ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

КАЧЕСТВО ВОДЫ

Определение содержания фторидов

Часть 1:Электрохимический метод с применением электродов для анализа питьевой и слабозагрязненной воды

СТ РК ИСО 10359-1 – 2008

(ISO 10359-1:1992 Water quality – Determination of fluoride – Part 1: Electrochemical probe method for potable and lightly polluted water, (IDT)

Издание официальное

Комитет по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан (Госстандарт)

Астана

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН товариществом с ограниченной ответственностью "Sonar Consulting and Trading Company ltd" на основе аутентичного перевода стандарта, указанного в пункте 3, который выполнен Федеральным Государственным Управлением «Стандартинформ» Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии.

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Комитета по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан от 6 ноября 2008 г. № 576 – од.

3 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 10359-1:1992 "Качество воды. Определение содержания фторидов. Часть 1. Электрохимический метод с применением электрода для анализа питьевой и слабозагрязненной воды" (ISO 10359-1:1992 "Water quality – Determination of fluoride – Part 1: Electrochemical probe method for potable and lightly polluted water" IDT).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им государственные и (или) межгосударственные стандарты.

4 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2013 год
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 5 лет

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Комитета по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан

Содержание

	Введение	IV
1	Область применения	1
2	Нормативные ссылки	1
3	Принцип	1
4	Реактивы	2
5	Аппаратура	3
6	Отбор проб и их хранение	4
7	Процедура	4
7.1	Подготовка к измерению	4
7.2	Измерение	4
7.3	Измерение после специального повышения концентрации	5
7.4	Тарирование	5
8	Вычисление и представление результатов	6
9	Точность	6
10	Отчет об измерениях	6
	Приложение (справочное) Библиография	8

Введение

Ионы фторидов встречаются почти во всех подземных и поверхностных водах. Их концентрация зависит в первую очередь от гидрогеологических условий и обычно составляет менее 1 мг/л.

Некоторые промышленные сточные воды могут содержать ионы фторидов в более высокой концентрации.

Количество фторидов зависит также от типа и концентрации катионов, находящихся вместе с ними в воде, таких как Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+} или Fe^{3+}, которые могут образовывать умеренно растворимые смеси с ионами фторида или комплексы слабодиссоциирующих стабильных веществ.

Кроме этих смесей, существуют стабильные комплексы фтористого бора.

Для определения содержания фторидов существует несколько различных методов, перечисленных ниже, и выбор метода здесь зависит от поставленных проблем.

а) Непосредственное измерение с применением электродов, обладающих избирательностью к ионам фторида. Данный метод удобнее для определения фторидов в питьевой и поверхностной воде в соответствии с настоящим нормативным документом.

б) Определение общего содержания неорганически связанных фторидов с применением расщепления, перегонки и измерения при помощи потенциометра.

Данный метод изложен в ИСО 10359-2.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

КАЧЕСТВО ВОДЫ
Определение содержания фторидов
Часть 1: Электрохимический метод с применением электродов для анализа питьевой и слабозагрязненной воды

Water quality – Determination of fluoride –
Part 1: Electrochemical probe method for potable and lightly polluted water

Дата введения 2009.07.01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания растворенных фторидов в пресной, питьевой и слабозагрязненной воде и в некоторых поверхностных водах с использованием электрохимической технологии.

Данный метод удобно непосредственно применять для измерения концентрации фторидов от 0,2 до 2,0 мг/л.

Если добавлять известные заранее количества фторида, то можно определять даже незначительные концентрации как 0,02 мг/л (см. 7.3).

Рассматриваемый метод не распространяется на сточные воды и промышленные сбросы; такая методика изложена в ИСО 10359-2.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

СТ РК 1.9-2007 Государственная система технического регулирования Республики Казахстан. Порядок применения международных, региональных и национальных стандартов иностранных государств, других нормативных документов по стандартизации в Республике Казахстан.

ИСО 5667-3: 2003* Качество воды. Отбор проб. Часть 3. руководство по хранению и обращению с пробами воды.

ИСО 10359-2:1994* Качество воды. Определение содержания фторидов. Часть 2. Определение содержания неорганически связанных общих фторидов после разложения и дистилляции.

3 Принцип

Электрод (чувствительный к наличию ионов фтора) реагирует непосредственно на гидроксид-ионы. Из-за образования плавиковой кислоты HF в кислой среде концентрация фторидов, полученная измерением, оказывается ниже фактической. Поэтому необходимо добавлять во все анализируемые аликвоты буферный раствор до получения водородного показателя pH в диапазоне от 5 до 7, чтобы устранить вышеупомянутую погрешность. Катионы таких металлов, как кальций, магний, железо и алюминий образуют с фторидами

* Применяется в соответствии с СТ РК 1.9-2007.

Издание официальное

комплексные соединения или осадки, на которые электрод уже не реагирует. Поэтому в буферном растворе в качестве реагента, освобождающего связанный фторид, содержится также транс-1,2-диаминоциклогексан-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота (CDTA). Анион тетрафторида бора BF_4^- не распадается на элементы даже при добавлении буферного раствора.

Обладающий избирательностью к ионам фторидов электрод начинает контактировать с водным раствором, содержащим ионы фторида. Между мерительным электродом и электродом сравнения возникает разность потенциалов. Величина разности потенциалов пропорциональна логарифму величины активности ионов фторида в соответствии с формулой Нернста.

На разность потенциалов могут влиять температура и ионная сила. В связи с этим, указанные параметры должны быть одинаковыми в процессе тарировки и измерения и их величину следует поддерживать постоянной в течение всего процесса.

Активность ионов фторидов зависит также от величины pH. Оптимальными для рассматриваемых измерений являются величины pH в диапазоне от 5 до 7. Чтобы получить стабильные величины pH и коэффициента активности применяют специальные буферные растворы.

При выполнении этих условий данный метод позволяет определять фактически не активности, а концентрации ионов фторидов.

Обладающие избирательностью к ионам фторидов электроды работоспособны в диапазоне концентрации от 0,2 до 2000 мг/л и дают линейную зависимость потенциала от логарифма численной величины активности фторидов.

4 Реактивы

Для анализа следует использовать реактивы только известного, проверенного сорта и только дистиллированную воду или эквивалентную ей по чистоте.

4.1 Едкий натрий, $c(NaOH) = 5$ моль/л.

Осторожно растворить (100,0 ± 0,6) г едкого натрия в воде, охладить и разбавить до 500 мл.

4.2 Буферный раствор полного состава для изменения ионной силы (TISAB).

Добавить 58 г поваренной соли ($NaCl$) и 57 мл ледяной уксусной кислоты ($\rho(CH_3COOH) = 1{,}05$ г/мл) к 500 мл воды в литровом химическом стакане. Перемешивать до тех пор, пока все не растворится. Добавить 150 мл раствора едкого натрия (см. 4.1) и 4 г CDTA (транс-1,2-диаминоциклогексан-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота). Продолжать перемешивать до тех пор, пока все твердые вещества растворятся, и довести величину pH раствора до 5,2, добавляя раствор едкого натрия и пользуясь pH-метром. Перелить в мерную колбу с одной меткой, емкостью 1000 мл, долить воду до этой метки и перемешать.

Данный раствор стабилен в течение 6 месяцев, но им не следует пользоваться, если выпал осадок.

Примечание – Данный раствор обычно имеется в продаже.

4.3 Фторид, базовый раствор, 1000 мг/л.

Высушить порцию фторида натрия (NaF) при 150 °С в течение 4 часов и охладить в эксикаторе. Растворить (2,210 ± 0,001) г высушенного вещества в воде, налитой в мерную колбу с одной меткой, емкостью 1000 мл. Долить до метки воду и перемешать. Хранить раствор в полиэтиленовом сосуде с навинчивающейся пробкой.

4.3.1 Фторид, рабочий стандартный раствор I, 10 мг/л.

Накапать пипеткой 10 мл базового раствора фторида (см. 4.3) в мерную колбу с одной меткой, емкостью 1000 мл. Долить до метки воду и перемешать.

Все стандартные растворы следует хранить в пластмассовых бутылках, а их срок годности составляет один месяц.

4.3.2 Фторид, рабочий стандартный раствор II, 5 мг/л.

Накапать пипеткой 5 мл базового раствора фторида (см. 4.3) в мерную колбу с одной меткой, емкостью 1000 мл. Долить до метки воду.

4.3.3 Фторид, рабочий стандартный раствор III, 1 мг/л.

При помощи пипетки налить 100 мл рабочего стандартного раствора I (4.3.1) в мерную колбу с одной меткой, емкостью 1000 мл и долить до метки воду.

4.3.4 Фторид, рабочий стандартный раствор IV, 0,5 мг/л.

При помощи пипетки налить 100 мл рабочего стандартного раствора II (см. 4.3.2) в мерную колбу с одной меткой, емкостью 1000 мл и дополнить до метки водой.

4.3.5 Фторид, рабочие стандартный раствор V, 0,2 мг/л.

При помощи пипетки налить 20 мл рабочего стандартного раствора I (см. 4.3.1) в мерную колбу с одной меткой, емкостью 1000 мл и долить до метки водой.

5 Аппаратура

Следует использовать лабораторную аппаратуру, а также оборудование, указанное ниже:

5.1 Милливольтметр с полным сопротивлением не менее 10^{12} 0м, обладающий чувствительностью к разности потенциалов 0,1 мВ или точнее.

Электрод, обладающий избирательностью к ионам фторидов, который должен давать стабильные показания. Чувствительность к электродвижущей силе в стандартных растворах должна быть не менее 55 мВ при изменении концентрации фторида на порядок при 25 °С.

5.2 Электрод сравнения, в этом качестве можно применять либо электрод из каломели, заполненный насыщенным раствором хлористого калия (KCl), либо хлорсеребряный электрод.

Примечание – Следует отдать предпочтение электроду гильзового типа с одним соединением, которой снижает вероятность попадания одной жидкости в другую.

5.4 Измерительные ячейки-элементы, емкостью 100 мл, изготовленные из полипропилена и снабженные кожухом-термостатом.

5.5 Водяная баня, подающая воду, нагретую до (25,0 ± 0,2) °С, в кожух измерительной ячейки-элемента (см. 5.4).

5.6 Магнитная мешалка, с палочкой для перемешивания, покрытой политетрафторэтиленом (фторопластом).

5.7 Полиэтиленовый химический стакан, емкостью 300 мл.

5.8 Фильтровальная мембранная установка, с мембранными фильтрами с размером пор 0,45 мкм.

Средства измерений, применяемые в сфере осуществления государственного метрологического надзора, подлежат поверке при выпуске из производства или ремонта, эксплуатации и ввозе по импорту после утверждения их типа или метрологической аттестации и регистрации в реестре государственной системы обеспечения единства измерений.

6 Отбор проб и их хранение

Пробы следует отбирать в полиэтиленовые бутылки, которые должны быть тщательно вымыты, после чего их следует ополоснуть водой, не содержащей фторидов. Обычно никакой консервант не требуется, но проводить анализ желательно как можно раньше, по возможности не позже 3 дней в соответствии с ИСО 5667-3.

7 Процедура

7.1 Подготовка к измерению

В связи с тем, что электрохимические характеристики электродов, обладающих избирательностью к ионам фторидов, обычно изменяются со временем, следует проверять тарировочную кривую в день ее применения.

Для того, чтобы обеспечить стабильную разность потенциалов, необходимо подготовить электрод к измерению следующим образом.

Перед измерением опустить электрод на 1 час в ячейку-элемент (см. 5.4), в которой находится раствор сравнения № 5 (см. таблицу 1).

Рекомендуется сполоснуть электрод раствором, подготовленным для анализа. После этого электрод можно считать подготовленным к работе.

7.2 Измерение

Следует профильтровать раствор мембранным фильтром (см. 5.8).

Примечание – Измерение без фильтрования тоже допустимо, но это следует отметить в сведениях о результатах.

При помощи пипетки налить 25 мл буферного раствора (см. 4.2), а затем добавить 25 мл пробы воды в измерительную ячейку-элемент (см. 5.4).

Довести величину pH до 5,2 ± 0,2 при необходимости – необходимо регулировать величину pH при помощи добавок соляной кислоты или раствора едкого натрия, используя их как можно меньше.

Примечание

1 Если образовался осадок, то рекомендуется проводить анализ пробы, предварительно разбавленной.

2 Любое разбавление пробы следует учитывать при вычислении результатов.

При проведении серии анализов следует начинать измерение с самой низкой концентрации, а заканчивать самой высокой, последовательно предполагая примерную концентрацию проб.

После измерения высокой концентрации, снова провести подготовку электрода к измерению низкой концентрации (см. 7.1).

Измерять концентрацию всех растворов в соответствии с изложенной ниже технологией.

Необходимо дождаться, когда установится постоянная температура [(25,0 ± 0,5) °C] и проводить все измерения при этой температуре.

Опустить стержень для перемешивания в измерительную ячейку-элемент (см. 5.4) и поставить ее на магнитную мешалку (см. 5.6).

Опустить электроды (5.2) в раствор, и закрепить их в этом положении.

Установить скорость перемешивания в диапазоне от 180 до 200 мин$^{-1}$.

Когда изменение напряжения не будет превышать 0,5 мВ в течение 5 мин, выключить мешалку. По прошествии не менее 15 секунд следует записать полученную величину.

Перед началом следующего измерения ополоснуть стержень для перемешивания и электроды в растворе, который предстоит анализировать следующим по порядку.

7.3 Измерение после специального повышения концентрации

Если в пробе воды концентрация F^- меньше 0,2 мг/л, необходимо проделать следующее:

- к 25 мл пробы добавить 500 мкл раствора фторида стандартной концентрации I (см. 4.3.1), пользуясь при этом поршневой пипеткой, а также 25 мл буферного раствора согласно 4.2 при помощи мерной пипетки;
- продолжать выполнять операции в соответствии с 7.2;
- при вычислении результата, следует вычитать количество добавленных ионов фторида из полной результирующей величины.

7.4 Тарирование

Определить тарировочную зависимость, пользуясь необходимыми из пяти растворов сравнения в зависимости от диапазона концентраций.

Для диапазона от 0,2 до 10 мг/л проделать следующие операции:

- налить при помощи пипетки 25,0 мл буферного раствора в соответствии с 4.2 в каждую из пяти измерительных ячеек-элементов (см. 5.4);
- налить при помощи пипетки соответствующие объемы рабочих стандартных растворов фторида, указанных в таблице 1, в мерную колбу.

Таблица 1 – Приготовление растворов сравнения

Раствор сравнения №	Буферный раствор, мл	Рабочий стандартный раствор		Концентрация фторида*, мг/л
		№**	мл	
1	25	I	25	10,0
2	25	II	25	5,0
3	25	III	25	1,0
4	25	IV	25	0,5
5	25	V	25	0,2

* Слово "концентрация" относится к концентрации рабочих стандартных растворов и растворов из пробы, но не к концентрации измеряемых растворов после добавления буферного раствора

** См. 4.3.1 – 4.3.5.

Для получения тарировочной зависимости, необходимо измерять последовательно один за другим растворы от самого слабого до самого концентрированного, не забывая ополаскивать после каждого замера следующим раствором более высокой концентрации.

После окончания перечисленных выше измерений, рекомендуется повторно подготовить электрод в течение 5 – 10 минут при помощи раствора сравнения 5 (см. таблицу 1) для того, чтобы устранить эффект памяти.

Следует соблюдать следующий порядок измерений (цифры относятся к растворам сравнения в таблице 1):

5 – ополаскивание – 4 – ополаскивание – 3 – ополаскивание – 2 – ополаскивание – 1 – ополаскивание раствором 5 – повторная подготовка – повторный цикл измерений.

Если отдельные величины параллельных серий измерений (т.е. повторных) отличаются от первоначальных серий больше чем на ± 0,5 мВ, рекомендуется повторить цикл измерений.

Важно регулярно проверять тарировочный график. Необходимо следить, чтобы угол наклона графика соответствовал не менее чем 55 мВ; в противном случае следует проверить оборудование и, повторив измерения, построить новый тарировочный график.

8 Вычисление и представление результатов

Нанести тарировочные величины на полулогарифмическую бумагу, откладывая концентрации фторида в миллиграммах на литр по оси абсцисс, а разность потенциалов ячейки-элемента в милливольтах – по оси ординат, и построить линию регрессии.

Устанавливать величину (концентрации) для проб, пользуясь линией регрессии, и полученную концентрацию выражать в миллиграммах на литр.

Примечание – Обработку данных можно также проводить, пользуясь формулой Нернста.

9 Точность

Анализ, подтвердивший показатели точности представителями различных лабораторий, представлен в таблице 2.

10 Отчет об измерениях

Отчет об анализе проб должен содержать следующую информацию:

а) ссылку на настоящий стандарт;

б) дату и место проведения анализа;

в) точную идентификацию пробы;

г) результаты и способ их представления;

д) описание применявшейся электродной пары;

е) любое отклонение от рекомендуемой методики или любые другие обстоятельства, которые могут оказать влияние на результаты.

Таблица 2 – Показатели точности

№	Проба	l	n	ρ мг/л	$\bar{x}$ мг/л	WFR %	σ_r мг/л	VC_r %	σ_R мг/л	VC_R мг/л
1	Питьевая вода	12	48	0,275	0,283	-	0,021	7,4	0,0068	2,4
2	Питьевая вода $+F^-$	13	52	2,4+0,275	2,596	-	0,103	4,0	0,0395	1,5
3	Питьевая вода $+F^-$ +15 мг Al 100 мг Mg 500 мг Ca	13	52	5,0+0,275	4,340	-	0,110	2,5	0,0559	1,3
4	Дистиллированная вода $+F^-$ +100 мг Fe 15 мг Al 100 мг Mg 500 мг Ca	11	43	0,6	0,531	88,5	0,024	4,5	0,116	2,2
5*	Дистиллированная вода $+F^-$ +100 мг Fe 15 мг Al 100 мг Mg 500 мг Ca	12	48	8,6	6,864	79,8	0,195	2,8	0,0701	1,0

Окончание таблицы 2

6*	То же, что и в 5 $+F^-$	12	48	60,6	46,351	76,5	1,560	3,4	0,6433	1,4

l	количество лабораторий;
n	количество значений;
ρ	концентрация (массовая);
$\bar{x}$	средняя величина;
WFR	степень регенерации;
σ_r	среднее квадратичное отклонение повторяемости;
VC_r	коэффициент вариации повторяемости;
σ_R	среднее квадратичное отклонение воспроизводимости;
VC_R	коэффициент вариации воспроизводимости.

* В пробах 4, 5 и 6 содержание фторидов определено только путем измерения (массовой) концентрации при помощи добавления раствора более высокой концентрации и последующего вычитания его концентрации из результата

Приложение
(справочное)

Библиография

[1] Bailey, P.L. Analysis with ion-selective Electrodes (Анализ с ионоизбирательными электродами) *Heyden, London, New York (1976)*

УДК 614.777:556.114:543.257:546.161 МКС 13.060.50, 13.060.20 КПВЭД 73.10

Ключевые слова: качество воды, фторид, эталонный электрод, ион, кислотомер, минимально допустимая чувствительность милливольтметра, магнитный миксер, тарировка, точность результатов.

Басуға _____ ж. қол қойылды Пішімі 60х84 1/16
Қағазы офсеттік. Қаріп түрі «KZ Times New Roman»,
«Times New Roman»
Шартты баспа табағы 1,86. Таралымы ____ дана. Тапсырыс ____

«Қазақстан стандарттау және сертификаттау институты»
республикалық мемлекеттік кәсіпорны
010000, Астана қаласы, Орынбор көшесі, 11 үй,
«Эталон орталығы» ғимараты
Тел.: 8 (7172) 240074

gost.e-ecolog.ru