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/дм³, 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 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/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 $\pm2°$ 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