Präparate des Methylthymolblau, die beim Extrahieren keine Färbung der Butanolschicht verursachen, resp. diese nur sehr schwach rosa färben.

Die Beziehung von Th^{4+} zu F^- berechneten wir auf Grund des Verbrauches des Thoriumnitrats zur Menge des Fluorid-Ions. Bei den angegebenen Bedingungen fallen auf 6 Gramm-Ionen F^- 3,59–3,07 Gramm-Ionen Th^{4+} bei Konzentrationen im Bereich 10–100 $\mu\text{g F}^-$. Bei Konzentrationen im Bereich 1–5 mg F^- beträgt dieses Verhältnis 2,87–2,09 Gramm-Ionen Th^{4+} auf 6 Gramm-Ionen F^- . Die Titration verläuft unter der Entstehung von basischen Verbindungen mit Fluor [9] ähnlich wie bei der Titration mit Alizarinrot S. Mit steigender Fluoridkonzentration von 10 $\mu\text{g F}^-$ auf 5000 $\mu\text{g F}^-$ fällt das Verhältnis von 6 : 3,59 auf 6 : 2,09 ab.

Literatur

1. Scheer A., *Hidrologiai Közlöny* **36**, 138 (1956).
2. Land B. G., Sieverding O. C., Borman E. K., *Amer. J. Public Health* **46**, 860 (1956).
3. Mayer J., Hlucháň E., *Chem. Zvesti* **12**, 143 (1958).
4. Panin K. P., *Gigijena i Sanitarija* **24**, 70 (1959).
5. Volf J., Havráňková J., *Prac. Lék.* **10**, 253 (1958).
6. Willard H. H., Winter O. B., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **5**, 7 (1933).
7. Teisinger J., Pulkrábek J. et al., *Příručka vyšetřovacích metod v hygieně práce*. (Handbuch der Untersuchungsmethoden in der Arbeitshygiene.) Státní zdravotnické nakladatelství. (Staatlicher Verlag für Gesundheitswesen.) Prag 1955.
8. Szokolay A., Rippel A., *Čs. Hygiena* **4**, 410 (1959).
9. Delmárová V., Machů L., Malinovský M., Moncmanová A., *Chem. Zvesti* **17**, 787 (1963).
10. Milton R. F., Liddel H. F., Chivers J. E., *Analyst* **72**, 43 (1947).
11. Bellack E., Schouboe P. J., *Anal. Chem.* **30**, 2032 (1958).
12. Kutejnikov A. F., Brodskaja V. M., Lanskoj G. A., *Ž. Anal. Chim.* **17**, 87 (1962).
13. Huckabay W. B., Welch E. T., Metler A. V., *Analyst* **73**, 170 (1948).
14. Hlucháň E., Mayer J., *Chem. Zvesti* **17**, 569 (1963).
15. Körbl J., *Chem. Listy* **51**, 1304 (1957).
16. Körbl J., Přibil R., *Chem. Listy* **51**, 1061 (1957).
17. Körbl J., Kakač B., *Chem. Listy* **51**, 1680 (1957).
18. Tušl J., *Chem. Listy* **61**, 1302 (1967).
19. Uhlíř Z., *Chem. Zvesti* **18**, 756 (1964).

Übersetzt von H. Mužlaiová