УДК 663.64:543.3:006.354 Группа Р19

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ВОДЫ МИНЕРАЛЬНЫЕ ПИТЬЕВЫЕ ЛЕЧЕБНЫЕ, ЛЕЧЕБНО-СТОЛОВЫЕ И ПРИРОДНЫЕ СТОЛОВЫЕ

Методы определения фторид-ионов

ГОСТ 23268.18—78

Drinking medicinal, medicinal-table and natural-table mineral waters. Methods of determination of fluoride ions

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 1 сентября 1978 г. № 2420 срок действия установлен

с 01.01.80
до 01.01.85

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на лечебные, лечебно-столовые и природные столовые питьевые минеральные воды и устанавливает потенциометрический и колориметрический методы определения фторид-ионов.

1. ОТБОР ПРОБ

1.1. Отбор проб — по ГОСТ 23268.0—78.

1.2. Объем пробы воды для определения фторид-ионов должен быть не менее 150 $см^3$.

2. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРИД-ИОНОВ

2.1. Сущность метода

Метод основан на прямом определении массовой концентрации фторид-ионов с использованием фторидного селективного электрода.

Метод позволяет определять фторид-ионы в минеральных водах любой минерализации при содержании от 0,005 до 50 мг фторид-ионов в пробе.

2.2. Аппаратура, материалы и реактивы

Фторидный селективный электрод.

Потенциометр переменного тока измерительный по ГОСТ 11921—78.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

Переиздание. Сентябрь 1983 г.

gost.e-ecolog.ru

Весы лабораторные аналитические.

Весы технические типа ВЛТ-200.

Мешалка магнитная ММ-3.

Приборы мерные лабораторные стеклянные по ГОСТ 20292—74, пипетки вместимостью 1, 2, 5, 10, 25 см³.

Посуда мерная лабораторная стеклянная по ГОСТ 1770—74, вместимостью: колбы 50, 100, 500, 1000 см³; цилиндры 200, 250 см³.

Стаканы из фторопласта или полиэтилена вместимостью 70 см³, диаметром 45 мм.

Натрий хлористый по ГОСТ 4283—77.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463—76.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652—73.

Фосфатный буферный раствор pH 6,86, фиксанал для приготовления образцовых буферных растворов для pH-метрии.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72.

Все реактивы должны быть квалификации х.ч. или ч.д.а.

2.3. Подготовка к анализу

2.3.1. *Приготовление 0,5 М раствора фтористого натрия*

10,4970 г фтористого натрия взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в дистиллированной воде и объем раствора доводят дистиллированной водой до метки (раствор № 1).

2.3.2. *Приготовление 0,1 М раствора фтористого натрия*

20 см³ 0,5 М раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и объем раствора доводят дистиллированной водой до метки (раствор № 2).

2.3.3. *Приготовление $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора фтористого натрия*

10 см³ 0,1 М раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и объем раствора доводят дистиллированной водой до метки (раствор № 3).

2.3.4. *Приготовление $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора фтористого натрия*

1 см³ 0,1 М раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и объем раствора доводят дистиллированной водой до метки (раствор № 4).

2.3.5. *Приготовление $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора фтористого натрия*

1 см³ $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и объем раствора доводят дистиллированной водой до метки.

2.3.6. *Приготовление $1 \cdot 10^{-6}$ М раствора фтористого натрия*

1 см³ $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и объем раствора доводят дистиллированной водой до метки (раствор № 5).

2.3.7. *Приготовление 1 н. раствора хлористого натрия*

58,4427 г хлористого натрия взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³,

растворяют в дистиллированной воде и объем раствора доводят дистиллированной водой до метки.

2.3.8. *Приготовление 0,1 н. раствора хлористого натрия*

100 см³ 1 н. раствора хлористого натрия помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и объем раствора доводят дистиллированной водой до метки.

2.3.9. *Приготовление насыщенного раствора трилона Б (комплексона III)*

1,6 г комплексона III растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

2.3.10. *Приготовление буферного фосфатного раствора*

Фосфатный буферный раствор готовят из фиксанала. Содержимое ампулы для приготовления фосфатного буферного раствора с pH 6,86 количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, растворяют в дистиллированной воде и объем раствора доводят дистиллированной водой до метки.

2.3.11. *Подготовка к работе фторидного селективного электрода*

Новый фторидный селективный электрод помещают в $1 \cdot 10^{-4}$ М раствор фтористого натрия и выдерживают в нем в течение 24 ч. Смешивают 10 см³ 0,1 М раствора фтористого натрия с 10 см³ 0,1 М раствора хлористого натрия и полученным раствором заполняют фторидный селективный электрод на 0,7 объема.

2.4. Проведение анализа

2.4.1. В мерную колбу вместимостью 50 см³ вносят 25 см³ минеральной воды, 2 см³ фосфатного буферного раствора pH 6,86, 5 см³ 1 н. раствора хлористого натрия (при минерализации анализируемой воды более 10 г/дм³ раствор хлористого натрия не добавляют), 1 см³ насыщенного раствора комплексона III и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Содержимое колбы переливают в стаканчик из фторопласта или полиэтилена.

В раствор погружают фторидный селективный электрод и измеряют разность потенциалов с помощью потенциометра.

Измерение проводят при перемешивании раствора магнитной мешалкой.

Содержание фторид-ионов находят по градуировочному графику.

Фторидный электрод и электролитический ключ после каждого измерения промывают 4—5 кратным количеством дистиллированной воды.

2.4.2. *Построение градуировочного графика*

В пять мерных колб вместимостью 100 см³ соответственно отмеривают 20 см³ раствора № 1, 10 см³ раствора № 2, 1 см³ раствора № 2, 1 см³ раствора № 3, 1 см³ раствора № 4. В каждую колбу доводят 4 см³ фосфатного буферного раствора pH 6,86, 2 см³

насыщенного раствора комплексона III, 10 см³ 1 н. раствора хлористого натрия (в первые две колбы 1 н. раствор хлористого натрия не добавляют). В полученных эталонных растворах измеряют разность потенциалов с помощью фторидного селективного электрода. Замеры производят в стаканчиках из фторопласта или полиэтилена.

Сначала измеряют разность потенциалов в дистиллированной воде, а затем в эталонных растворах в порядке увеличения в них содержания фторид-ионов.

При построении градуировочного графика электроды и электролитический ключ дистиллированной водой не ополаскивают.

На основе полученных данных строят градуировочный график зависимости потенциала электрода от массовой концентрации фторид-ионов в растворе. Для его построения на миллиметровой бумаге по оси абсцисс откладывают значение отрицательного логарифма содержания фторид-ионов в эталонных растворах, а на оси ординат — значение потенциалов.

По окончании работы фторидный селективный электрод и электролитический ключ обмывают 4—5-кратным количеством дистиллированной воды при работающей мешалке.

Селективный фторидный электрод хранят в растворе № 5.

2.5. Обработка результатов

Массовую концентрацию фторид-ионов (X), мг/дм³, вычисляют по формуле

$$X = \frac{CV \cdot 19 \cdot 1000}{V_1},$$

где C — массовая концентрация фторид-ионов, найденная по градуировочному графику, М (г-моль/дм³);

V — объем раствора, в котором производят определение, см³;

19 — грамм-моль фтора;

V_1 — объем минеральной воды, взятый на анализ, см³.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 8%.

3. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод предназначен для определения фторид-ионов в воде с минерализацией не более 5 г/дм³.

3.1. Сущность метода

Метод основан на изменении цвета циркон-ализаринового комплексного соединения в результате образования бесцветного более прочного комплексного соединения фторид-ионов с цирконием (IV).

Метод позволяет определять при визуальном колориметрическом определении от 0,05 до 0,14 мг, а при использовании фотоколориметра — от 0,05 до 0,25 мг фторид-ионов в пробе.

3.2. Аппаратура, материалы, реактивы

Приборы мерные лабораторные стеклянные по ГОСТ 20292—74, пипетки вместимостью 1, 2, 5, 10, 25 см³.

Посуда мерная лабораторная стеклянная по ГОСТ 1770—74, колбы вместимостью 100, 500, 1000 см³.

Цилиндры колориметрические стеклянные, вместимостью 100 см³.

Фотоэлектроколориметр (ФЭК).

Кюветы с толщиной слоя 20 мм.

Весы лабораторные аналитические.

Весы технические типа ВЛТ-200.

Стаканы по ГОСТ 25336—82, вместимостью 100 см³.

Кислота азотная фиксанал, 0,1 н. раствор.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463—76.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

Цирконил азотнокислый.

Цирконил хлористый.

Ализариновый красный С.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72.

Бумага универсальная индикаторная.

Все реактивы должны быть квалификации х.ч. или ч.д.а.

3.3. Подготовка к анализу

3.3.1. Приготовление основного стандартного раствора фтористого натрия — по ГОСТ 4212—76.

1 см³ раствора содержит 1 мг фторид-ионов.

3.3.2. *Приготовление рабочего стандартного раствора фтористого натрия*

10 см³ основного стандартного раствора фтористого натрия помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки.

1 см³ раствора содержит 0,01 мг фторид-ионов.

3.3.3. *Приготовление 0,1 н. раствора азотной кислоты*

Раствор готовят из фиксанала. Содержимое ампулы для приготовления 0,1 н. раствора азотной кислоты количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и объем раствора доводят дистиллированной водой до метки.

3.3.4. *Приготовление кислого цирконал-ализаринового индикатора*

В одну колбу помещают 0,3 г хлористого цирконила, в другую — 0,07 г ализаринового красного С, взвешенных с погрешностью не более 0,01 г. Каждую навеску растворяют в 50 см³ ди-

стиллированной воды и сливают растворы в мерную колбу вместимостью 1000 см³. Готовят раствор смеси кислот. Для этого в одну колбу приливают 300 см³ дистиллированной воды и 100 см³ концентрированной соляной кислоты плотностью 1,19, во вторую колбу приливают 400 см³ дистиллированной воды и 33,3 см³ серной кислоты плотностью 1,84. Растворы кислот охлаждают и осторожно смешивают.

Приготовленный раствор смеси кислот аккуратно приливают в колбу с растворами хлористого цирконила и ализаринового красного С и объем раствора доводят дистиллированной водой до метки.

Приготовленный кислый циркон-ализариновый индикатор хранят в склянке из темного стекла в течение 6 месяцев.

3.3.5. *Приготовление раствора ализаринового красного С*

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ помещают 0,75 г ализаринового красного С, взвешенного с погрешностью не более 0,01 г, растворяют в дистиллированной воде и объем раствора доводят дистиллированной водой до метки.

3.3.6. *Приготовление кислого раствора хлористого цирконила*

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ помещают 0,354 г хлористого цирконила ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), взвешенного с погрешностью не более 0,01, растворяют в 600 см³ дистиллированной воды, приливают 33,3 см³ концентрированной серной кислоты плотностью 1,84, содержимое перемешивают, охлаждают, добавляют 100 см³ концентрированной соляной кислоты плотностью 1,19, снова перемешивают, охлаждают и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки.

3.4. Проведение анализа

Определению фторид-ионов мешают гидрокарбонат-ионы при содержании более 400 мг/дм³, мешающее влияние которых устраняют, добавляя к пробе анализируемой воды 0,1 н. раствор азотной кислоты в количестве, эквивалентном содержанию гидрокарбонат-ионов.

Присутствие в анализируемой воде хлорид-ионов более 2000 мг/дм³, сульфат-ионов более 600 мг/дм³, ионов железа (III) более 2 мг/дм³ вызывает ошибку при определении фторид-ионов, которую уменьшают, добавляя в эталонные растворы мешающие компоненты в количестве, равном их содержанию в анализируемой воде.

3.4.1. *Визуальное определение*

В колориметрический цилиндр вместимостью 100 см³ вносят от 25 до 100 см³ минеральной воды с содержанием в ней от 0,05 до 0,14 мг фторид-ионов, объем пробы доводят дистиллированной водой до 100 см³. Одновременно готовят шкалу эталонных растворов с содержанием фторид-ионов 0,00; 0,05; 0,10; 0,20;

0,30; 0,40; 0,50; 0,60; 0,70; 0,80; 0,90; 1,00; 1,10; 1,20; 1,30; 1,40 мг/дм³. Для этого в колориметрические цилиндры вводят соответственно 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; 11,0; 12,0; 13,0; 14,0 см³ рабочего стандартного раствора фтористого натрия и объем растворов доводят дистиллированной водой до 100 см³. В каждый цилиндр вносят по 10 см³ кислого циркон-ализаринового индикатора, перемешивают и ставят в прохладное место.

Через 1 ч сравнивают интенсивность цвета анализируемой воды с интенсивностью цвета эталонных растворов.

Готовят эталонные растворы в пределах определяемых значений фторид-ионов для данной воды.

3.4.2. *Фотоколориметрическое определение*

Фотоколориметрический метод определения фторид-ионов применяется при возникновении разногласий в оценке качества минеральной воды.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ отмеривают от 25 до 100 см³ анализируемой воды с содержанием от 0,05 до 0,25 мг фторид-ионов, доводят объем пробы дистиллированной водой до метки, приливают 5 см³ раствора ализаринового красного С и 5 см³ кислого раствора хлористого цирконила. Раствор тщательно перемешивают, выдерживают в течение 1 ч при комнатной температуре и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром (λ=520—550 нм) в кюветах с толщиной слоя 20 мм.

Массовую концентрацию фторид-ионов определяют по градуировочному графику.

3.4.3. *Построение градуировочного графика*

В мерные колбы вместимостью 100 см³ вносят 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; 11,0; 12,0; 13,0; 14,0; 15,0; 16,0; 17,0; 18,0; 19,0; 20,0; 21,0; 22,0; 23,0; 24,0; 25,0 см³ рабочего стандартного раствора фтористого натрия, объем растворов доводят дистиллированной водой до метки. Полученные эталонные растворы содержат соответственно 0,00; 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60; 0,70; 0,80; 0,90; 1,00; 1,10; 1,20; 1,30; 1,40; 1,50; 1,60; 1,70; 1,80; 1,90; 2,00; 2,10; 2,20; 2,30; 2,40; 2,50 мг/дм³ фторид-ионов. В каждую колбу приливают 5 см³ раствора ализаринового красного С и 5 см³ кислого раствора хлористого цирконила. Растворы тщательно перемешивают, выдерживают в течение 1 ч при комнатной температуре и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром (λ=520—550 нм) в кювете с толщиной слоя 20 мм.

На основе полученных данных строят градуировочный график зависимости оптической плотности раствора от массовой концентрации фторид-ионов.

3.5. Обработка результатов

Массовую концентрацию фторид-ионов (X), мг/дм^3, вычисляют по формуле

$$X = \frac{aV_1}{V},$$

где a — массовая концентрация фторид-ионов, определенная по шкале эталонных растворов или по градуировочному графику, мг/дм^3;

V_1 — объем, до которого разбавлена проба, см^3;

V — объем исследуемой воды, взятый на анализ, см^3.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,1 мг/дм^3 при визуальной колориметрии и 5% при использовании ФЭКа.

СОДЕРЖАНИЕ

ГОСТ 23268.0—78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Правила приемки и методы анализа 1

ГОСТ 23268.1—78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения органолептических показателей, герметичности укупорки и полноты налива воды в бутылках . . . 4

ГОСТ 23268.2—78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения двуокиси углерода 7

ГОСТ 23268.3—78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения гидрокарбонат-ионов 15

ГОСТ 23268.4—78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения сульфат-ионов 19

ГОСТ 23268.5—78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения ионов кальция и магния 23

ГОСТ 23268.6—78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения ионов натрия 35

ГОСТ 23268.7—78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения ионов калия 42

ГОСТ 23268.8—78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения нитрит-ионов 47

ГОСТ 23268.9—78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения нитрат-ионов 51

ГОСТ 23268.10—78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения ионов аммония 63

ГОСТ 23268.11—78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения ионов железа 67

ГОСТ 23268.12—78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения перманганатной окисляемости 70

ГОСТ 23268.13—78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения ионов серебра 74

ГОСТ 23268.14—78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения ионов мышьяка 78

ГОСТ 23268.15—78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения бромид-ионов 85
ГОСТ 23268.16—78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения йодид-ионов 92
ГОСТ 23268.17—78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения хлорид-ионов 97
ГОСТ 23268.18—78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения фторид-ионов 102

ВОДЫ МИНЕРАЛЬНЫЕ ПИТЬЕВЫЕ ЛЕЧЕБНЫЕ, ЛЕЧЕБНО-СТОЛОВЫЕ И ПРИРОДНЫЕ СТОЛОВЫЕ

Правила приемки и методы анализа

ГОСТ 23268.0-78 — ГОСТ 23268.18-78

Редактор *Л. Д. Курочкина*
Технический редактор *Г. А. Макарова*
Корректор *В. В. Лобачева*

Сдано в наб. 10.10.83 Подп. в печ. 14.03.84 Формат 60×90 1/16. Бумага типографская № 2
л. Печать высокая 7,0 усл. п. л. 7,125 усл. кр. отт. 6,94 уч.-изд. л.
Тираж 2000 экз. Цена 35 коп

Орден «Знак Почета» Издательство стандартов, 123840, Москва, ГСП, Новопресненский пер., 3
Калужская типография стандартов, ул. Московская, 256. Зак. 2702

gost.e-ecolog.ru