ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

**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 01.07.82**
**до 01.07.87**

**Несоблюдение стандарта преследуется по закону**

Настоящий стандарт распространяется на питьевую воду и устанавливает фотометрический метод определения фторида с лантанализаринкомплексоном в водной (вариант А) или водноацетоновой 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 сиренево-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

**Издание официальное** **Перепечатка воспрещена**



gost.e-ecolog.ru

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 (λ=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 pH ~ 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 (pH = 4,5 ± ± 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 потенциометрически.

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 фиксанала соляной кислоты.

2.3.8. *Приготовление 1 н. раствора азотной кислоты*

Раствор готовят из фиксанала 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 фторида 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 реагентов*

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/дм$^3$, приливают 25 мл смешанного раствора реагентов, 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 реагентов 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 pH-метром-милливольтметром, заменив стеклянный электрод на фторидный, или же специальным иономером. 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 pH-метр-милливольтметр типа pH-340 или pH-121 или другой модели, предназначенный для работы с ионоселективными электродами, или иономер типа ЭВ-74;

мешалка магнитная (любая модель);

электрод фторидный типа ЭF-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/дм³).

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/дм³).

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 мг/дм³).

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 мг/дм³).

Все рабочие-стандартные растворы готовят в день проведения анализа.

4.3.3. *Приготовление ацетатно-цитратного буферного раствора ($pH=5\pm0,2$)*

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 см³ 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 ±2° С, 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 милливольтах. По градуировочному графику находят величину *pF* анализируемой воды, а затем по таблице пересчета величины *pF* в мг/дм³ находят массовую концентрацию фтора в воде в мг/дм³.

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 милливольтах 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 милливольтах. 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 милливольтах, а по оси ординат значение потенциала в милливольтах.

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/дм³ вычисляют по формуле

$$X_1 = C,$$

где $C$ — массовая концентрация фтора, найденная по градуировочному графику по величине *pF* анализируемой воды и переведенная в мг/дм³ 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 $pF$ в мг/дм³ фтора**

| *pF* | мг/дм³ | *pF* | мг/дм³ | *pF* | мг/дм³ | *pF* | мг/дм³ | *pF* | мг/дм³ | *pF* | мг/дм³ | *pF* | мг/дм³ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 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 | | |





gost.e-ecolog.ru