

## **Fluoridy**

### **Stanovení fluoridů**

Fluoridy se vyskytují ve všech přírodních a užitkových vodách a jejich koncentrace bývá obvykle nižší než 1 mg/l. Avšak průmyslové odpadní vody mohou obsahovat fluoridy i ve vyšších koncentracích. Fluor může být obsažen ve vodách v různých formách, rozpuštěných i nerozpuštěných. Jde jednak o volný jednoduchý ion  $F^-$ , fluorokřemičitany a komplexní formy zejména s hliníkem (fluorohlinity). Tyto různé formy mají také různé chemické a biologické vlastnosti. Proto dále uvedené normy stanovují jednak jednoduchý volný fluoridový ion  $F^-$  a celkové fluoridy. Jednoduché fluoridy se stanoví iontově selektivní elektrodou nebo fotometricky se zirkonalizarinem. Celkové anorganické fluoridy se stanovují po rozkladu vzorku vody.

### **Pro málo znečištěné vody byly vypracovány dvě metody stanovení fluoridů: metodou kapalinové chromatografie iontů a iontově selektivní elektrodou:**

- ČSN EN ISO 10304-1 (75 7391) Jakost vod – Stanovení rozpuštěných fluoridů, chloridů, dusitanů, fosforečnanů, bromidů, dusičnanů a síranů metodou kapalinové chromatografie iontů – Část 1: Metoda pro málo znečištěné vody. Datum vydání: Únor 1997.

Tato část ISO 10304 určuje metodu stanovení fluoridů v málo znečištěných vodách (např. pitné, srážkové, podzemní a povrchové vody) v koncentračním rozmezí od 0,01 mg/l do 10 mg/l. V určitých případech se koncentrační rozmezí metody může změnit úpravou pracovních podmínek (např. objem vzorku, ředění, dělicí kolony, předkoncentrační postupy, rozsah citlivosti detektorů apod.). Dělení iontů kapalinovou chromatografií probíhá na dělicí koloně. Jako stacionární fáze se používá nízkokapacitní měnič anionů a jako mobilní fáze (eluent) obvykle vodné roztoky solí slabých jednosytných a dvojsytných kyselin. K detekci se nejčastěji užívá vodivostní detektor, někdy v kombinaci s potlačovací kolonou (např měnič kationů), která snižuje vodivost eluentu a předvádí separované anionty na odpovídající kyseliny.

- ČSN ISO 10359-1 (75 7430) Stanovení fluoridů – Část 1: Elektrochemická metoda pro pitné a málo znečištěné vody. Datum vydání: Leden 1992.

Tato metoda je vhodná pro pitné a povrchové vody. Metoda není vhodná pro rozbor odpadních vod. Jde o přímé stanovení iontu  $F^-$  iontově selektivní elektrodou. Metoda se používá pro stanovení v koncentracích 0,2 mg/l až 2,0 mg/l. Po zředění i v koncentracích až do 2 000 mg/l. Přejde-li fluoridová iontově selektivní elektroda do styku s fluoridovými ionty ve vodném roztoku, vznikne potenciálový rozdíl mezi měrnou a srovnávací elektrodou, který je za daných podmínek úměrný koncentraci fluoridových iontů. Měření se provádí při hodnotách pH od 5 do 7.

### **Pro všechny druhy vod, včetně odpadních, je k dispozici norma:**

- ČSN ISO 10359-2 (75 7430) Stanovení fluoridů – Část 2: Stanovení anorganicky vázaných celkových fluoridů po rozkladu a destilaci. Datum vydání: Březen 1996.

V této části ISO 10359 je specifikována metoda stanovení *anorganicky vázaných celkových fluoridů*. Metoda je použitelná i pro odpadní vody, které obsahují více než 0,2 mg/l fluoridových iontů. Rušivě působící kationy a bor se odstraňují při destilaci. Vzorek vody se v alkalickém prostředí odpaří do sucha a odparek se taví s hydroxidem sodným. Tavenina se rozpustí a převede do destilační baňky, kde se okyselí směsí kyseliny sírové a fosforečné. Následuje destilace s vodní párou. V destilátu se stanoví uvolněné fluoridové ionty iontově selektivní fluoridovou elektrodou. Kalibrační roztoky se připravují v koncentračním rozmezí od 0,2 mg/l do 10 mg/l.

- TNV 75 7431 Jakost vod – Stanovení rozpuštěných fluoridů – Spektrofotometrická metoda se zirkonalizarinem. Datum vydání: Únor 2006.

Metoda popsaná v TNV představuje oproti výše uvedeným spektrofotometrickou alternativu pro laboratoř, které nedisponují nákladnější instrumentací. Tato norma popisuje stanovení fluoridů molekulovou spektrometrií ve všech typech vod, včetně vod odpadních. Stanovují se rozpuštěné formy fluoridů. Lze stanovit koncentrace od 0,05 mg/l do 2,5 mg/l. Vyšší koncentrace se stanoví po zředění vzorku. Zjištěné hodnoty od 1,0 mg/l do 10 mg/l se zaokrouhlují na desetiny mg/l. Hodnoty od 0,01 mg/l do 0,1 mg/l se zaokrouhlují a tisíciny mg/l. Některé rušivé vlivy lze odstranit úpravou postupu. Metoda je založena na reakci fluoridů se zirkoničitými ionty. Při této reakci vznikají komplexní sloučeniny, jejichž stálost je větší než stálost červeného komplexu zirkoničitých iontů s alizarinem. Úbytek intenzity červeného zbarvení je úměrný koncentraci fluoridů. Stanovení ruší látky reagující s činidlem nebo tvořící některé komplexní fluoridy. Vzorky se složitou matricí a s neznámými rušivými vlivy se upraví destilací. Tento postup je zvláště vhodný pro odpadní vody. Destiluje se z kyselého prostředí (kyselina sírová a kyselina fosforečná) do předlohy obsahující roztok NaOH.

- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Vydání 21. APHA, AWWA a WEF, Washington 2005.

V amerických standardních metodách se doporučuje vzorek vody předem upravit destilací, aby se oddělily fluoridy od matrice před jejich vlastním stanovením. Tím je rovněž eliminována řada rušivých vlivů. Pokud jsou přítomné silně vázané fluoridy v organických sloučeninách bývá před destilací ještě nutná mineralizace. Destiluje se ze silně kyselého prostředí (kyseliny sírové) při teplotě 180 °C. Rušivý vliv chloridů se odstraňuje přidávkou síranu stříbrného.

Pokud nejsou rušivé vlivy přítomny lze stanovit fluoridy přímo. Pro tento účel je uvedena aplikace iontově selektivní elektrody a spektrofotometrická metoda se zirkonalizarinem, což je ve shodě s výše uvedenými normami. V tomto směru nepřinášejí americké standardy žádné zásadní změny.

### **Pro toto stanovení jsou k dispozici také normy U.S.EPA:**

- U.S. EPA 340.1 Fluoride, Colorimetric, SPADNS with Bellack Distillation
- U.S. EPA 340.2 Fluoride, Potentiometric, Ion Selective Electrode

- U.S. EPA 340.3 Fluoride, Colorimetric, Automated Complexone

### **Zdroje informací:**

ČSN EN ISO 10304-1 (75 7391) Jakost vod – Stanovení rozpuštěných fluoridů, chloridů, dusitanů, fosforečnanů, bromidů, dusičnanů a síranů metodou kapalinové chromatografie iontů – Část 1: Metoda pro málo znečištěné vody. ČNI Praha 1997.

ČSN ISO 10359-1 (75 7430) Stanovení fluoridů – Část 1: Elektrochemická metoda pro pitné a málo znečištěné vody. ČNI Praha 1992.

ČSN ISO 10359-2 (75 7430) Stanovení fluoridů – Část 2: Stanovení anorganicky vázaných celkových fluoridů po rozkladu a destilaci. ČNI Praha 1996.

TNV 75 7431 Jakost vod – Stanovení rozpuštěných fluoridů – Spektrofotometrická metoda se zirkonalizarinem. HYDROPROJEKT CZ a.s. Praha 2006.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Vydání 21. APHA, AWWA a WEF, Washington 2005.

U.S. EPA 340.1 Fluoride, Colorimetric, SPADNS with Bellack Distillation

U.S. EPA 340.2 Fluoride, Potentiometric, Ion Selective Electrode

U.S. EPA 340.3 Fluoride, Colorimetric, Automated Complexone

Metody EPA jsou dostupné na CD:

EPA Methods and Guidance For Analysis of Water

CD-ROM Version 2.0

United States Environmental Protection Agency

Office of Water

Washington, D.C. 20460