

Свойства и токсикологическое значение соединений фтора.

Фтор – элемент 7 группы периодической системы Д.И.Менделеева, в свободном виде в природе не встречается. Его основной минерал флюорит (плавиковый шпат) – CaF_2 встречается в виде месторождений на всех континентах.

Фтор в небольших количествах входит в состав организма человека. Он участвует в образовании эмали зубов, костной ткани, в обмене веществ, в активации некоторых ферментов.

Основные соединения фтора – это фтороводородная (плавиковая) кислота, фториды, гидрофториды металлов, фторбораты и фторсиликаты, а также фторволокна (фторкаучуки, фторопласты), фтороуглероды.

Медицинское значение имеют фторид натрия и фторотан. Натрия фторид находит применение в стоматологии в виде 2% раствора, а также для профилактики кариеса в таблетках по 0,0005 г. Фторотан – это средство для ингаляционного наркоза. Он быстро выводится из организма и почти не вызывает раздражения слизистых оболочек.

Фтор и его соединения сильнотоксичны. Контакт с фтором вызывает раздражение кожи, слизистых оболочек носа и глаз, дерматиты, конъюнктивиты, отек легких. ПДК для фтора составляет 0,03 мг/м³, непереносимая концентрация – 77 мг/м³. Некоторые фторорганические соединения могут медленно выделять фтор или летучие соединения фтора и приводить к хроническим отравлениям. Из ЖКТ всасываются даже плохо растворимые соли. Кислая среда желудочного сока способствует их переходу в растворимое состояние. Выводятся соединения фтора почками.

Фторид натрия – это белый порошок, при действии сильных кислот разлагается с выделением фтороводородной кислоты – сильнейшего раздражающего средства, вызывающего раздражение слизистых оболочек и отек легких. Фторид натрия (технический) применяется в сельском хозяйстве в качестве инсектицида и зооцида.

При отравлении фторидом натрия наблюдаются слабость, головокружение, тошнота, боли под ложечкой, понос, слюнотечение, судороги.

При вскрытии обнаруживают венозное полнокровие внутренних органов, жидкую кровь в полостях сердца, почек, тяжелые дистрофические и некробиотические явления.

Кремнефторид натрия – это белый, иногда желтоватый или сероватый порошок без запаха, малорастворим в холодной воде. Технический кремнефторид применяется в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями сахарной свеклы, хлопчатника, зерновых культур.

Кремнефторид обладает способностью всасываться через кожные покровы. При отравлении кремнефторидами наблюдается поражение нервной системы и нарушение обмена веществ. Явления отравления выражаются обильным слюнотечением, рвотой, болями в животе. Наблюдается сухость кожи, трещины, гнойная сыпь, учащенное дыхание, раздражение слизистых оболочек верхних дыхательных путей. При вдыхании большого количества пыли кремнефторидов может наступить смерть. При хронических отравлениях отмечают заболевания зубов и некоторых костей.

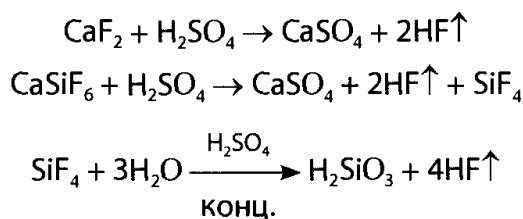
Обнаружение и изолирование фторидов и кремнефторидов.

Изолирование фторидов и кремнефторидов из технических препаратов и биологического материала (органы трупов, рвотные массы, содержимое желудка) проводится в присутствии суспензии оксида кальция для исключения потери исследуемых веществ. В фарфоровый тигель вносят 25 г измельченного объекта, прибавляют 13–14 мл

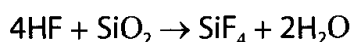
суспензии оксида кальция (5 г оксида кальция и 15 мл воды очищенной). Смесь хорошо перемешивают, смачивают раствором нитрата аммония, высушивают и сжигают. Зола промывают водой и высушивают. В золе должен содержаться малорастворимый фторид или кремнефторид кальция.

Обнаружение фторидов и кремнефторидов в полученной золе проводят с помощью химических реакций «травления» стекла, образования геля ортокремниевой кислоты и с ализаринциркониевым лаком.

Реакция «травления» стекла. Часть золы помещают в платиновый тигель, прибавляют небольшое количество концентрированной серной кислоты. Тигель накрывают часовым стеклом, нижнюю поверхность которого предварительно покрывают слоем воска или парафина и с помощью иглы делают надпись. Тигель оставляют на сутки при комнатной температуре. Затем часовое стекло снимают, освобождают от парафина (воска). Наличие на стекле нанесенной надписи свидетельствует о присутствии в исследуемом объекте фторидов или кремнефторидов.



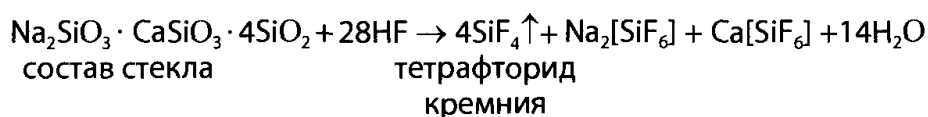
Выделяющийся фтористый водород взаимодействует с оксидом кремния, содержащимся в стекле. Происходит «разъедание» стекла.



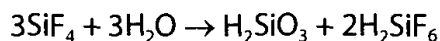
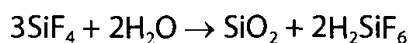
Данная реакция малочувствительна. Предел обнаружения фторидов и скорость проведения реакции можно повысить, если тигель с золой и серной кислотой подогреть. Но в этом случае на стекло наносят слой лака, высушивают и также делают соответствующую надпись.

Реакция образования геля ортокремниевой кислоты. В пробирку вносят часть полученной золы и несколько капель концентрированной серной кислоты. К отверстию пробирки подносят платиновую проволоку (или стеклянную палочку), на конце которой имеется капля воды. Помутнение капли воды указывает на наличие фторидов или кремнефторидов в исследуемой пробе.

Эта реакция основана на том, что при действии серной кислоты на золу выделяется фтористый водород. Он реагирует со стенками пробирки, образуя газообразный тетрафторид кремния.

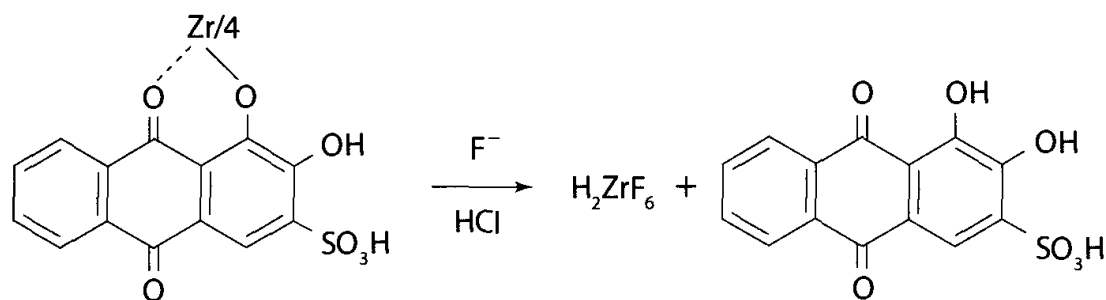


Тетрафторид кремния гидролизуетс водой с образованием геля SiO_2 или H_2SiO_3 и кремнефтористоводородной кислоты.



Наблюдается помутнение капли воды на стеклянной палочке или платиновой проволоке.

Реакция с ализаринциркониевым лаком. На полоску фильтровальной бумаги наносят каплю смеси, состоящей из равных объемов 0,25% раствора ализаринового красного и 0,25% раствора нитрата циркония. После подсушивания на полученное пятно красного цвета наносят каплю исследуемого раствора. При наличии фторидов или кремнефторидов наблюдают изменение окраски пятна на желтую.



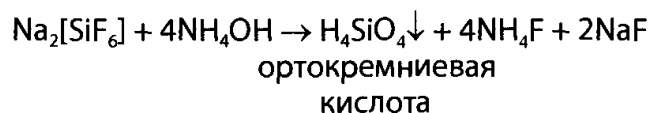
ализаринциркониевый лак
(красного цвета).

Реакция высокочувствительна

ализарин
(желтый)

Реакции отличия фторидов и кремнефторидов. Чтобы отличить препараты фторида от кремнефторидов, используют реакции с раствором аммиака, гидроксидом натрия, солями калия и реакцию образования геля ортокремниевой кислоты.

Реакция с раствором аммиака. К водному раствору исследуемого вещества прибавляют несколько капель 10% водного раствора аммиака. При подогревании в присутствии кремнефторидов выпадает студенистый осадок (нерастворимая ортокремниевая кислота).

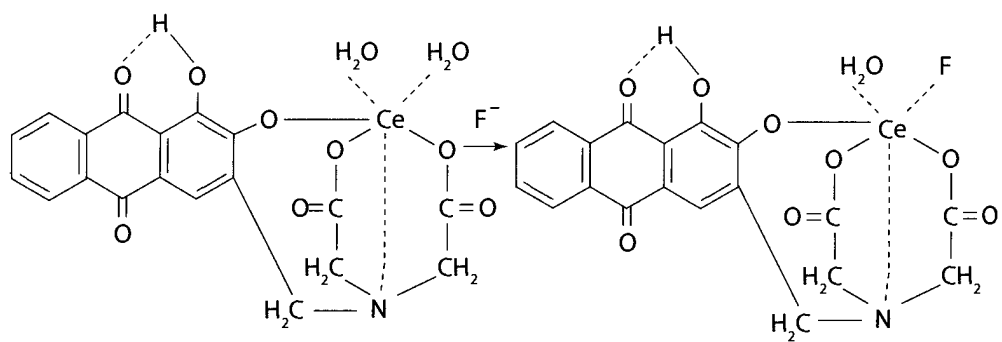


Реакция с раствором гидроксида натрия. К 5 мл водного раствора исследуемого вещества добавляют 3 мл 10% раствора гидроксида натрия. В присутствии кремнефторидов наблюдают образование белого студенистого осадка.

Реакция с солями калия. К 3 мл исследуемого раствора прибавляют 4 мл 5% раствора хлорида калия и 5 мл этилового спирта. В присутствии кремнефторидов выпадает белый осадок состава K_2SiF_6 . Этиловый спирт ускоряет выпадение осадка.

Образование геля ортокремниевой кислоты. В отличие от фторидов, реакция проводится обязательно в платиновом или железном тигле с использованием ранее описанной методики. В этих условиях фториды не дают реакции образования ортокремниевой кислоты.

Количественное определение фторидов. Для количественного определения используют спектрофотометрический метод, основанный на образовании тройного комплекса ализарин-комплексона, церия и фтора. В мерную колбу вместимостью 100 мл вносят 1–10 мл исследуемого раствора, 10 мл 0,0005 М раствора ализарин-комплексона, 2 мл ацетатного буферного раствора (pH=5,0) и прибавляют 10 мл 0,0005 М водного раствора нитрата церия. Содержимое колбы доводят водой до метки и через 10 мин измеряют оптическую плотность при длине волны 610 нм. Содержание фторидов рассчитывают по стандартному раствору фторида натрия.



внутрикомплексное соединение
ализарин-комплексона и церия
(красный цвет)

тройной комплекс ализарин-комплексона,
фтора и церия
(синий цвет)

Метод позволяет определять содержание фторидов в объекте от 5 мг и более.