

Додаток 4.С

(нормативний)

ОПИС ТРЬОХ АНАЛІТИЧНИХ МЕТОДІВ ВИЗНАЧЕННЯ HF

4.С.1 Матричні перешкоди

У цьому підрозділі описано перешкоди пов'язані з наявністю фтору у формі іона F^- який впливає на визначення фторидів. Перешкоди характерні для всіх методів аналізу, оскільки вони ґрунтуються на принципі кількісного визначення фторид іонів.

Іони Al^{3+} , Fe^{3+} і Si^{4+} утворюють стійкі комплекси з іонами фтору. Використання буферного розчину $C_{14}H_{22}Na_2O_8$ руйнує ці комплекси забезпечуючи коректне визначення фторидів за концентрації до 5 мг/л Al^{3+} і до 10 мг/л Fe^{3+} . Наявність високих концентрацій іонів Al^{3+} потребує дистиляції проби в кислому середовищі для відокремлення фторидів.

Існує значна ймовірність присутності фторсилікатів у розчині для поглинання, якщо проби контактують із кремнеземовмісними матеріалами (зібраним пилом або матеріалами, що контактують із пробую). Іон SiF_6^{2-} гідролізується з утворенням фторид іона F^- тільки за умови, що $pH > 8,4$.

Якщо кінцеве значення $pH < 8,4$, пробу призначену для визначення фторидів, обробляють аміаком, після чого повторно потім знову коригують pH до 5,5 за допомогою амоній-ацетатного буфера.

Якщо розчин для поглинання має $pH < 3$ частина фторидів може вивільнитись у формі H_2SiF_6 .

У сильноокислих пробах ($pH < 5$) іони H^+ чинять негативний вплив, утворюючи з іонами фториду плавикову кислоту (HF) або комплекси (наприклад, HF_2^-). У такому разі, перш ніж додавати буфер, необхідно відкоригувати pH до рівня не менше ніж 5, наприклад за допомогою концентрованого розчину ацетату натрію.

4.С.2 Іонометрія

4.С.2.1 Суть методу

Вимірювання в аналізованій пробі або в розчині підготовленої проби виконують шляхом визначення різниці потенціалів між іонселективним електродом до фторид іонів та електродом порівняння за умов pH 5-7, сталої температури та сталої сумарної іонної сили середовища.

Концентрацію фторид-іонів визначають шляхом прямого зчитування значення з калібрувальної кривої. У деяких випадках може знадобитися застосування методу стандартних добавок.

4.С.2.2 Сфера застосування

Межі кількісного визначення становлять приблизно 0,3 мг/л.

4.С.2.3 Реактиви

Крижана оцтова кислота (CH_3COOH , 1,05 г/мл)

Хлорид натрію ($NaCl$)

Гідроксид натрію ($NaOH$, розчин приблизно 5 моль/л)

Фторид натрію (NaF), висушений за $110^\circ C$

Аміно-1,2-циклогексан-N,N,N'-динатрій-N'-тетраоцтова кислота ($C_{14}H_{22}Na_2O_8$)

4.С.2.3.1 Буферний розчин

У склянку об'ємом 1 л додають 500 мл води, 57 мл крижаної оцтової кислоти, 58 г хлориду натрію і приблизно 4 г $C_{14}H_{22}Na_2O_8$. Перемішують до повного розчинення. Охолоджують на льоду та повільно додають розчин гідроксиду натрію до досягнення рН 5,5 (приблизно 150 мл розчину NaOH). Переносять у мірну колбу об'ємом 1000 мл і доводять водою до потрібного об'єму. Зберігають у поліетиленовій пляшці.

Допускається використання комерційних буферних розчинів на основі $C_{14}H_{22}Na_2O_8$, склад яких близький до наведеного.

Примітка. Придатними є різні розчини TISAB (буфери для регулювання загальної іонної сили).

4.С.2.3.2 Стандартний розчин фторид іонів (1 г/л)

Зважують 2,221 г фториду натрію (NaF) з точністю до 0,001 г, розчиняють у 1000 мл води. Один мл цього розчину містить 1 мг фторид іонів.

Розчин зберігають у поліетиленовій пляшці протягом щонайменше шести місяців у темному місці за температури $4^{\circ}C \pm 3^{\circ}C$.

4.С.2.4 Обладнання

Електрод із селективною мембраною до фторид іонів на основі кристалу фториду лантану.

У разі тривалого використання необхідно забезпечити стабільність роботи електрода.

Після кожного використання електрод слід зберігати відповідно до інструкцій виробника. Зазвичай внутрішній розчин потрібно періодично поновлювати, особливо якщо спостерігається нестабільність показань.

Зовнішній або внутрішній електрод порівняння — каломельний ($Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ насичений) або срібло/хлорид срібла ($Ag/AgCl$).

Мілівольтметр для вимірювання різниці потенціалів із точністю до 0,1 мВ у діапазоні від -1000 мВ до +1000 мВ.

Магнітна мішалка з якорем, покритим ПТФЕ.

4.С.2.5 Відбирання проб

Проби збирають у поліетиленові пляшки.

До проведення аналізу пробу дозволяється зберігати не більше ніж два тижні в темному місці за температури $4^{\circ}C \pm 3^{\circ}C$.

4.С.2.6 Порядок виконання

4.С.2.6.1 Калібрування

Залежно від діапазону концентрацій проб, що аналізуються, готують кілька калібрувальних розчинів шляхом розбавлення вихідного стандартного розчину фторид іонів.

У пластикову склянку (з політетрафторетилену, поліетилену тощо), що містить якор магнітної мішалки, вносять V мл (V становить від 20 мл до 50 мл) калібрувального розчину та V мл буферного розчину.

Склянку ставлять на магнітну мішалку, занурюють електроди й починають перемішування. Необхідно переконатися, що між мембраною електрода та розчином відсутні бульбашки повітря.

Після щонайменше 3 хвилин перемішування або після стабілізації електрода вимірюють потенціал у мілівольтах. Час стабілізації електрода залежить від його стану, тривалості експлуатації і концентрації аналізованого розчину.

Після кожного вимірювання промивають електрод дистильованою водою та дають їй повністю стекти.

Будують калібрувальну криву, відкладаючи потенціали в мілівольтах по осі X, а концентрації фторид іонів в міліграмах на літр – по осі Y. За отриманими точками будують калібрувальну криву.

Нахил калібрувальної кривої змінюється зі зміною температури приблизно на 1 мВ на кожні 5°C. Наприклад, теоретичні значення складають –58,16 мВ за 20°C, –59,16 мВ за 25°C і –60,15 мВ за 30°C. Тому потрібно стежити, щоб температура залишалася сталою під час вимірювання як стандартних розчинів так і проб. Крім того, умови перемішування мають бути однаковим для стандартів так і проб.

4.С.2.6.2 Визначення

У пластикову склянку (з політетрафторетилену, поліетилену тощо), що містить якір магнітної мішалки, вносять V мл проби та V мл буферного розчину, де V дорівнює об'єму, який використовувався під час калібрування.

У сильноокислих пробах ($\text{pH} < 5$) іони H^+ негативно впливають на визначення фторидів і утворюючи з фторид-іонами плавикову кислоту (HF) або комплекси (наприклад, HF^{2-}), на які електрод не реагує. У такому разі, перед додаванням буфера, слід відкоригувати рН до рівня не менше ніж 5, наприклад за допомогою концентрованого розчину ацетату натрію.

У сильнолужних пробах ($\text{pH} > 8$) іони OH^- можуть утворювати комплекси з лантаном, такі як LaOH^{2+} або $\text{La}(\text{OH})_2^+$. У такому разі, перед додаванням буфера слід відкоригувати рН не більше 8, наприклад додаванням розчину ацетату натрію.

Після підготовки проби виконують вимірювання так само, як описано у підпункті щодо калібрування.

Щоб зменшити ефект пам'яті електрода, рекомендується починати з аналіз із зразків з найнижчими концентраціями фторидів. Як правило, електрод швидко забруднюється за концентрації фторид іонів понад 500 мг/л. У таких випадках рекомендується розбавити зразок.

4.С.2.7 Подання результатів

За калібрувальною кривою визначають концентрацію фторид іонів в розчині, що аналізується.

З урахуванням можливого розбавлення проби перед вимірюванням обчислюють концентрацію фторид іонів в аналізованій пробі, яку зазвичай подають у міліграмах на літр.

4.С.3 Спектрофотометрія

4.С.3.1 Суть методу

В ацетоновому середовищі фторид іон утворює забарвлений комплекс у присутності реактиву лантан-алізарин-комплексон. Вміст фторид іонів визначають методом спектрофотометрії при довжині хвилі 620 нм шляхом порівняння оптичної густини досліджуваного розчину із синтетичними стандартними розчинами фториду відомої концентрації.

4.С.3.2 Інтерференти

Відомими інтерферентами цього методу є іони сульфату й хлориду, а також іони Al^{3+} і Fe^{3+} , які утворюють комплекси з іонами металів. Більшість таких перешкод можна усунути шляхом попереднього розділення проби методом дистиляції (див. С.1), що забезпечує відділення фторид іонів від компонентів, які впливають на реакцію комплексоутворення.

4.С.3.3 Сфера застосування

Концентрація $\geq 0,3$ мг/л.

4.С.3.4 Реагенти та матеріали

Під час проведення аналізу слід використовувати лише дистильовану або деіонізовану воду та реактиви аналітичного ступеня чистоти.

4.С.3.4.1 Ацетат амонію $\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{COO})$

4.С.3.4.2 Ацетат натрію $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

4.С.3.4.3 Крижана оцтова кислота $d = 1,05$ CH_3COOH

4.С.3.4.4 Оксид лантану La_2O_3

4.С.3.4.5 Соляна кислота (HCl) 2 N

4.С.3.4.6 Ацетон CH_3COCH_3

4.С.3.4.7 Етанол 96° GL $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

4.С.3.4.8 Алізарин-комплексон (алізарин-3-метиламін-N,N-діоцтова кислота: $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_8$)

4.С.3.4.9 Комбінований реактив лантану-алізарин-комплексон

- розчиняють 0,049 г алізарин-комплексону (4.С.3.4.8) в 0,1 мл концентрованого аміаку (4.С.3.4.12) і 1 мл ацетату амонію (4.С.3.4.1) з додаючи кілька мілілітрів води. Отриманий розчин проціджують через фільтр у мірну колбу об'ємом 200 мл, що містить 8,2 г ацетату натрію (4.С.3.4.2) і 6 мл крижаної оцтової кислоти (4.С.3.4.3), з додаючи достатню кількість води для розбавлення твердого залишку. Фільтр промивають невеликою кількістю води, збираючи промивні води в ту саму мірну колбу. Повільно, за постійного перемішування додають 100 мл ацетону (4.С.3.4.6);
- розчиняють 0,0408 г оксиду лантану (4.С.3.4.4) у 2,5 мл 2N соляної кислоти; обережно нагрівають і додають до попереднього розчину. Доводять об'єм водою до 200 мл. перемішують і повторно коригують об'єм через 30 хвилин. Цей реактив підлягає щотижневому оновленню.

4.С.3.4.10 Фторид натрію, висушений за 110°C NaF

4.С.3.4.11 Фенолфталеїн

4.С.3.4.12 Аміак NH_4OH $d = 0,92$

4.С.3.4.13 Розчин ацетату амонію (200 г/л)

- у мірній колбі об'ємом 100 мл розчиняють 20,0 г ацетату амонію (4.С.3.4.1) у воді;
- доводять об'єм до мітки;
- ретельно перемішують.

4.С.3.4.14 Спиртовий розчин фенолфталеїну (0,1 %), приготований шляхом розчинення фенолфталеїну (4.С.3.4.11) в етанолі (4.С.3.4.7)

4.С.3.4.15 Розчин соляної кислоти приблизно 0,1 N

4.С.3.4.16 Розчин фториду (1 г/л)

- у мірній колбі об'ємом 1000 мл розчиняють 2,210 г фториду натрію (4.С.3.4.10) у воді;
- доводять об'єм до мітки;
- ретельно перемішують;
- зберігають розчин у пластиковому контейнері;

— для приготування цього розчину можна використовувати комерційні титровані розчини.

4.С.3.4.17 Розчин фториду (5 мг/л)

Готують шляхом розведення розчину (4.С.3.4.16) у співвідношенні 1:200.

Цей розчин не можна зберігати, його готують безпосередньо перед використанням у пластиковому контейнері.

4.С.3.5 Обладнання

Стандартне лабораторне обладнання. Спектрофотометр, налаштований на довжину хвилі 620 нм. Скляні кювети з товщиною оптичного шару 10 мм.

4.С.3.6 Порядок виконання

4.С.3.6.1 Контрольне випробування

У мірну колбу об'ємом 25 мл вносять 8 мл комбінованого реактиву (4.С.3.4.9), доводять об'єм до мітки й залишають на 30 хвилин.

Калібрувальна крива.

У серію із мірних колб об'ємом 25 мл послідовно вносять 1 мл, 2 мл, 3 мл, 4 мл і 5 мл розчину NaF (4.С.3.4.17), що містить 5 мкг, 10 мкг, 15 мкг, 20 мкг і 25 мкг фтору відповідно.

Для кожної колби виконують такі дії:

- додають 8,0 мл комбінованого реактиву (4.С.3.4.9);
- доводять об'єм до мітки;
- залишають на 30 хвилин;
- вимірюють оптичну густину при 620 нм відносно контрольного зразка. За отриманими значеннями будують калібрувальну криву.

Після побудови калібрувальної кривої необхідно перевіряти її стабільність, періодично контролюючи точку, що відповідає 25 мкг фтору.

4.С.3.6.2 Вимірювання

У мірну колбу об'ємом 25 мл вносять об'єм проби Y (у мл), який є меншим за 15 мл і містить 5-25 мкг фтору.

Пробу нейтралізують у присутності фенолфталеїну (4.С.3.4.14) 0,1 N розчином соляної кислоти (4.С.3.4.15). Додають 8,0 мл комбінованого реактиву (4.С.3.4.9).

Об'єм у колбі доводять водою до мітки.

Залишають на 30 хвилин.

Вимірюють оптичну густину при 620 нм відносно контрольного випробування.

За калібрувальною кривою визначають кількість фтору A (у мікрограмах), що міститься в пробі.

4.С.3.6.3 Подання результатів

Концентрацію фторидів в міліграмах на літр у вихідному розчині визначається за формулою:

$$F = (A: \text{об'єм розчину}) / (Y: \text{об'єм проби})$$

4.С.4 Іонна хроматографія

4.С.4.1 Суть методу

Виділення аніонів методом іонообмінної хроматографії у рідкій фазі. Процес розподілу між рухомою фазою (елюентом) і стаціонарною фазою, що містить аніонообмінні групи, ґрунтується на різниці в афінності обмінника до розчиненої речовини.

Використовують колонку, що відповідає обраному елюенту (див. приклад у 4.С.5.1).

Застосовують кондуктометричний метод виявлення з використанням або без використання системи видалення іонів елюента (шляхом хімічного видалення або за допомогою іоннообмінної реакції з використанням «супресорного» блока системи). Якщо система видалення не використовується, провідність використовуваного елюента повинна бути достатньо низькою.

4.С.4.2 Перешкоди

Перешкоджати можуть органічні кислоти, такі як оцтова або мурашина. У деяких випадках (залежно від природи елюента та його концентрації) перешкоджати можуть іони гідрокарбонату й карбонату.

Для усунення впливу високого вмісту карбонатів, використовують такі методи:

- використання елюента на основі карбонату або гідрокарбонату;
- використання елюента з нижчою іонною силою ніж стандартного рекомендованого елюента; наприклад, елюент, що містить тетраборат натрію в концентрації від $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, залежно від типу хроматографічної колонки;
- використання хроматографічної колонки з роздільною здатністю, що відповідає вимогам цього стандарту, але забезпечує максимально можливе розділення двох видів сполук.

4.С.4.3 Межа виявлення

Межа виявлення становить близько 0,1 мг/л і визначається на основі вимірювання обвідної фонового шуму, інтегральна площа якого що у 20 разів більша, ніж ширина піка HF на половині його висоти.

4.С.4.4 Реактиви та розчини

4.С.4.4.1 Фторид натрію, висушений за 110°C

4.С.4.4.2 Ультрочи́ста вода з провідністю < 0,1 мкСм/см

4.С.4.4.3 Розчин фториду 1000 мг/л (основний розчин), приготовлений шляхом зважування 2,23 г NaF в 1,0 л води

4.С.4.4.4 Цей розчин і розбавлені розчини, що використовуються для калібрування (див. С.6), зберігають у пластиковому контейнері.

4.С.4.4.5 Елюенти

Елюент обирають відповідно до типу хроматографічної колонки та детектора. Склад елюента, рекомендований для конкретного завдання, наведено в інструкції виробника колонки.

ПРИКЛАДИ

- Елюент на основі карбонату/гідрокарбонату. Концентрований розчин такого елюента, що містить 0,25 моль/л CO_3^{2-} і 0,3 моль/л HCO_3^- є стабільним протягом кількох місяців, якщо зберігається за температури від 4°C до 6°C.
- Елюент на основі гідроксиду (слабкі розчини NaOH або KOH, наприклад 20-30 ммоль/л), що використовуються із супресором у системі для мінімізації фонові провідності шляхом видалення катіонів.
- Елюент на основі гідрофталату калію. Концентрований розчин гідрофталату калію (0,1

моль/л) залишається стабільним протягом тривалого часу, якщо зберігається за температури від 4°C до 6°C.

Примітка. рН коригують тільки під час приготування елюента.

- Елюенти дегазують або готують із вже дегазованої води. Слід запобігати повторному розчиненню газів у приготовленому елюенті (наприклад, шляхом накладання гелію). Потрібно звернути увагу на ризик розмноження водоростей і бактерій у розбавлених елюентах, готових до використання.

4.С.5 Обладнання

4.С.5.1 Система іонної хроматографії (див. EN ISO 10304-1)

- резервуар для елюента;
- насос для іонної хроматографії;
- система введення проби (наприклад, петля для відбирання проб 10-50 мкл);
- супресор (за потреби);
- передколонка (за потреби);
- аналітична колонка розділення, що відповідає встановленим критеріям ефективності (див. 4.С.4.3);
- кондуктометричний детектор (з постколонковим реактором або без нього);
- система збирання даних;
- автоматичний пробовідбірник (за потреби).

Приклад налаштування:

- ізократичний елюент, NaOH 27 ммоль/л;
- швидкість потоку елюента, 1,0 мл/хв;
- об'єм петлі, 25 мкл;
- супресор;
- колонка для розділення (з передколонкою), внутрішній діаметр 4 мм, довжина 250 мм, з низькою гідрофобністю та функціональними групами четвертинного амонію з алканольними фрагментами, призначена для утримування фторид іону;
- детекція за допомогою кондуктометричного детектора;
- фонові провідність < 2 мкСм/см;
- межа кількісного визначення (LQ) = 0,1 мг HF/л 0,1 М NaOH;
- пік № 1 - фторид (кількість 0,5 мг/л).

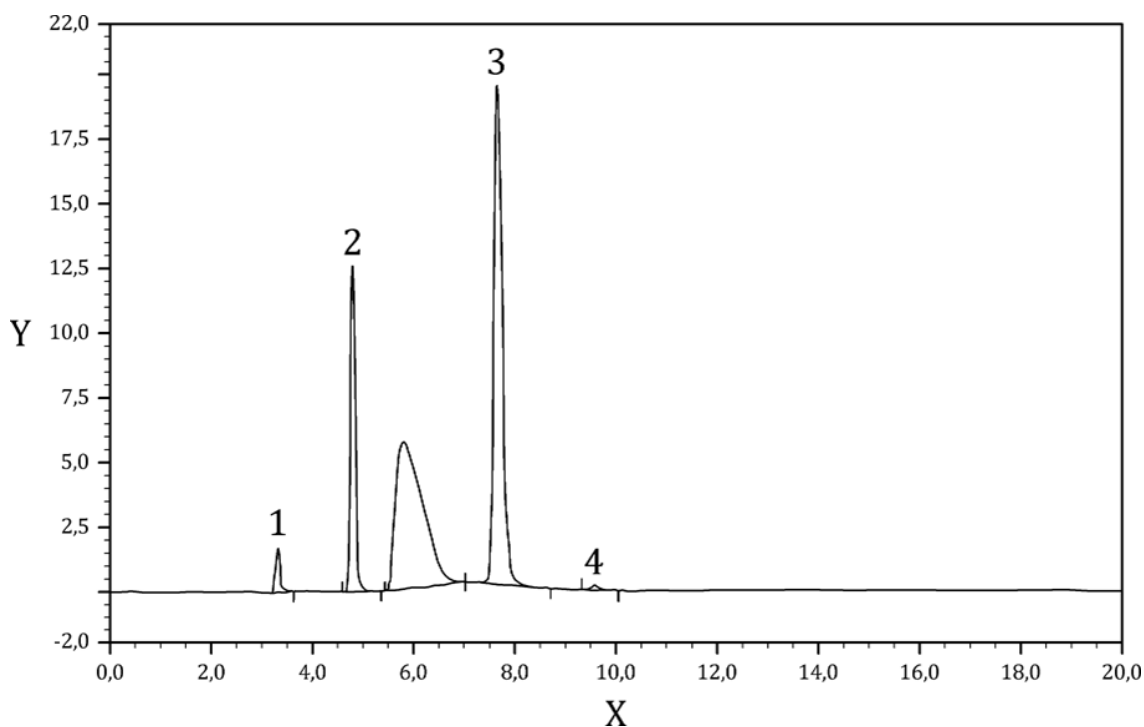


Рисунок 4.С.1. — Хроматограма розчину для поглинання, обробленого 0,1 М NaOH

4.С.5.2 Лабораторне обладнання

Стандартне лабораторне обладнання та пластикові мірні колби.

4.С.5.3 Критерії якості колонки для розділення

Колонка для розділення є найважливішим елементом хроматографічної системи. Її роздільна здатність визначається різними робочими характеристиками, зокрема типом іонообмінного матеріалу, конструкцією колонки та складом використовуваного елюента. Для коректного визначення фторид-іона необхідно забезпечити мінімально допустиму роздільну здатність між піком фториду та наступним за ним аніоном.

Оскільки фторид іон, як правило, елюється на початку хроматограми, він має бути чітко відокремлений від системного піка, особливо коли цей пік має від'ємне значення провідності. За таких умов застосування методу стає непридатним, оскільки може спричинити некоректні або хибні результати.

4.С.6 Порядок виконання

Після налаштування хроматографа відповідно до інструкцій виробника передусім слід забезпечити стабільність базової лінії приладу.

Для перевірки наявності фторидів у системі вводять ультрачисту воду. Якщо на час утримання F з'являється пік, тестове введення повторюють доти, доки цей пік повністю не зникне. Лише після цього хроматограф вважається готовим до роботи.

Далі вводять калібрувальні розчини в діапазоні концентрацій від 0,5 мг/л до 10 мг/л.

Перевіряють, чи є функція калібрування лінійною, оцінивши показники висоту або площу піка фториду. Визначення проб слід проводити в межах зони калібрування.

Під час аналізу пробу з високим вмістом фторидів (> 10 разів вище верхньої межі калібрування), потрібно негайно виконати аналіз холостої проби для перевірки відсутності ефекту пам'яті. Якщо матриця проби має високу іонність або складну композицію, для коректного визначення концентрації фторидів може бути застосований метод стандартного додавання.

Перевіряють рН проби. Якщо $pH > 11$, пробу розбавляють щоб зменшити ризик спотворення базової лінії або піка фториду, також можна використовувати елюент із меншою іонною силою, але вищим рН, (наприклад, гідроксид натрію). Також можна попередньо очистити пробу за допомогою картриджа з катіонітом у формі H^+ , щоб привести рН зразка до нейтрального значення без розведення або додавання реактивів.

4.С.7 Подання результатів

$$Q_{HF} = C_{HF} \times d \times Vol$$

де Q кількість HF в уловлювачі, у міліграмах;

C_{HF} концентрація проби, обчислена за калібрувальною кривою (мг/л);

d коефіцієнт розведення зразка в елюенті;

Vol кінцевий об'єм зразка, приведений до потрібного рівня перед розведенням для визначення, у літрах.