

Mikrostanovenie fluoridov v moči s využitím mineralizácie na mokrej ceste

S. STANKOVIANSKY, P. BIELY

Katedra analytickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Bratislava

Opisuje sa metóda na stanovenie fluoridov v moči, založená na princípe mineralizácie vzorky kyselinou chloristou namiesto alkalického spaľovania. Hneď po mineralizácii nasleduje oddelenie fluoridov destiláciou s vodnou parou. V destiláte sa fluoridy stanovujú titračne dusičnanom toričitým na alizarínsulfónan sodný pri pH 2,8.

Hlavnou diagnostickou pomôckou pre zistenie nebezpečenstva vzniku chronickej fluorózy u človeka je stanovenie obsahu fluóru vylučovaného močom [1].

V literatúre nie sú opísané spôsoby zaoberajúce sa stanovením fluoridov v kvapalnom biologickom materiáli mineralizáciou na mokrej ceste, okrem metódy na stanovenie fluóru v krvi mineralizáciou kyselinou peroxodvojsírovou [2]. Pretože metódy, založené na alkalickom spaľovaní vzoriek, sú časovo náročné a ich uskutočnenie je chýlostivé, zamerali sme sa na vypracovanie nového spôsobu na základe mineralizácie organických zložiek moču na mokrej ceste.

Princíp nami vypracovanej metódy spočíva v tom, že sa vzorka moču v uzavretom systéme zmineralizuje kyselinou chloristou, fluoridy sa vydestilujú vodnou parou podľa H. H. Willarda a O. B. Wintera [3] a po úprave destilátu sa stanovujú titračne odmerným roztokom dusičnanu toričitého na alizarínsulfónan sodný ako indikátor.

Kyselinu chloristú sme volili s ohľadom na možnosť oddelovania fluoridov od sploďín mineralizujúcej kyseliny. Kyselina sírová sa redukuje na kysličník siričitý, ktorý sa v predlohe čiastočne oxiduje na sírany. Tieto rušia titračné stanovenie fluoridov dusičnanom toričitým a ich oddelenie za prítomnosti kysličníka siričitého je obťažné. Zmes kyseliny sírovej s manganistanom draselným alebo s chrómanom draselným sa nedá použiť, keďže pri mineralizácii uniká kysličník manganistý, resp. chlorid chromylu [2]. Kyselina dusičná v zmesi s inou kyselinou je takisto nevhodná, lebo vznikajúce nižšie kysličníky dusíka spôsobujú žlté sfarbenie roztoku v predlohe a menia iónovú silu destilátu, dôležitú pri titračnom stanovení fluoridov dusičnanom toričitým. H. Gilman a spolupracovníci [4] mineralizujú organické látky pri stanovení kremíka zriedenou 60 % kyselinou chloristou, pravdepodobne z obavy pred explóziou, čím sa mineralizácia predlžuje, lebo oxidačný potenciál zmesi je na začiatku nízky a rastie len postupne so zvyšovaním teploty a koncentrácie kyseliny.

Vychádzali sme z predpokladu, že podobná mineralizácia by bola vhodná aj

pre biologický materiál pri stanovení fluoridov, keďže vplyv vznikajúceho chlorovodíka unikajúceho spolu so zlúčeninami fluóru by sa dal eliminovať podobným spôsobom, ktorý uvádzajú D. F. Adams a spolupracovníci [5]. Plynné sploidy sa pri mineralizácii zachytávajú do presného objemu roztoku hydroxidu sodného. Po neutralizácii destilátu kyselinou solnou vznikne známe množstvo chloridu sodného. Keďže pri titrácii fluoridov dusičnanom toričitým treba dodržiavať konštantnú iónovú silu roztoku, pred titráciou sa pridá obvyklé množstvo chloridu sodného zmenšené o množstvo takto vzniknuté.

Experimentálna časť

Pretože pri mineralizácii kyselinou chloristou dochádza často k explóziám, vyšetrili sme najprv podmienky bezpečnej, avšak kvantitatívnej mineralizácie.

Vzorku moču sme v mineralizačnej banke zahriali do varu a prikvapkávali sme 72 % HClO_4 za sledovania teploty. Destilujúcu vodu a všetky unikajúce plyny sme zachytávali do 2 N-NaOH. Zistilo sa, že pri teplote nižšej ako 200—205 °C, t. j. než je bod varu azeotropickej zmesi kyselina chloristá—voda (ca 72 % HClO_4), časť močových pigmentov destiluje spolu s vodou a sfarbuje roztok v predlohe na žlté, čo vylučuje akékoľvek vizuálne titračné stanovenie fluoridov. Zistili sme, že na úplnú mineralizáciu organických zložiek moču treba udržiavať maximálny oxidačný potenciál kyseliny chloristej.

Z uvedených dôvodov sme prikočili k opačnému postupu mineralizácie: 72 % HClO_4 sa zahreje na 200—205 °C a začne sa prikvapkávať moč. S prídavkom moču sa znižuje koncentrácia kyseliny a tým aj jej oxidačná schopnosť. Pri poklese teploty pod 190 °C sme opäť pozorovali destiláciu močových pigmentov. Pri teplote nad 195 °C bol roztok v predlohe číry a bezfarebný. Preto treba moč prikvapkávať takou rýchlosťou, aby jeho množstvo bolo v rovnováhe s množstvom oddestilovanej vody. Tým sa zabezpečí konštantná koncentrácia kyseliny a rýchly a spoľahlivý priebeh mineralizácie. Keďže prikvapkávaný moč sa pri uvedenej teplote okamžite mineralizuje, je vylúčená možnosť nahromadenia organických látok v kyseline chloristej a tým aj možnosť explózie. Tento spôsob mineralizácie sa ukázal úplne bezpečný. Ani pri jednom z uskutočnených pokusov nedošlo k explózii.

Aparatúra

Pretože mineralizácia moču a destilácia fluoridov sa robí v tej istej banke a pri rôznej teplote, nemohli sme použiť osvedčené dvojplášťové aparatúry s ohrevným prostredím, ktoré navrhli W. B. Huckabay a spolupracovníci [6]. Zostavili sme aparatúru (obr. 1), ktorá vyhovuje nášmu analytickému postupu. Optimálna výška aparatúry je 60 cm. Vyššia aparatúra sa ťažko vyhrieva a potom veľmi dlho trvá, kým pri mineralizácii predestiluje prvá kvapka vody z moču do predlohy. V kratšej aparatúre prechádzajú veľké množstvá kyseliny chloristej do predlohy.

Reagencie

70—72 % HClO_4 na mineralizáciu.

2 N-NaOH na zachytávanie produktov mineralizácie.

$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na redukovanie chlóru.

2 N-NaCl na úpravu iónovej sily titrovaného roztoku.

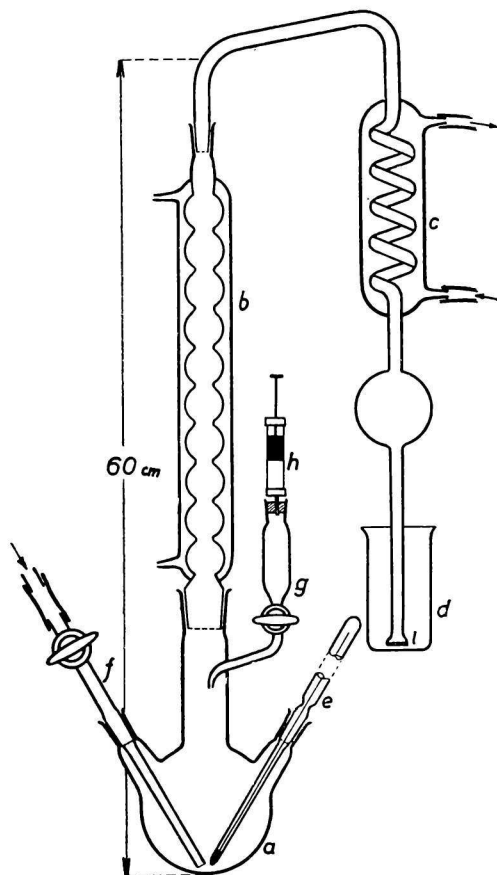
2 N-HCl a 0,1 N-HCl na úpravu pH titrovaného roztoku.

0,02 % roztok alizarínsulfónanu sodného.

0,004 N-Th(NO₃)₄; pH tohto roztoku nastavíme pomocou HCl na 2,80.

Štandardný roztok NaF o koncentrácii 10 μg F⁻/ml; 0,221 g NaF rozpustíme v re-destilovanej vode, doplníme do 100 ml a 10 ml tohto roztoku zriedime do jedného litra.

Všetky uvedené reagenty boli čistoty p. a.



Obr. 1. Schéma aparatury.

a) 100—150 ml banka s lievikom, v ktorej sa uskutočňuje mineralizácia a z ktorej sa fluoridy vydestilujú vodnou parou; b) spätný vzdušný chladič, ktorý má zabrániť prechodu väčších množstiev HClO₄ do predlohy; c) vodný chladič; d) predloha s roztokom NaOH na zachytávanie plynných produktov mineralizácie; e) teplomer do 250 °C; f) prívod vodnej pary; g) lievik s kohútom, ústiaci kapilárou do banky, na prikvapkávanie vzorky; h) injekčná striekačka s gumovou zátkou, ktorá umožňuje vytvorenie pretlaku moču proti tlaku v banke; i) fritá.

Analytický postup

Mineralizácia a destilácia

Fluoridy stanovujeme v 5—10 ml moču. Podľa analyzovaného objemu vzorky použijeme úmerné množstvá 72 % HClO₄ a 2 N-NaOH na zachytávanie plynných produktov mineralizácie.

Do suchej banky sa naleje 20 ml 70—72 % HClO₄, do lievika sa napipetuje 10 ml analyzovaného moču a do predlohy 10 ml 2 N-NaOH. Kyselina chloristá sa zahreje na azbes-

tovej sieťke do varu, teda na 200—205 °C. Hneď nato sa kvapká moč z lievika pomocou injekčnej striekačky z uvedených dôvodov takou rýchlosťou, aby teplota zmesi neklesla pod 195 °C. Zmineralizovanie 10 ml moču trvá 10—15 minút. Na konci mineralizácie sa zo stien lievika spláchnu prilipnuté zvyšky močového sedimentu 1—2 ml koncentrovanej kyseliny chloristej. V tejto fáze je obsah v banke bezfarebný, prípadne bleďozltý.

Zistili sme, že pri mineralizácii za takej vysokej teploty ani dlhý vzdušný chladič nestačí zabrániť prechodu značných množstiev kyseliny chloristej do predlohy, kde neutralizuje roztok hydroxidu sodného za vzniku NaClO_4 . Keďže množstvo predestilovanej 72 % HClO_4 je úmerné dĺžke mineralizácie, objem 2 N-NaOH, rovný objemu analyzovaného moču, ukázal sa postačujúcim na zachovanie alkality roztoku v predlohe.

Pre možnosť dodržiavania konštantnej iónovej sily sa obsah predlohy po ukončení mineralizácie naleje späť do banky, aby sa fluoridy destiláciou oddelili od relatívne veľkého množstva chloristanov. Predloha i lievik sa opláchnu malým množstvom destilovanej vody. Takto sa súčasne zmenší koncentrácia kyseliny chloristej a bod varu sa zníži približne na 130 °C. Nato sa do predlohy namerajú 2 ml 2 N-NaOH a intenzívnym zahriatím banky sa oddestiluje určité množstvo vody. Pri 135 °C sa otvorí prívod vodnej pary a pri teplote 136 ± 2 °C sa fluoridy vydestilujú. Zachytávajúme 2×100 ml destilátu vždy do 2 ml 2 N-NaOH. Destilujeme rýchlosťou 7—8 ml za minútu.

Stanovenie fluoridov v destiláte

Fluoridy sa v destiláte stanovujú jednou z modifikácií titračnej metódy H. H. Willarda a O. B. Wintera [3]. Do 50 ml titrovaného roztoku sa pridá 10 ml 2 N-NaCl, 1 ml 0,02 % alizarínsulfónanu sodného, pH sa nastaví na 2,8 a titruje sa 0,004 N- $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$. Ekvivalentný bod sa indikuje vizuálne. Intenzita sfarbenia vznikajúceho tóriového laku sa porovnáva so sfarbením pri slepej titracii.

V prvom a niekedy v druhom destiláte nastávalo odfarbovanie alizarínsulfónanu sodného. R. Gabovič [7] uvádza, že toto odfarbovanie spôsobuje chlór. Prítomnosť chlóru v destiláte z kyseliny chloristej uvádzajú S. Gericke a B. Kurmies [8], F. A. Smith a D. E. Gardner [9] a D. F. Adams a spolupracovníci [5, 10]. Prví autori redukujú chlór v kyslom prostredí železnatými iónmi, ďalší zásaditým 1 % roztokom chloridu hydroxylamónneho. Redukcia železnatými iónmi nie je vhodná, pretože vznikajúce železité ióny sa viažu s fluoridmi do veľmi stabilného komplexu $[\text{FeF}_6]^{3-}$. Spôsob s 1 % roztokom chloridu hydroxylamónneho pravdepodobne pre značné množstvo chlóru nevedol v našom prípade ku kladnému výsledku. Chlór sa nám podarilo odstrániť hydrazínom, ktorý sa ľahko oxiduje v alkalickom prostredí na elementárny dusík.

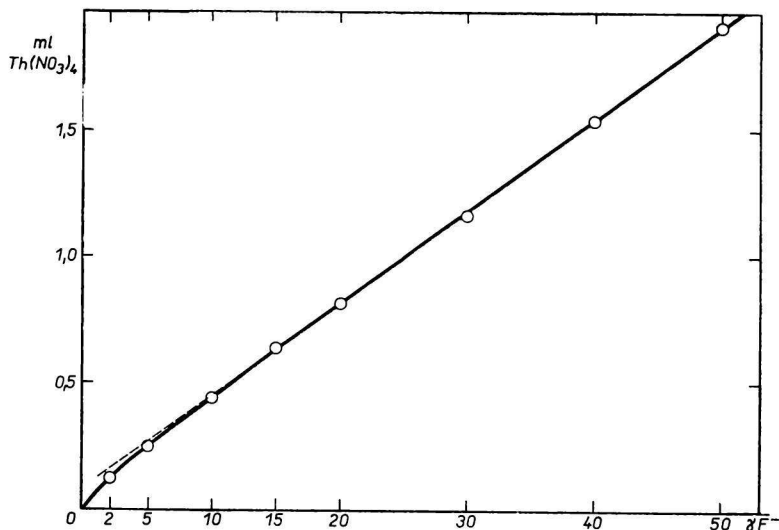
Je známe, že hlavným faktorom ovplyvňujúcim titračné stanovenie fluoridov s $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ je pH. Skúšali sme nastavovať pH titrovaného destilátu na 2,5-dinitrofenol pridaním presného množstva kyseliny chlorovodíkovej. Výsledky na obsah fluoridov, ktoré sme dostali takouto úpravou pH, neboli vôbec reprodukovateľné. Nastavovanie pH sme robili pomocou pH-metra PHM-22r fy Radiometer Copenhagen. pH 2,8 sme volili na základe štúdia voľby vhodnej hodnoty pH podľa D. F. Adamsa a R. K. Koppeho [10]. Roztoky pri nastavovaní sme temperovali na hodnotu 20 ± 1 °C.

Do prvých 100 ml destilátu sa pridávajú tri kvapky koncentrovaného $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, do druhých 100 ml jedna kvapka. 100 ml destilátu sa delí na polovicu (dvakrát 50 ml), do 50 ml sa pridá 9 ml 2 N-NaCl (nie 10 ml, lebo na 50 ml destilátu sa pridá 1 ml 2 N-NaOH, z ktorého po neutralizácii 2 N-HCl vznikne množstvo NaCl ekvivalentné 1 ml 2 N-NaCl), na pH-metri sa nastaví pH 2,80, pridá sa 1 ml roztoku alizarínsulfónanu sodného a titruje sa roztokom $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ na odtieň slepej titracie. Zo spotreby počítame obsah fluoridov vo vzorke.

Výsledky a diskusia

Kalibračná krivka

Závislosť spotreby 0,004 N-Th(NO₃)₄ od množstva µg fluoridov v 50 ml titrovaného roztoku je na obr. 2. Zistilo sa, že možno presne a reprodukovateľne stanoviť množstvá aj pod 10 µg fluoridov, hoci závislosť v tejto oblasti kalibračnej krivky nie je lineárna. Skutočnosť, že fluoridy destilujeme frakčne a použité titračné stanovenie je veľmi citlivé, dovoľuje nám analyzovať pomerne malé objemy moču. V prvých 100 ml destilátu vydestiluje takmer všetok fluorid zo vzorky, takže pri analýze 10 ml moču zdravého človeka s priemerným obsahom 1 mg F⁻/l sa po rozdelení destilátu titruje približne 5 µg.



Obr. 2. Kalibračná krivka.

Slepý pokus

Keďže použité reagentie obsahujú stanoviteľné množstvo fluoridov, treba pred každou sériou analýz urobiť slepý pokus. Pod týmto pojmom, na rozdiel od pojmu „slepá titrácia“, budeme rozumieť stanovenie fluoridov v množstve redestilovanej vody rovnom množstvu analyzovaného moču, a to postupom zahrnujúcim mineralizáciu i destiláciu. Priemerné množstvo fluoridov, dokázané v chemikáliách použitých na analýzu 5 ml moču za našich podmienok, bolo 2,8 µg, pri analýze 10 ml 5 µg. Tieto množstvá fluoridov potom odčítame od celkového množstva stanoveného analýzou vzoriek.

Reprodukovateľnosť výsledkov

Reprodukovateľnosť výsledkov opísanej metódy sme overili sériou analýz tej istej vzorky moču v rozličných časových intervaloch. Vzorka moču bola od človeka neexponovaného fluoridmi, preto predpokladaný obsah fluoridov je podľa údajov literatúry približne 1 mg/l. Výsledky sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1
Reprodukovateľnosť výsledkov metódy

| Číslo pokusu | Objem moču v ml | Celkové dokázané množstvo $\mu\text{g F}^-$ | Hodnota slepého pokusu $\mu\text{g F}^-$ | Množstvo $\mu\text{g F}^-$ v moči | Obsah F^- v mg/l |
|--------------|-----------------|---|--|-----------------------------------|---------------------------|
| 1 | 5 | 8,4 | 2,8 | 5,6 | 1,12 |
| 2 | 5 | 8,3 | 2,8 | 5,5 | 1,10 |
| 3 | 5 | 9,1 | 2,8 | 6,3 | 1,26 |
| 4 | 5 | 8,2 | 2,8 | 5,4 | 1,08 |
| 5 | 5 | 8,7 | 2,8 | 5,9 | 1,18 |
| 6 | 10 | 18,2 | 5,0 | 13,2 | 1,32 |
| 7 | 10 | 17,4 | 5,0 | 12,4 | 1,24 |
| 8 | 10 | 16,6 | 5,0 | 11,6 | 1,16 |
| 9 | 10 | 16,8 | 5,0 | 11,8 | 1,18 |
| 10 | 10 | 16,5 | 5,0 | 11,5 | 1,15 |

Reprodukovateľnosť výsledkov metódy

Priemerná hodnota obsahu fluoridov, stanovená desiatimi analýzami, je 1,18 mg/l. Priemerná relatívna odchýlka výsledkov od strednej hodnoty je $\pm 4,8\%$.

Štandardná výberová odchýlka [11] je $\pm 0,075 \text{ mg F}^-/\text{l}$. Pre vzorky moču s väčším obsahom fluoridov sa dá predpokladať, že obidve hodnoty budú menšie, preto uvedené odchýlky možno považovať za dostatočnú mieru reprodukovateľnosti výsledkov.

*Skúšky na vydestilovateľnosť fluoridov z aparatúry
a stanovenie štandardných prídavkov*

Skúšať vydestilovateľnosť fluoridov z aparatúry bez spojenia s procesom mineralizácie by mohlo dať skreslené výsledky. Preto sme stanovili prídavky fluoridov k 5 ml moču, s ktorým sme overili reprodukovateľnosť výsledkov. Skutočnosť, že fluoridy vydestilujú do množstva 50 μg takmer kvantitatívne už v $2 \times 100 \text{ ml}$ destilátu, vyplýva z tab. 2. Z objemu $3 \times 100 \text{ ml}$ destilátu vydestilujú fluoridy úplne.

Tabuľka 2
Skúška na vydestilovateľnosť fluoridov

| Číslo pokusu | Pridané množstvo $\mu\text{g F}^-$ | Dokázané $\mu\text{g F}^-$ v 2×100 ml | Dokázané % prídavku v 2×100 ml | Dokázané $\mu\text{g F}^-$ v 3×100 ml | Dokázané % prídavku v 3×100 ml |
|---------------------------------|------------------------------------|--|---|--|---|
| 1 | 10 | 8,9 | 89 | 10,3 | 103 |
| 2 | 10 | 10,6 | 106 | 11,3 | 113 |
| 3 | 20 | 18,4 | 92 | 19,8 | 99 |
| 4 | 20 | 19,1 | 95,5 | 20,7 | 103 |
| 5 | 30 | 29,6 | 98,6 | 31,0 | 103 |
| 6 | 30 | 30,1 | 100,0 | 32,4 | 108 |
| 7 | 40 | 39,1 | 97,8 | 39,7 | 99,2 |
| 8 | 40 | 40,4 | 101 | 40,6 | 101,5 |
| 9 | 50 | 49,1 | 98,2 | 50,1 | 100,2 |
| Priemerné dokázané množstvo (%) | | | 98 | 103 | |

Pretože odchýlky od pridaných množstiev sú v oblasti chýb titračného stanovenia, možno povedať, že na analýzu moču do obsahu $5 \text{ mg F}^-/\text{l}$ stačí zachytávať 2×100 ml destilátu. Pri väčšom obsahu navrhujeme brať na analýzu menej než 10 ml moču.

Na dôkaz spoľahlivosti metódy uvádzame v tab. 3 niekoľko výsledkov analýzy vzoriek moču zamestnancov ZSNP v Žiari nad Hronom.

Tabuľka 3
Stanovenie fluoridov v moči zamestnancov hliníkárne v Žiari nad Hronom

| Číslo vzorky | Paralelné stanovenie | Množstvo $\mu\text{g F}^-$ dokázaných v 5 ml moču | Obsah F^- v mg/l |
|--------------|----------------------|---|---------------------------|
| 1 | 1 | 10,75 | 2,15 |
| | 2 | 10,60 | 2,12 |
| 2 | 1 | 7,6 | 1,52 |
| | 2 | 8,1 | 1,62 |
| 3 | 1 | 17,4 | 3,46 |
| | 2 | 17,2 | 3,44 |
| 4 | 1 | 10,1 | 2,02 |
| | 2 | 10,6 | 2,12 |
| 5 | 1 | 1,55 | 0,31 |
| | 2 | 1,15 | 0,24 |

Vypracovaná metóda má oproti alkalickému spaľovaniu niekoľko predností. Príprava vzoriek moču na destiláciu fluoridov trvá podstatne kratší čas. Odpadlo zahusťovanie moču na vodnom kúpeli, časovo náročné spaľovanie

v peci a obťažné kvantitatívne prevedenie popola do destilačnej banky. Mineralizácia vzorky a vydestilovanie fluoridov sa spojili do jedného procesu. Frakčná destilácia a presné nastavovanie pH pri titrácii dovoľuje brať na analýzu malý objem vzorky. 10 ml moču je postačujúci objem i pri obsahu približne 1 mg F⁻/l. Kompletné stanovenie fluoridov v 10 ml moču trvá skúsenému pracovníkovi maximálne 45 minút a počíta sa s relatívnou odchýlkou 4,8 % pre vzorky s obsahom približne 1 mg F⁻/l.

МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРИДОВ В МОЧЕ МОКРЫМ ПУТЕМ С ПРИМЕНЕНИЕМ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

С. Станковиански, П. Биелы

Кафедра аналитической химии Естественного факультета
Университета им. Коменского, Братислава

Описывается метод микроопределения фторидов в моче, основанный на минерализации образца концентрированной хлорной кислотой при 200—205°, вместо обычно применяемого щелочного сжигания. Продукты минерализации поглощаются в растворе гидроксида натрия, который после окончания процесса присоединяется к хлорной кислоте. В результате этого температура кипения смеси понижается до 130—135° и при этой температуре фториды экстрагируются водяным паром. Отбираются две фракции по 100 мл, в которых фториды определяются титрованием Th(NO₃)₄, применяя в качестве индикатора ализарин-сульфонат натрия при pH 2,8. Для удаления хлора из дистиллятов успешно был применен гидразингидрат.

Разработанный метод имеет ряд преимуществ по сравнению с щелочным сжиганием. Приготовление образцов мочи для отгонки фторидов происходит гораздо быстрее. Не требуется концентрировать мочу на водяной бане, устранено длительное сжигание в печи и сложное количественное перенесение пепла в дистилляционную колбу. Минерализация образца и отгонка фторидов соединены в одну операцию. Для анализа достаточно 10 мл мочи даже при концентрациях около 1 мг F⁻/л. Полный анализ фторидов продолжается максимально 45 минут и относительные отклонения результатов представляют 4,8 % для образцов с содержанием около 1 мг F⁻/л.

Preložila T. Dillingerová

MIKROBESTIMMUNG VON FLUORIDEN IM URIN DURCH NUTZBARMACHUNG DER MINERALISATION AUF NASSEM WEGE

S. Stankoviansky, P. Biely

Lehrstuhl für analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Komenský-Universität, Bratislava

In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode der Mikrobestimmung von Fluoriden im Urin beschrieben, die sich auf das Prinzip der Mineralisierung mit konzentrierter Perchlorsäure bei 200—205 °C, anstelle der traditionellen alkalischen Verbrennung,

gründet. Die Produkte der Mineralisierung werden in einer Lösung von Natriumhydroxid aufgefangen, die nach Beendigung der Mineralisierung zurück in die Perchlorsäure gegossen wird. Dadurch wird der Siedepunkt auf eine Temperatur von 130—135 °C erniedrigt, bei welcher die Fluoride mit Wasserdampf abdestillieren. Es werden zwei Fraktionen zu je 100 ml erfaßt, die denen die Fluoride durch eine Titration mit $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ in Gegenwart von Natriumalizarinsulfonat bei pH 2,8 bestimmt werden. Zur Entfernung des Chlors in den Destillaten wurde mit Erfolg Hydrazinhydrat verwendet.

Die ausgearbeitete Methode hat gegenüber der alkalischen Verbrennung eine Reihe von Vorzügen. Die Zubereitung der Urinproben zur Destillation der Fluoride nimmt eine wesentlich kürzere Zeit in Anspruch. Das Eindicken des Urins am Wasserbad, das zeitraubende Verbrennen im Ofen, und das beschwerliche quantitative Überführen der Asche in den Destillierkolben fällt weg. Die Mineralisierung der Probe und das Abdestillieren der Fluoride wurden in einen einzigen Prozess zusammengefaßt. Für die Analyse genügen 10 ml Urin auch bei einem Gehalt von annähernd 1 mg F^-/l . Eine komplette Bestimmung der Fluoride dauert maximal 45 Min. und man rechnet mit einem relativen Fehler von 4,8 % für eine Probe mit einem Gehalt von annähernd 1 mg F^-/l .

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Dibák O., Čas. lék. čes., *Lékařská věda v zahraničí* **99**, 30 (1960).
2. Hartmann H., Chytrék E., Ammon R., *Z. physiol. Chem.* **265**, 52 (1940).
3. Willard H. H., Winter O. B., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **5**, 7 (1933).
4. Gilman H., Clark R. N., Wiley R. E., Diehl H., *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 2728 (1946)
5. Adams D. F., Koppe R. K., Mayhev D. J., *Anal. Chem.* **29**, 1108 (1957).
6. Huckabay W. B., Welch E. T., Metler A. V., *Analyst* **73**, 170 (1948).
7. Gabovič R., *Ftor i ego gigieničeskoje značeniže*, 47. Medgiz, Moskva 1957.
8. Gericke S., Kurmies B., *Z. anal. Chem.* **132**, 335 (1951).
9. Smith F. A., Garden D. E., *Amer. Ind. Hyg. Assoc. Quart.* **16**, 215 (1955).
10. Adams D. F., Koppe R. K., *Anal. Chem.* **28**, 116 (1956).
11. Eckschlager K., *Chyby chemických rozborů*, 97. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1961.

Do redakcie došlo 12. 9. 1963
V revidovanej podobe 10. 6. 1964

Adresa autorov:

Prof. inž. Samo Stankoviansky, prom. chemik Peter Biely, Katedra analytickej chémie, PFUK, Bratislava, Šmeralova 2.