

Д. Тошев, В. Пришаниец, М. Димевски и К. Калаџиџевски

ФЛУОРОТ ВО ВОДИТЕ ЗА ПИЕЊЕ ВО СКОПЈЕ И СКОПСКО

Составот и својствата на природните води силно варираат во зависност од составот на земјиштето и из кое поминуваат.

Водата за пиење треба да исполнува определени услови. Помеѓу другите супстанции таа треба да го содржи флуорот. Количеството на флуорниот јон во водите за пиење е различно, Се смета дека неговата оптимална концентрација во водите за пиење е 1 mg/l. Поголемите количества флуор во организмот го нарушуваат метаболизмот на калциумот и фосфорот што може да доведе до појавата на флуороза и остеосклероза, а недостатокната застапеност на флуоридниот јон предизвикува кариес на забите.

Предмет на нашите испитувања беше определување количествата на флуоридниот јон и вредноста на водородниот показател рН во водите за пиење во Скопје и Скопско.

Количеството на флуоридниот јон е определувано со спектрофотометриски методи. Флуорот може да се определи по овој пат ако се наоѓа во форма на флуориден јон. Не се познати селективни реагенси за неговото определување поради што сите спектрофотометриски методи се индиректни.

При овие определувања се ползуваат органски супстанции (ализарин S, ериохром цианин R и др) кои со некои катјони (ториум, циркониум, цериум и др.) образуваат обоени комплекси. Флуоридниот јон го сврзува металниот јон и на тој начин го намалува интензитетот на обоениот комплекс.

Супстанциите кои пречат при определувањето количеството на флуоридниот јон може да бидат органски и неоргански. Од органските најмногу пречат): урината, физиолошките раствори и растителни остатоци. Од неорганските следниве катјони: железо, алуминиум, манган и др. а од анјоните хлоридите и сулфатите. Ако испитуваната вода содржи повеќе од 500 mg/l сув остаток или повеќе од mg/l железо или 0,5 mg/l алуминиум, односно 200 mg/l сулфати или 300 mg/l хлориди, тие сметаат при определувањето на флуоридниот јон, поради што многу автори препорачуваат да се примени методата со дестилација.

Во нашите примероци на вода количествата на овие јони беа помали со исклучок на неколку, но и покрај тоа во еите испитувања применуваме јонски изменувачи со кои ги отстрануваме.

За остранувањето на катјоните кои пречат применуваме јонски изменувач Амберлит IR - 120 во H^+ форма со големина на зрната 16 - 50 меша. Водите се земени во полиетиленски садови и се анализирани во текот на 24 ч од земањето, секоја вода е испитувана со две методи од разработените три: толиум ализарин S, циркониум ализарин S циркониум ериохром цианин R.

Експериментален дел

Приготвување на колона од јонски изменувач

Амберлит IR - 120 е катјонит со јако кисел карактер, висока моќ на апсорпција, хемиски доста стабилен во широк интервал на рН. Содржи сулфо група и се применува при работа со водени раствори. Тоа се провидни светло кафејави зрна со капацитет на измена 4,58 mg екв. /g односно 2.15 mg екв. /g.

Пред да се употреби амберлитот се обработува со хлороводородна киселина за да се острани примесите (особено железото). Се исплакнува со редестилирана (ослободена од флуорот) вода до негативна реакција на хлориди и се остава да набубри во редестилирана вода. На набубрените зрна им се додава натриум хидроксид, се исплакнува со редестилирана вода, а потоа со хлороводородна киселина до негативна реакција на железо. Хлороводородната киселина се отстранува со миеење со редестилирана вода. Приготвениот амберлит се става во специјално за тоа приготвена колона чиј дијаметар е 1 cm, а висината на слојот од јонскиот изменувач е 25 cm. Изменувачот треба да биде покривен со редестилирана вода. По употребата јонскиот изменувач може да се регенерира со хлороводородна киселина.

Опис на методите

J. Iren и V. Blank ја препорачуваат спектрофотометриската метода со ториум ализарианиновиот комплекс. Со оваа метода се определува количеството на флуорниот јон во границите од 0,05 до 2,5 гами /ml. Екстинкцијата се мери на таласна должина 522 nm. Мерењата се изведувани со спектрофотометар „Unicam“ Sp 600.

Реагенси

- 1) 0,2 n HCl
- 2) 2 % раствор од хидроксил амин хидрохлорид
- 3) 0,17 % раствор од ализарин Red S.
- 4) 0,05 % раствор ториум нитрат третра хидрат

Приготвување на обоен раствор

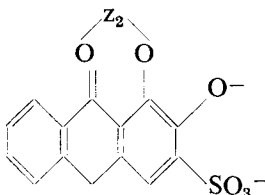
Во измерителна колба од 50 ml се става 5 ml двопрцентен хидроксил амин, 20 ml 0,17 ализарин red S, 20 ml ториум нитрат тетра хидрат и се дополнува до 50 ml со 0,2 n HCl. Растворот добро се измешува и по еден час може да се употреби

Начин на работа

На 40 ml од испитуваната вода, пропуштена низ јонски изменувач, се додава 5 ml од обоениот раствор во измерителна колба од 50 ml. Се дополнува до цртата со редестилирана вода, се промешува и остава да стои 2 часа на собна температура. Се фотометрира на 525 m μ . За определување на калибрационата крива се приготвува раствор од натриум флуорид со 100 гами /ml од кој раствор се прави една серија на проби од 0,00 гами /ml до 2,00 гами /ml.

Метода со цирконум ализарин Red. S.

Циркониумовите јони во јак солно кисел раствор реагираат со ализаринот давајќи жолто обоен комплекс кои според Larsen и Hirozawa ја има следнава структура:

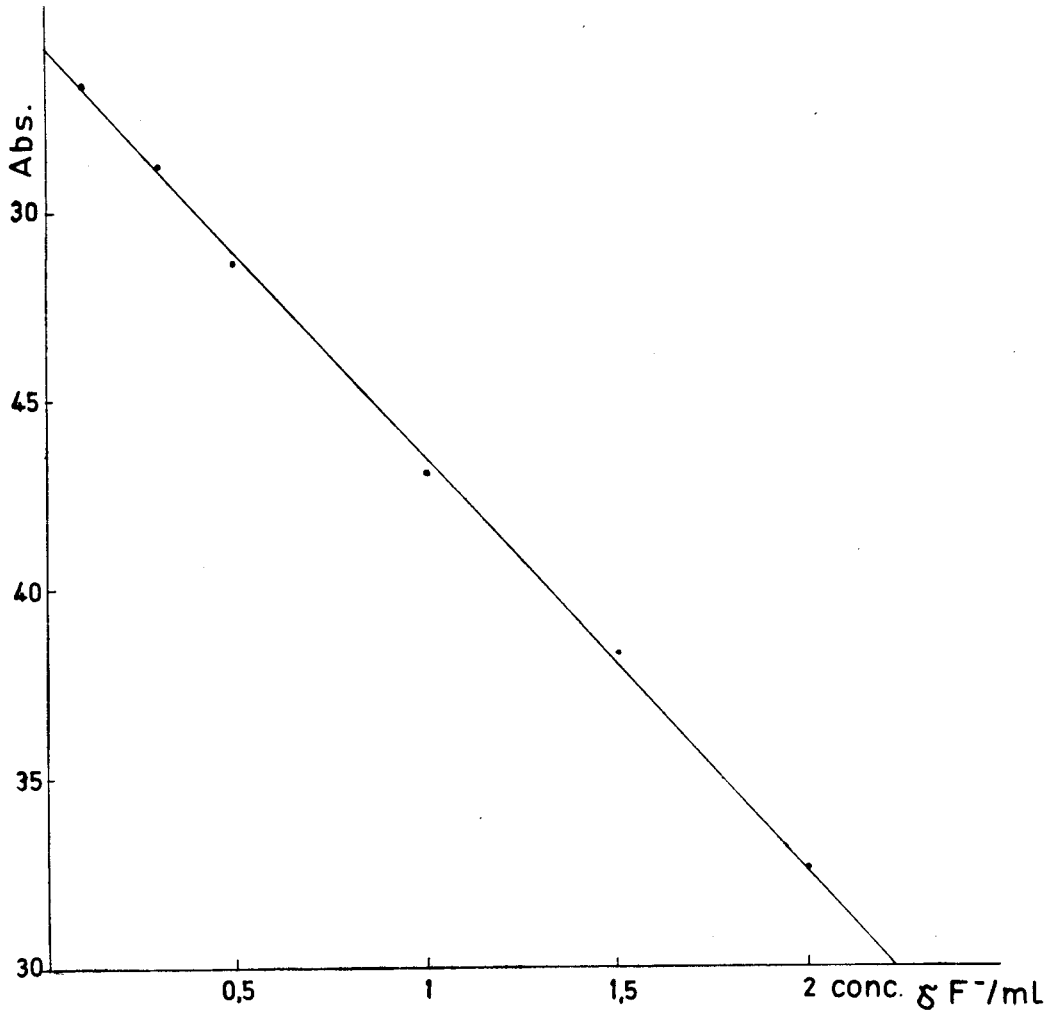


Циркониум јонот од обоениот комплекс во присуство на флуоридниот јон го напушта обоениот комплекс и се сврзува со флуоридниот јон при што жолтата боја на комплексот преминува во розе.

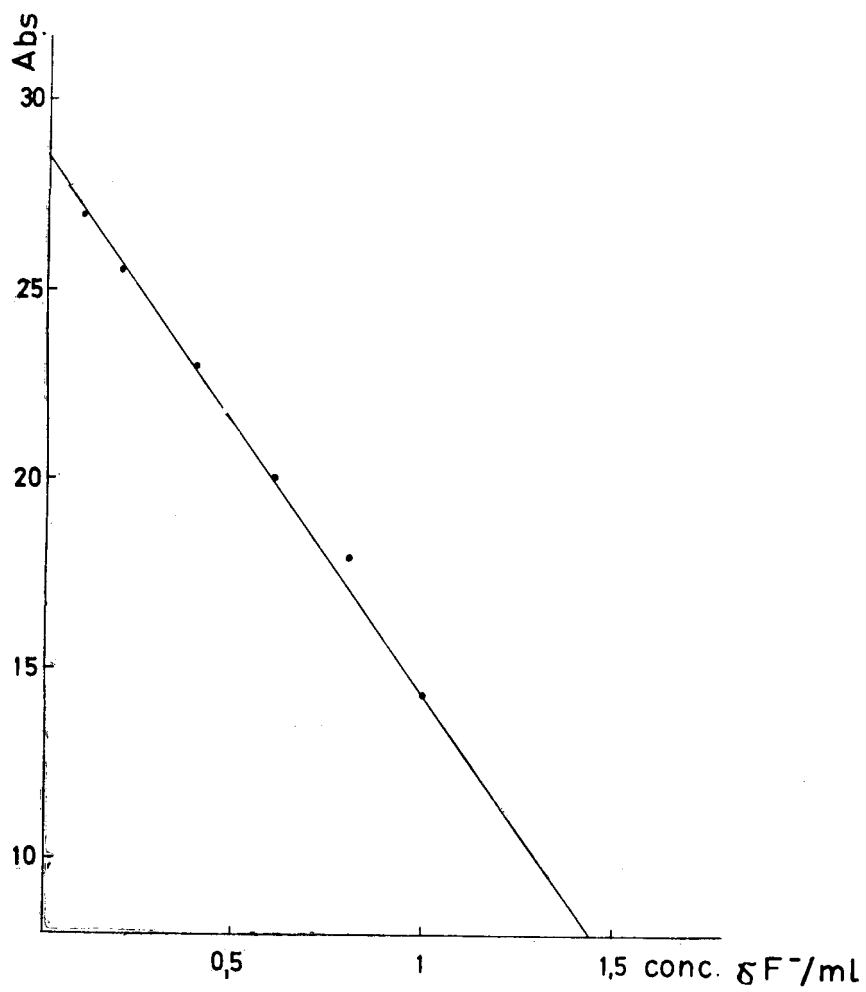
Интензитетот на бојата од растворот на циркониум ализарин зависи од времето на стоењето и од температурата. Температурата на растворот треба да биде блиска на собната ($\pm 2^\circ \text{C}$). Времето на развивањето на бојата треба да биде 1 час (± 1 минут). Мерењата се вршени со спектрофотометар „Unicam“ Sp 600 при 520 m μ .

Реагенси

- 1) Раствор од ализарин red S.
- 2) Раствор од $\text{Zr OCl}_2 \cdot 8 \text{ H}_2 \text{ O}$



Сл. 1 калибрациона крива по методата ториум ализарин



Сл. бр. 2 Калибрациона крива по методата циркониум ализарин Ped S.

- 3) 250 ml раствор од HCl
- 4) 250 ml раствор до H₂SO₄
- 5) Раствор приготвен од растворите 3 и 4

Приготвување на обоен раствор

Во измерителна колба од 500 ml се ставаат растворите под 1 и 2 и колбата се дополнува до цртата со растворот бр. 5. Се цромешува и бојата на растворот преминува од црвена во жолта.

Начин на работа

Во измерителна колба од 50 ml се ставаат 40 ml од испитуваниот раствор и 2,5 ml од обоениот раствор. Добро се измешува и по стоење од 1 час се фотометрира на 520 nm.

За определување на калибрационата крива се приготвува серија со определено количество на флуор и тоа од 0,00 гами /ml до 2,00 гами /ml.

Во следната таблица се дадени вредностите за флуоридниот јон и pH за испитаните води од Скопје и скопско.

Ред број	Место од каде е земена водата	I мес. ¹	II мес. ²	pH
----------	-------------------------------	---------------------	----------------------	----

Води со кои се напојува водоводот на град Скопје и приградските населби

1.	Каптажа „Пашче“	0,217	0,173	7,31
2.	Пумпна станица „Дизел“	9,235	0,220	7,25
3.	Пумпна станица „Нерези“ бунар бр. I	0,280	0,260	7,50
4.	Пумпна станица „Нерези“ бунар бр. II	0,280	0,290	7,50
5.	Пумпна станица „Нерези“ бунар бр. III	0,220	0,210	6,45
6.	Пумпна станица „Нерези“ бунар бр. IV	0,200	0,250	6,45
7.	Пумпна станица „Бутел“	0,300	0,400	7,30
8.	Пумпна станица „Маџари“ бунар бр. I	0,460	0,520	6,70
9.	Пумпна станица „Маџари“ бунар бр. II	0,330	0,350	6,70
10.	Пумпна станица „Драчево“ бунар бр. I	0,200	0,280	6,4
11.	Пумпна станица „Дрочево“ бунар бр. II	0,220	0,240	6,2
12.	Каптажа „Кисела вода“	0,230	0,350	6,75
13.	Чешма во селото „Пржино“	0,290	0,250	5,90
14.	„Тасино чешмиче“	0,410	0,380	6,80
15.	Чешма пред црквата „Капиштец“	0,330	0,260	6,68
16.	Вода од карпите на црквата „Капиштец“	0,380	0,240	6,62
17.	Вода во близината на пр. „Капиштец“	0,350	0,240	6,39
18.	Чешма од стариот планинарски дом	0,050	0,060	6,10
19.	Чешма во детското летувалиште „Даре Бомбол“	0,110	0,100	6,10
20.	Чешма на патот за манастирот „Св. Пантелејмон“	0,090	9,105	6,30

(Продолжение)

Ред. број	Место од каде е земена водата	I мет,	III мет. ³	pH
21.	Чешма во дворот на „Св. Пантелејмон“	0,105	0,100	6,10
22.	Чешма во селото „Горно Нерези“	0,200	0,150	6,50
23.	Чешма под селото „Горно Нерези“	0,210	0,180	6,00
24.	Чешма во селото „Сопиште“	0,060	0,079	5,15
25.	Чешми во селото Ракотинци	0,370	0,290	6,20
26.	Чешма во селото Добри Дол	0,240	0,260	0,24
27.	Извор кај селото Сушица	0,250	0,260	6,90
28.	Бунар во „Марков Манастир“	0,130	0,130	5,20
29.	Извор „Бања“ кај мот „Четири воденици“	0,290	0,250	6,00
30.	Вода од селото Бањане прва чешма	0,105	0,159	6,95
31.	Вода од селото Бањане втора чешма	0,240	0,260	6,40
32.	Чешма од манастирот „Св. Никита“	8,240	0,270	5,20
33.	Чешма во долот пред маи. „Св. Никита“	0,160	0,150	6,70
34.	Чешма во селото Горњане	0,100	0,140	6,10
35.	Чешма во селото Чучер	0,230	0,240	6,00
36.	Чешма во манас. „Св. Илија горни“	0,090	0,120	6,60
37.	Чешма во селото Кучевиште	0,119	0,160	6,50
38.	Чешма пред манастирот „Конак“	0,110	0,089	6,70
39.	Чешма во село „Катланово“	0,240	9,314	7,00
40.	Чешма во селото „Петровец“ прва чешма	0,382	0,430	7,12
41.	Чешма во село „Петровец чешма II“	0,251	0,190	6,88
42.	Чешма во сдло „Ржаничино“	0,327	0,358	6,52
43.	Чешма во село „Идризово“	0,356	0,370	6,92
44.	Чешма во конзумната млекарница (Мацари)	0,270	0,270	7,72
45.	Чешма во Матка — до ресторанот	0,130	0,145	6,85
46.	Чешма во селото Глумово — I чешма	0,230	0,230	7,90
47.	Чешма во селото Глумово — II чешма (до воденицата)	0,220	0,270	7,05

1. Метода со циркониум ализарин red S.
2. Месода со ториум ализарин red S.
3. Метода со циркониум ериохром цианид R.

ЗАКЛУЧОК

Резултатите од испитувањата на флуорниот јон во водите за пиење на Скопје и скопско покажуваат дека е тој недостатокно застапен и неговите количества се помали од важечките норми за содржајот на флуорот во водите за пиење.

Вредностите на водородниот показател се движат од 6,00 до 7,50.

ЛИТЕРАТУРА

1. Voltammetric and Spectrophotometric study of the Zirconium Alizarin Red S Complex, Anal. Chem. 39, 1967, 321
2. Direct Spectrophotometric Fluoride Determination Anal. Chem. 34 1962, 1308

3. Spectrophotometric Determination of Fluoride in Water, *Anal Chem.* 32, 1960, 1330
4. Recherche sur la teneur en ion Fluor des eaux d'alimentation de l'agglomeration lyonnaise, These pharmacie, Lyon, 1948/49
5. Daviq F. Boltz, *Colorimetric Determination of nonmetals*, New York 1958
6. J. Rodier, *L'analyse chimique et physico-chimique de l'eau*, Dunod, Paris, 1960, 183
7. S. Janković, *Croatica Chemica acta* 32, No 3, 1960. 165
8. М. Шапиро и В. Колесникова Ж. Анал. химии 18, 1963, 507
9. Г. Н. Бабачев, Анализ на води, Техника, Сефија 1967, 155
10. Ендемска флуороза у Штиу, Хигијена XVII, 1965, 18
11. Фотоколориметрически методи определения фтора в природных и сточних вод, Заводская лаборатория, 3, 1965, 297
12. Г. Шарло, Методы аналитической химии, Книгоиздательство „Химия“, Москва 1966, 887

D. Tošev, V. Prisaganec, M. Dimeski i K. Kalaidžievski

SUMMARY

FLUORINE IN THE DRINKING WATER IN THE SURROUNDINGS OF SKOPJE AND THE TOWN ITSELF

A spectrographotometric determination of flouride ion of the drinking water in Skopje and its surroundings has shown that there is not sufficient quantity of flourides in it. It contains 0.050 mg/l—0. 350 mg/l.

Values for hydrogen ion (pH) have also been determined. They go from 6.00 to 7.50.