

ВОДА ПИТЬЕВАЯ**Методы определения массовой концентрации фтора**Drinking water.
Methods of determination of
fluoride content mass cocentration**ГОСТ
4386—81**Взамен
ГОСТ 4386—72

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 28 апреля 1981 г. № 2164 срок действия установлен

с 01.07.82до 01.07.87**Несоблюдение стандарта преследуется по закону**

Настоящий стандарт распространяется на питьевую воду и устанавливает фотометрический метод определения фторида с лантаниларинкомплексом в водной (вариант А) или водноацетонной среде (вариант Б) и потенциометрический метод определения суммарного содержания фтора с использованием фторидного электрода.

Чувствительность фотометрического метода составляет 0,04—0,05 мг/дм³ фторида, потенциометрического метода — 0,19 мг/дм³ фтора.

1. МЕТОДЫ ОТБОРА ПРОБ

- 1.1. Пробы воды отбирают по ГОСТ 24481—80.
- 1.2. Объем пробы воды должен быть не менее 200 мл.
- 1.3. Пробы отбирают в полиэтиленовую посуду и не консервируют.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРИДА. ВАРИАНТ А

2.1. Метод основан на способности фторида образовывать синево-синий растворимый в воде тройной комплекс, в состав которого входит лантан (III), ализаринкомплексон и фторид. Интенсивность окраски раствора измеряют при длине волны 610—620 нм. Определению фторида сильно мешают алюминий и железо; допустимая массовая концентрация алюминия должна быть в

2—3 раза меньше массовой концентрации фторида, а железа не должна превышать 0,3 мг/дм³. В присутствии алюминия и железа, превышающих указанные количества, фтор следует определять потенциометрическим методом.

Аппаратура, реактивы и материалы

2.2.1. Для проведения анализа используют следующую аппаратуру, реактивы и материалы:

фотоэлектроколориметр любой модели ($\lambda=610-620$ нм);

колбы мерные по ГОСТ 1770—74, вместимостью 50, 100 и 1000 мл;

пипетки мерные по ГОСТ 20292—74 с делениями, вместимостью 1, 2, 5, 10 и 25 мл;

колбы стеклянные лабораторные по ГОСТ 25336—82, конические вместимостью 250 и 500 мл;

банки полиэтиленовые вместимостью 500 и 1000 мл;

весы аналитические лабораторные по ГОСТ 24104—80, класс точности 1, 2;

натрий фтористый по ГОСТ 4463—76, х.ч. или ч.д.а.;

натрий уксуснокислый по ГОСТ 199—78, ч.д.а. или х.ч.;

натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, ч.д.а. или х.ч.;

лантан азотнокислый, ч.д.а. или х.ч.;

ализаринкомплексон, ч.д.а.;

кислоту уксусную по ГОСТ 61—75, ч.д.а. или х.ч.;

фиксаналы соляной и азотной кислоты;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77, ч.д.а. или х.ч.;

кислоту азотную по ГОСТ 4461—77, ч.д.а. или х.ч.

воду дистиллированную по ГОСТ 6709—72.

2.3. Подготовка к анализу

2.3.1. *Приготовление основного стандартного раствора фтористого натрия с содержанием 0,1 мг/см³ фторида*

Фтористый натрий в количестве 0,2811 г, высушенный предварительно до постоянной массы при 105°С, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 мл, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде с плотно закрытой пробкой. Срок хранения до 3 мес.

2.3.2. *Приготовление рабочего стандартного раствора*

Рабочий стандартный раствор с содержанием 0,005 мг/см³ фторида готовят разбавлением в 20 раз основного стандартного раствора, 5 мл этого раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Раствор готовят в день проведения анализа.

2.3.3. *Приготовление 0,0005 М раствора ализаринкомплексона*

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ помещают 0,1927 г ализаринкомплексона, смачивают навеску реактива пятью-шестью каплями 4%-ного раствора гидроокиси натрия для лучшего рас-

творения, приливают примерно 500 мл дистиллированной воды, добавляют 0,25 г ацетата натрия и перемешивают раствор до растворения реагента. Затем приливают по каплям 0,1 н. раствор соляной кислоты до перехода окраски раствора из красно-оранжевой в желтую (это соответствует $\text{pH} \sim 5$) и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в склянке из темного стекла в холодильнике. Срок хранения до 1 мес.

2.3.4. Приготовление 0,0005 М раствора нитрата лантана

В мерную колбу вместимостью 1000 мл помещают 0,2166 г шестиводного нитрата лантана, приливают 200—300 мл дистиллированной воды, добавляют 1 мл 1 н. раствора азотной кислоты, растворяют соль при перемешивании и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Срок хранения раствора до 1 года.

2.3.5. Приготовление ацетатного буферного раствора ($\text{pH} = 4,5 \pm 0,2$)

В стакан вместимостью 500 мл помещают 105 г трехводного ацетата натрия, приливают примерно 300—400 мл дистиллированной воды, растворяют соль перемешиванием, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 мл, приливают 100 мл ледяной уксусной кислоты, перемешивают и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой; pH раствора проверяют потенциметрически.

2.3.6. Приготовление 0,1 н. раствора гидроокиси натрия

4 г гидроокиси натрия растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

2.3.7. Приготовление 0,1 н. раствора соляной кислоты

Раствор готовят из фиксаля соляной кислоты.

2.3.8. Приготовление 1 н. раствора азотной кислоты

Раствор готовят из фиксаля азотной кислоты (разбавляя раствор до объема 100 мл дистиллированной водой).

2.4. Проведение анализа

2.4.1. При массовой концентрации фторида 1—2 мг/дм³ объем анализируемой пробы воды должен быть 10 мл, при массовой концентрации фтора меньше 1—2 мг/дм³ — 25 мл.

В мерную колбу вместимостью 50 мл приливают 10 мл анализируемой воды, затем 5 мл раствора ализаринкомплексона, 1,5 мл буферного раствора и 5 мл нитрата лантана. Раствор перемешивают, доливают дистиллированной водой до метки, опять перемешивают и оставляют стоять раствор в течение 1 ч в темном месте. После этого измеряют оптическую плотность раствора в кювете с толщиной слоя 30 мм при длине волны 610—620 нм относительно раствора холостого опыта. Массовую концентрацию фтора в пробе находят по градуировочному графику.

2.5. Построение градуировочного графика

2.5.1. В мерные колбы вместимостью 50 см³ помещают 0; 0,5;

1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 6,0 см³ рабочего стандартного раствора фтористого натрия, что соответствует 0,0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 и 30,0 мкг фторида, приливают в каждую колбу дистиллированную воду до объема примерно 15—20 мл и дальнейший ход анализа проводят так же, как указано в п. 2.4.1.

Для построения градуировочного графика анализ повторяют еще два-три раза.

Строят градуировочный график зависимости оптической плотности растворов от массовой концентрации фторида, откладывая по оси абсцисс массовую концентрацию фторида в микрограммах, а по оси ординат значение оптической плотности. Построение графика повторяют для каждой новой партии реагентов и не реже одного раза в месяц.

2.6. Обработка результатов

Массовую концентрацию фторида (X) в анализируемой воде в мг/дм³ рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C}{V},$$

где C — количество фторида в пробе, найденное по градуировочному графику, мкг;

V — объем воды, взятый для анализа, мл.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 5% при массовой концентрации фтора на уровне предельно допустимой концентрации.

Вычисления проводят с точностью до двух значащих цифр.

Сходимость результата анализа (A) в процентах вычисляют по формуле

$$A = \frac{2(P_1 - P_2)}{P_1 + P_2} \cdot 100,$$

где P_1 — больший результат из двух параллельных определений;

P_2 — меньший результат из двух параллельных определений.

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРИДА. ВАРИАНТ Б

3.1. Метод определения основан на том же принципе, что и вариант А, но для повышения оперативности определение проводят в водноацетоновой среде, в которой полнота развития окраски тройного комплекса лантана (III), ализаринкомплексона и фторида достигается через 15 мин.

3.2. Аппаратура, реактивы и материалы

3.2.1. Используются аппаратура, реактивы и материалы, указанные в п. 2.2.1, а также ацетон по ГОСТ 2603—79, ч.д.а. или х.ч.

3.3. Подготовка к анализу

3.3.1. Стандартные растворы фтористого натрия и все остальные растворы реактивов готовят по пп. 2.3.1.—2.3.5.

3.3.2. Приготовление смешанного водно-ацетонового раствора реagensов

Смешивают 10 частей раствора нитрата лантана, 10 частей раствора ализаринкомплексона, 2 части ацетатного буферного раствора и 25 частей ацетона. Этот раствор хранят в склянке из темного стекла в холодильнике. Срок хранения не более недели.

3.4. Проведение анализа

3.4.1. В мерную колбу вместимостью 50 мл помещают не более 25 мл анализируемой воды, чтобы массовая концентрация в ней фторида была 0,02—0,4 мг/дм³, приливают 25 мл смешанного раствора реagensов, перемешивают, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, перемешивают и через 15 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 610—620 нм в кювете с толщиной слоя 30 мм относительно раствора холостого опыта. Массовую концентрацию фторида в пробе воды находят по градуировочному графику.

3.5. Построение градуировочного графика

3.5.1. В мерные колбы вместимостью 50 мл помещают 0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 и 4,0 мл рабочего стандартного раствора фтористого натрия, что соответствует 0,0; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 и 20,0 мкг фторида, приливают дистиллированную воду до объема примерно 15—20 мл и дальнейший ход анализа проводят так же, как указано в п. 3.4.1.

Для построения градуировочного графика анализ повторяют еще два-три раза.

Строят градуировочный график зависимости оптической плотности растворов от массовой концентрации фторида, откладывая по оси абсцисс массовую концентрацию фторида в микрограммах, а по оси ординат значение оптической плотности. Построение графика повторяют для каждой новой партии реagensов и не реже одного раза в месяц.

3.6. Обработка результатов

Массовую концентрацию фторида в анализируемой воде рассчитывают по формуле, указанной в п. 2.6.

4. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА

4.1. Для определения суммарного содержания фтора в анализируемой воде используют электродную систему, состоящую из измерительного фторидного электрода, чувствительного к ионам фторида, и вспомогательного хлорсеребряного электрода.

Измерение потенциала фторидного электрода проводят высокоомным рН-метром-милливольтметром, заменив стеклянный электрод на фторидный, или же специальным ионометром. Мешающее

влияние алюминия и железа до массовой концентрации, равной их предельно допустимой концентрации в питьевой воде, устраняется введением в анализируемую пробу буферного раствора, содержащего цитрат натрия и трилон Б, которые разрушают комплексы фтора и переводят весь присутствующий фтор в состояние фторида.

4.2. Аппаратура, реактивы и материалы

4.2.1. Для проведения анализа используют следующую аппаратуру, реактивы и материалы:

высокоомный рН-метр-милливольтметр типа рН-340 или рН-121 или другой модели, предназначенный для работы с ионоселективными электродами, или иономер типа ЭВ-74;

мешалка магнитная (любая модель);

электрод фторидный типа ЭФ-VI;

колбы мерные по ГОСТ 1770—74, вместимостью 100, 500 и 1000 мл.

пипетки мерные по ГОСТ 20292—74, с делениями вместимостью 1, 2, 5, 10 и 20 мл;

стаканы стеклянные лабораторные по ГОСТ 25336—82, вместимостью 50 мл;

колбы стеклянные лабораторные по ГОСТ 25336—82 с притертыми пробками;

банки полиэтиленовые вместимостью 250, 500 и 1000 мл;

натрий фтористый по ГОСТ 4463—76, х. ч. или ч. д. а.;

натрий уксуснокислый по ГОСТ 199—78, ч. д. а., х. ч.;

натрий хлористый по ГОСТ 4233—77, х. ч. или ч. д. а.;

натрий лимоннокислый трехзамещенный по ГОСТ 22280—76, ч. д. а.;

кислоту уксусную по ГОСТ 61—75, ч. д. а. или х. ч.;

соль динатриевую этилендиамин -N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты 2-водную (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, ч. д. а. или х. ч.;

воду дистиллированную по ГОСТ 6709—72;

4.3. Подготовка к анализу

4.3.1. *Приготовление основного стандартного 0,1 М раствора фтористого натрия*

В мерную колбу вместимостью 1000 мл помещают 4,1990 г фтористого натрия, высушенного предварительно до постоянной массы при 105°С, растворяют и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Этот раствор имеет величину $pF=1$ (массовую концентрацию 1,9 г/дм³ фторида). Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде с плотно закрытой пробкой. Срок хранения до 6 мес.

4.3.2. *Приготовление рабочих стандартных 0,01; 0,001; 0,0001 и 0,00001 М растворов фтористого натрия*

Для приготовления 0,01 М раствора фтористого натрия 10 см³ основного стандартного раствора разбавляют дистиллированной

водой до 100 мл в мерной колбе. Этот раствор имеет величину $pF=2$ (массовую концентрацию 190 мг/дм^3).

0,001 М раствор фтористого натрия готовят разбавлением 10 мл 0,001 М раствора до 100 мл дистиллированной водой в мерной колбе. Данный раствор имеет $pF=3$ (массовую концентрацию 19 мг/дм^3).

Для приготовления 0,0001 М раствора фтористого натрия 10 мл 0,001 М раствора разбавляют дистиллированной водой до 100 мл в мерной колбе. Этот раствор имеет величину $pF=4$ (массовую концентрацию $1,9 \text{ мг/дм}^3$).

0,00001 М раствор фтористого натрия готовят разбавлением 10 мл 0,0001 М раствора до 100 мл дистиллированной водой в мерной колбе. Этот раствор имеет величину $pF=5$ (массовую концентрацию $0,19 \text{ мг/дм}^3$).

Все рабочие-стандартные растворы готовят в день проведения анализа.

4.3.3. Приготовление ацетатно-цитратного буферного раствора ($pH=5 \pm 0,2$)

В мерную колбу вместимостью 500 мл помещают 52,00 г уксуснокислого натрия, 29,20 г хлористого натрия, 3,00 г лимоннокислого натрия, 0,30 г трилона Б и 8 см^3 уксусной кислоты, приливают 200—300 мл дистиллированной воды, растворяют соли и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. pH раствора проверяют потенциометрически. Раствор следует хранить в холодильнике. Срок хранения до 3 мес.

4.3.4. Подготовка к работе фторидного электрода

Новый фторидный электрод следует предварительно выдержать погруженным в 0,001 М раствор фтористого натрия в течение суток, а затем тщательно промыть дистиллированной водой. Когда работа с электродом проводится ежедневно, его хранят, погрузив в 0,0001 М раствор фтористого натрия. При длительных перерывах в работе электрод хранят в сухом состоянии.

4.4. Проведение анализа

4.4.1. Подготавливают к работе используемый pH-метр-милливольтметр или иономер.

В стакан вместимостью 50 мл помещают 20 мл анализируемой воды (температура воды не должна отличаться от температуры стандартных растворов, по которым калибруют электрод, более чем на $\pm 2^\circ \text{C}$, в противном случае воду следует подогреть или охладить до требуемой температуры). Затем помещают в раствор магнит от магнитной мешалки, приливают 10 мл ацетатно-цитратного буферного раствора и погружают в раствор тщательно промытые дистиллированной водой и анализируемой водой фторидный и вспомогательный электроды, следя за тем, чтобы к поверхности мембраны фторидного электрода не прилипли пузырьки воздуха. Перемешивают раствор магнитной мешалкой и отсчитывают ус-

тановившееся стабильное значение потенциала в милливольтгах. По градуировочному графику находят величину pF анализируемой воды, а затем по таблице пересчета величины pF в мг/дм^3 находят массовую концентрацию фтора в воде в мг/дм^3 .

4.5. Построение градуировочного графика

4.5.1. В стакан вместимостью 50 мл вливают 20 мл 0,01 М рабочего стандартного раствора ($pF=2$), помещают в раствор магнит от магнитной мешалки, приливают 10 мл ацетатно-цитратного буферного раствора и измеряют установившееся стабильное значение потенциала в милливольтгах при перемешивании раствора магнитной мешалкой. После этого электроды тщательно несколько раз отмывают в дистиллированной воде, сушат промоканием фильтровальной бумагой и дважды ополаскивают следующим анализируемым стандартным раствором. В другой стакан вместимостью 50 мл наливают 20 мл 0,001 М ($pF=3$) рабочего стандартного раствора, погружают в раствор магнит, приливают 10 мл ацетатно-цитратного буферного раствора, включают магнитную мешалку и измеряют установившееся значение потенциала в милливольтгах. Далее аналогичным способом измеряют потенциалы электрода в 0,0001 М рабочем стандартном растворе ($pF=4$) и в 0,00001 М растворе ($pF=5$). При выполнении измерений необходимо следить за тем, чтобы на поверхности мембраны фторидного электрода не налипали пузырьки воздуха.

По результатам измерений строят градуировочный график в координатах, откладывая по оси абсцисс величину pF стандартных растворов в милливольтгах, а по оси ординат значение потенциала в милливольтгах.

Градуировочный график следует проверять каждый раз перед работой по двум-трем точкам рабочих стандартных растворов. При построении градуировочного графика проверяют также правильность работы фторидного электрода (крутизна характеристики электрода). При измерении потенциалов рабочих стандартных растворов он должен изменяться от раствора к раствору на величину (56 ± 3) мВ. Если такая зависимость значения потенциала от величины pF не соблюдается, то фторидный электрод следует регенерировать вымачиванием в 0,001 М растворе фторидного натрия в течение суток, а затем тщательно отмыть дистиллированной водой.

4.6. Обработка результатов

Массовую концентрацию фтора (X_1) в анализируемой воде в мг/дм^3 вычисляют по формуле

$$X_1 = C,$$

где C — массовая концентрация фтора, найденная по градуировочному графику по величине pF анализируемой воды и переведенная в мг/дм^3 по таблице пересчета.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 10% при массовой концентрации фтора на уровне предельно допустимой концентрации.

Вычисления проводят с точностью до двух значащих цифр.

Сходимость результата анализа (A) в процентах вычисляют по формуле

$$A = \frac{2(P_1 - P_2)}{P_1 + P_2},$$

где P_1 — больший результат из двух параллельных определений;
 P_2 — меньший результат из двух параллельных определений.

ТАБЛИЦА
пересчета величины ρF в мг/дм^3 фтора

ρF	мг/дм^3	ρF	мг/дм^3	ρF	мг/дм^3	ρF	мг/дм^3	ρF	мг/дм^3	ρF	мг/дм^3	ρF	мг/дм^3
5,02	0,18	4,72	0,36	4,42	0,72	4,12	1,44	3,82	2,87	3,52	5,74	3,22	11,46
5,00	0,19	4,70	0,38	4,40	0,76	4,10	1,51	3,80	2,90	3,50	6,00	3,20	11,99
4,98	0,20	4,68	0,40	4,38	0,79	4,08	1,58	3,78	3,15	3,48	6,29	3,18	12,56
4,96	0,21	4,66	0,42	4,36	0,83	4,06	1,65	3,76	3,41	3,46	6,59	3,16	13,15
4,94	0,22	4,64	0,44	4,34	0,87	4,04	1,73	3,74	3,46	3,44	6,89	3,14	13,78
4,92	0,23	4,62	0,46	4,32	0,92	4,02	1,81	3,72	3,63	3,42	7,22	3,12	14,42
4,90	0,24	4,60	0,48	4,30	0,95	4,00	1,90	3,70	3,80	3,40	7,56	3,10	15,09
4,88	0,25	4,58	0,50	4,28	1,00	3,98	2,00	3,68	3,97	3,38	7,92	3,08	15,81
4,86	0,26	4,56	0,52	4,26	1,05	3,96	2,09	3,66	4,16	3,36	8,30	3,06	16,55
4,84	0,27	4,54	0,55	4,24	1,09	3,94	2,19	3,64	4,35	3,34	8,68	3,04	17,33
4,82	0,28	4,52	0,57	4,22	1,15	3,92	2,28	3,62	4,56	3,32	9,10	3,02	18,15
4,80	0,29	4,50	0,60	4,20	1,20	3,90	2,39	3,60	4,77	3,30	9,52	3,00	19,00
4,78	0,32	4,48	0,63	4,18	1,26	3,88	2,50	3,58	4,99	3,28	9,975		
4,76	0,33	4,46	0,66	4,16	1,31	3,86	2,62	3,56	5,23	3,26	10,45		
4,74	0,35	4,44	0,69	4,14	1,38	3,84	2,76	3,54	5,47	3,24	10,93		