

Ívóvizek nitráttartalmának súlyszerinti meghatározása a nitronmódszerrel

id. SARUDI IMRE
Szeged Városi Minőségvizsgáló Intézet, Szeged
Érkezett: 1967. július 1.

Az ivó- és háztartási vizek nitráttartalmának pontos meghatározása az egészségügyi vízvizsgálat fontos feladata.

Mióta a nagyobb nitráttartalom egészségre ártalmas hatása ismeretessé vált, egyes államokban különböző felső határértékeket (NO_3 mg/l) állapítanak meg, melyekről feltételezik, hogy az egészségre még nem ártalmasak, s így még nem kifogásolhatók. Másrészt teljes vízelemzésnél a nitráttartalom pontos meghatározása elkerülhetetlen, ha az ásványvíz-elemzésekhez hasonlóan az egyes ionok mennyiségét milligrammgyenértékben is kifejezzük, illetőleg egyenértékszázalékban is megadjuk.

Korunkban igen nagy a vízegészségtani közlemények száma, melyek a nitráttartalom jelentőségével is foglalkoznak. Az újabb időben megjelent közlemények közül e helyen csak háromra kívánok hivatkozni. *Schwille* (1) részletesen foglalkozik talajvizek nitráttartalmával, toxikus tulajdonságával, eredetével és kiemeli a pontos nitrátmeghatározás szükségességét közegészségügyi-technikai vízelemzéseknél. *Müller* (2) a kémiai ivóvíz-vizsgálat jelentőségével foglalkozik, különös tekintettel a nitráttartalomra. *Bohm* (3) közleményében a nitrátmeghatározási módszereket és a nitráttartalom megítélési szempontjait tárgyalja, élelmiszer vízvizsgálatoknál.

A különböző vízminták nitráttartalma rendkívül változó lehet. Gyakorlatomban a legmagasabb érték 799 mg NO_3 /l volt. *Schwille* fentemlített közleményében 650 és 700 mg NO_3 /l értéket közöl mint saját adatait. De megemlíti az 1000 mg/l adatot is, mint más szerző eredményét.

Régebbi adatok: Budapest Székesfőváros Vegyészeti- és Tápszervizsgáló Intézetének (4) 1895. évkönyvében 81 Budapest belterületi kútvíz elemzési adatai találhatók. A legnagyobb értékek: 600,0 726,0, 831,6, 905 és 1140,0 mg/l.* Itt kell megjegyeznem, hogy a kvantitatív nitrátmeghatározást minden vizsgálatnál elvégezték (Schulze – Tiemann módszerével). Igen érdekes a Sajdschitz-i (Csehszlovákia) keserűvíz („Hauptquelle”) szokatlanul nagy nitráttartalma; 1 kg víz 2,740 g NO_3 -t tartalmaz. A vizet *Berzelius* elemezte 1839-ben (5).

Ívóvizek nitráttartalmát általában kolorimetriásan határozzuk meg. Nagy nitráttartalom esetében a kolorimetriás meghatározás természetesen nem alkalmazható, ha nagyobb pontosságra törekszünk. Az 1000 ml vízre való átszámítás miatt az eredmény igen bizonytalanává válik. Teljesen használhatatlan lenne az eredmény, ha a kolorimetriás meghatározott értékből számíthatók ki a milligrammgyenérték számát.

Nagy nitráttartalom meghatározására már régóta a térfogatanalitikai eljárás használatos: megfelelő redukálószer alkalmazásával a nitrátból keletkezett ammóniát a párlatban alkalimetriásan határozzuk meg. *Devarda* módszere a legelterjedtebben használatos. Az ismert kézikönyvek mint *König* (6) és *Bömer – Juckenack – Tillmanns* (7) művei *Devarda* módszerét ajánlják.

* Az évkönyv kimutatásában (192–194. o.) 10, 41, 42, 53 és 64 sorszámú elemzések.

A nitrát súlyszerinti meghatározása nitronnitrát alakjában Busch (8) szerint

Ezt a módszert a legtöbb vízanalitikai könyv ismerteti, a gyakorlatban azonban általában nem terjedt el. A nitron módszert saját gyakorlatomban régóta alkalmazom. Az alább közölt kivitelezésben bírálat tárgyává tettem és alkalmazását célszerűnek tartom.

A nitron-módszert a salétromsav közvetlen meghatározását lehetővé teszi nehezen oldható sójának mérése útján. A leválasztást – mint ismeretes – a difenilendaniolo-dihidrotiazol, röviden nitron-nak nevezett bázissal végezzük. Bruttó képlete: $C_{20}H_{16}N_4$ (mólsúlya: 312,38); a nitrátsó képlete: $C_{20}H_{16}N_4 HNO_3$ (mólsúlya: 375,40).

A nitronnitrát kvantitatív leválasztásához a csapadékkémszer nagy feleslege szükséges. Általában 1 g nitronnal végezzük a leválasztást. (0,1 g NO_3 leválasztásához elméletileg 0,5028 g nitron szükséges.)

A nitronnitrát-csapadék kvantitatív leválása csak hosszabb állás után, 20–24 óra múlva válik teljessé. Az általában ajánlott jégűtés *Winkler* (9) szerint teljesen céltalan, mivel nem rövidíti meg a túltelítettség állapotát.

A nitronnitrát oldhatósága vízben eléggé jelentős. *Winkler* szerint 100 ml vízben 20 °C-on 37,1 mg oldódik. Saját megállapításom szerint a 25 °C-on telített oldat 44,0 mg nitronnitrátot tartalmaz 100 ml-ben.

M e g h a t á r o z á s: 80 ml vizet**, mely 0,01–0,05 g NO_3 -t tartalmaz, 2 n kénsavval, 1 csepp savfelesleggel, megközelítőleg közömbösítünk (metil-oranzs), majd 10 csepp 2 n kénsavval megsavanyítunk. Az oldatot ezután kb. 60 °C-ra melegítjük (hőmérő) és 10 ml nitronoldattal (vékony sugárban, vagy gyors cseppekben) leválasztjuk a nitrátot. Erős kevergetéssel előmozdítjuk a csapadék leválását és a kevergetést az első kristályok megjelenése után is még néhány percn át folytatjuk.

Kb. 24 órai állás után szobahőfokon, 1 G 4 üvegszűrőtégelyen vagy porcelán-szűrőtégelyen szűrünk. Öblítő- és mosófolyadék: nitronnitráttal telített víz. A csapadékot 3–4-szer mossuk. Erős leszívatas után 105–110 °C-on szárítjuk és mint $C_{20}H_{16}N_4 HNO_3$ -t mérjük. Átszámítási tényező NO_3 -ra: 0,1652; és N_2O_5 -re 0,1439.

M e g j e g y z é s: Szélsőségesen nagy nitráttartalom esetén (800–1200 mg NO_3 1 literben) ugyancsak 80 ml vízből indulhatunk ki; a leválasztást ellenben 13 ml*** kémszeroldattal végezzük. A kémszeroldat készítése: 10,0 g nitront 5%-os ecetsavban 100 ml-re oldunk s az oldatot teljesen tisztára szűrjük. A kevés visszamaradó oldhatatlan rész a gyártáskor keletkezett melléktermék. Nagyobb mennyiségű oldhatatlan leginkább a régi gyártású készítmények tartalmaznak. Ilyen készítmény felhasználásakor ajánlatos minden leválasztás előtt kénsavas kémszeroldatot készíteni. Nitronszulfátoldat készítése: 1–1,3 g nitront kis főzőpohárban 30–35 csepp 2 n kénsavat tartalmazó 20 ml vízzel jól elkeverünk és a folyadékot kevergetés közben forrásig hevítjük. A forró folyadékot a nitron oldódásig kevergetjük, szükség szerint újból forrásig hevítjük. A sötétbarna folyadékot ezután hideg vízzel szobahőfokra hűtjük le és kis szűrőn szűrjük. Így egy meghatározáshoz való kémszeroldatot készítünk.

A nitrát mellett jelenlevő salétromsav természetesen szintén csapadékot képez a nitronnal. Az ebből származó pozitív hiba azonban legtöbbször egészen lényegtelen. Ha azonban a nitrátmeghatározást teljesen nitritmentes oldatban akarjuk végezni, akkor a nitritet előzetesen karbamiddal roncsoljuk el *Tillmans* (9) szerint.

** Kis nitráttartalomnál nagyobb mennyiséget párolunk be és a megszárt oldatot 80 ml-re hígítjuk.

*** 0,08–0,1 g NO_3 -t 1,3 g nitronnal választunk le.

A szűrőtégely tisztítása: a kiürített szűrőtégelyen kb. 200 ml forró vizet szivattunk keresztül. Az utolsó csapadékrészecskéket alkohol vagy aceton többszöri átszivattásával távolítjuk el. A kiszáritott szűrőtégely további használatra alkalmas.

Kísérleti eredmények

A nitrátmeghatározás fenti módszerét először tiszta káliumnitrát-oldatokra alkalmaztam. A további kísérleteket olyan oldatokból végeztem, melyek a természetes vizek szokott alkotórészeit (Ca, Mg, SO₄, Cl) nagyobb mennyiségben tartalmazták (1. táblázat).

1. táblázat

A nitrát súlyszerinti meghatározása nitronitrát alakjában, tiszta KNO₃-oldatokban

| Sor-szám | Számított NO ₃ g | Talált NO ₃ g | Különbség mg | Egyéb jelenlevő só |
|----------|-----------------------------|--------------------------|--------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | 0,0924 | 0,0919 | -0,5 | - |
| 2 | 0,0924 | 0,0917 | -0,7 | - |
| 3 | 0,1017 | 0,1006 | -1,1 | - |
| 4 | 0,0500 | 0,0491 | -0,9 | - |
| 5 | 0,0500 | 0,0494 | -0,6 | - |
| 6 | 0,0499 | 0,0499 | ±0,0 | - |
| 7 | 0,0125 | 0,0125 | ±0,0 | - |
| 8 | 0,0125 | 0,0121 | -0,4 | - |
| 9 | 0,0500 | 0,0497 | -0,3 | 10 g MgSO ₄ · 7 H ₂ O |
| 10 | 0,0500 | 0,0504 | +0,4 | 7 g Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O |
| 11 | 0,0500 | 0,0496 | -0,4 | 0,10 g Cl |
| 12 | 0,0500 | 0,0497 | -0,3 | 0,10 g Cl |
| 13 | 0,0500 | 0,0499 | -0,1 | 0,20 g Cl |
| 14 | 0,0500 | 0,0499 | -0,1 | 0,20 g Cl |
| 15 | 0,0500 | 0,0499 | -0,1 | 0,20 g Cl |
| 16 | 0,0500 | 0,0505 | +0,5 | 25 ml 1/5 n CaCl ₂ oldat + + 25 ml telített CaSO ₄ víz |
| 17 | 0,0500 | 0,0506 | +0,6 | 25 ml 1/5 n CaCl ₂ oldat + + 25 ml telített CaSO ₄ víz |
| 18 | 0,0500 | 0,0497 | -0,3 | 60 ml keserűvíz |
| 19 | 0,0500 | 0,0499 | -0,1 | Jelen volt 2,5 mg NO ₂ a leválasztás előtt karbamiddal elroncsolva |

Az eredmények azt mutatják, hogy a kalcium, magnézium, nátrium és a szulfát jelenléte nem befolyásolja az eredményt. A klorid sem zavar, ha mennyisége lényegesen nem haladja meg a 0,2 g-t. Nagy kloridmennyiségeknél nitronhidroklorid válik le, melyet kocsonyaszerű külsejéről felismerhetünk. 1–2 g nátriumklorid jelenléte már használhatatlanná teszi a nitrát eredményét.

A nitronmódszert néhány kútvizre is alkalmaztam (2. táblázat). A víz-minták egyszerű, nyitott, ásott kutakból származtak, tanyai udvarokból. Egy minta kivételével szerves anyagokkal erősen szennyezett vizek voltak.

A Devarda-féle térfogatos nitrátmeghatározás közismerten pontos és jól alkalmazható vizek vizsgálatánál is. Alkalmazásánál azonban arra kell tekintettel lennünk, hogy szerves anyagokkal erősen szennyezett vizekben az erősen

Kútvezek nitráttartalma
mg NO₃ 1000 ml vízben

I. Súly szerint, nitronnitrát alakjában.
II. Térfogatosan, Devarda szerint.

| Sorszám | I. | II. |
|---------|-------|-------|
| 1 | 799,0 | — |
| 2 | 327,0 | 328,0 |
| 3 | 258,4 | — |
| 4 | 224,6 | 224,2 |
| 5 | 173,5 | 175,8 |
| 6 | 122,9 | — |
| 7 | 23,8 | 27,3 |

lúgos közegben a nitrogéntartalmú szervesanyagokból ammónia keletkezik, ami pozitív hibaforrás. Hogy e hibaforrást kiküszöböljük, az amúgyis elvégzendő vakpróbát (a kémszerekből származó ammónia savfogyasztása) a vizsgálandó víz ugyanazon mennyiségének felhasználásával végezzük, mint amennyi vízben a nitrátot határozzuk meg.

A salétomsav súlyszerinti meghatározása nitronnitrát alakjában egyszerű kivitelénél fogva a térfogatos eljárásnál előnyösebb.

IRODALOM

- (1) Schwille, F.: Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen. 6, 25, 1962.
- (2) Müller, J.: Z. U. L. 105, 211, 1957.
- (3) Bohm, E.: D. L. R. 62, 293, 1966.
- (4) Balló, M.: Budapest Székes Főváros Vegyészeti és Tápszervizsgáló Intézetének Évkönyve. 1895. Pesti Könyvnyomda — Részvény-Társaság Budapest. 1896.
- (5) Berzelius elemzését közli:
Jolles, A.: Die Nahrung- und Genussmittel und ihre Beurteilung. Leipzig und Wien. 1926. F. Deuticke. 405 o.
- (6) Grünhut, L., König, J.: Untersuchung von Nahrungs-Genuss-mitteln und Gebrauchsgegenständen. Berlin, 1918. J. Springer, 679. o.
- (7) Bömer, A., Juckenack, A., Tillmans, J.: Handbuch der Lebensmittelchemie Berlin. 1941. J. Springer 135.
- (8) Busch, M.: Z. 9, 464, 1905.
- (9) Winkler, L. W.: Z. angew. Chem. 34, I. 46, 1921.
- (10) Tillmans, J.: Die Chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser. Halle 2. Kiadás. 1932. W. Knapp. 29. o.