

УДК 546.06

ВЫБОР МЕТОДА ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ ФОТОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ФТОРИД-ИОНОВ В ВОДАХ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

© 2013 г. А.А. Иошин, Г.А. Оболдина, А.Н. Попов

*ФГУП «Российский научно-исследовательский институт комплексного использования
и охраны водных ресурсов» г. Екатеринбург*

Ключевые слова: сточные воды, фторид-ионы, фотометрическое определение, высокое содержание ионов металлов, катионирование, дистилляция паром.



А.Н. Попов, Г.А. Оболдина, А.А. Иошин

Представлены результаты исследования эффективности методов пробоподготовки при фотометрическом определении концентрации фторид-ионов в водах с высоким содержанием ионов металлов: катионирование, дистилляция паром, добавление различных химических реагентов. Установлено, что катионирование и дистилляция паром являются эффективными методами пробоподготовки при фотометрическом определении концентрации ионов фтора в исследуемых растворах.

Фотометрическое определение концентрации фторид-ионов в сточных водах с повышенным содержанием ионов металлов затруднено вследствие образования последними соединений с ализаринкомплексом. В ходе испытаний [1] было установлено, что при использовании рекомендуемой нормативными документами методики определения фторид-ионов [2] значительно искажаются фотометрические показатели, а следовательно, и конечный результат.

Водное хозяйство России № 1, 2013

Водное хозяйство России

В связи с этим была исследована эффективность различных методов пробоподготовки, которые бы позволили избежать этого искажения:

- катионирование растворов [3];
- дистилляция паром [4];
- добавление в растворы различных реагентов.

Исследования проводили с пробами реальных сточных вод с высоким содержанием ионов металлов: Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , K^{+} , Na^{+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} (суммарно более 2 г/дм³). Определение концентрации фторид-ионов в водах проводили фотометрическим методом с церий- или лантан-ализаринкомплексом [2].

Катионирование. Для катионирования исследуемых сточных вод был использован катионит марки КУ-2. Объем пробы для катионирования составил 100 см³, который был установлен, исходя из соображений экономии катионита, необходимого и достаточного количества пробы для анализа и контроля методом добавок.

Выборка результатов для оптимизирования условий катионирования представлена в табл. 1. Концентрация фторид-ионов в стандартных образцах, подверженных катионированию, составила 0,5 мг/дм³. Приведенные в таблице результаты экспериментов дают возможность определить оптимальные условия катионирования для получения наиболее достоверного результата при определении концентрации фторид-ионов в исследуемых водах, время катионирования 30 мин, масса катионита 9–10 г. Оптимальная

Таблица 1. Выборка для оптимизирования условий катионирования

Время катионирования, ч	Масса катионита, г	Определенная концентрация фторид-ионов, мг/дм ³
0,1	1	0,05
0,5	1	0,05
0,1	2	0,12
0,5	2	0,13
0,1	5	0,22
0,5	5	0,21
0,1	7	0,25
0,5	7	0,24
0,1	8	0,3
0,5	8	0,44
0,1	9	0,24
0,2	9,5	0,39
0,5	9	0,49
1	10	0,47

Примечание: общая концентрация ионов металлов (Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) в растворах приблизительно равна 50 мг/дм³.

масса катионита соответствует (с учетом объема пробы и примерного содержания в ней ионов металлов) характеристикам рекомендованной марки катионита (КУ-2).

Анализ экспериментальных данных позволяет утверждать, что в процессе ионного обмена разрушаются комплексы металлов с фторид-ионами, но предположительно не разрушаются фторсодержащие органические комплексы и малорастворимые соединения фтора.

Влияние фторорганических соединений на процессы катионирования не исследовали.

Дистилляция паром. Изучено влияние процесса отгонки из исследуемых вод фторид-ионов в виде кремнефтористоводородной кислоты на точность определения их концентраций.

В процессе исследований оптимизированы:

- объем отгона;
- оптимальное количество взятой для отгона пробы;
- масса кварцевого песка;
- объем серной кислоты.

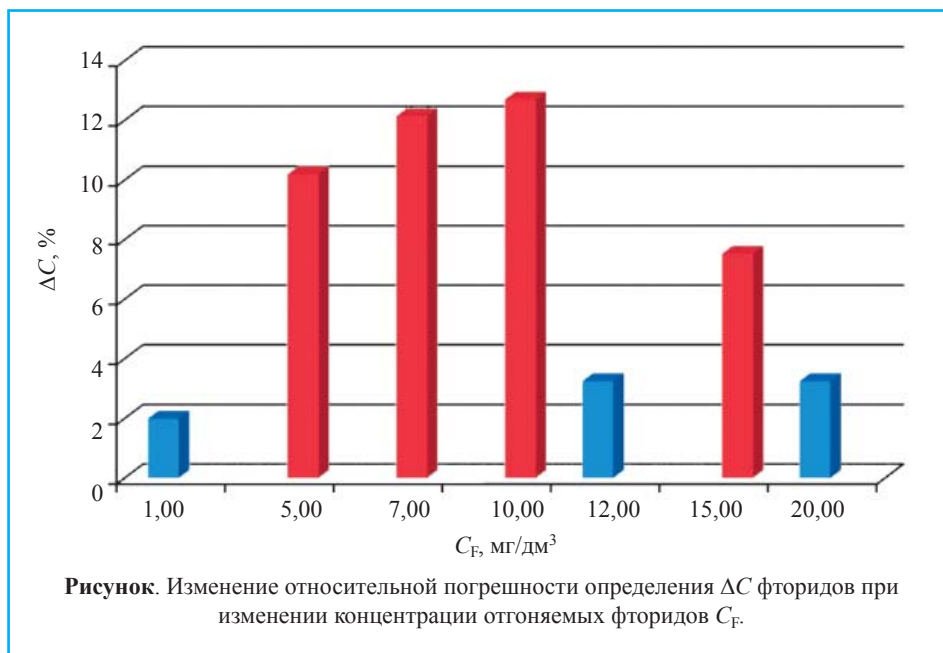
Объем пробы (20 см^3), используемый для отгона, является достаточным и наиболее приемлемым из серии опробованных. При этом допускается брать и 10 см^3 при концентрации фторидов более 100 мг/дм^3 для снижения возможности реакции со стеклом используемой для отгонки установки.

Оптимальный объем серной кислоты, обеспечивающий надежность дистилляции фторидов паром из исследуемых вод при аликвотной части пробы в 20 см^3 составляет 50 см^3 . Показано, что в случае малого содержания взвешенных веществ (менее 1 г/дм^3) при дистилляции можно использовать 25 см^3 серной кислоты – дозу, рекомендуемую в [4]. Оптимальная масса кварцевого песка составляет $0,5\text{--}1,0 \text{ г}$ [4].

В результате исследований определены границы применимости метода пробоподготовки дистилляцией фторид-ионов паром (рисунок). В диапазоне концентрации $1\text{--}20 \text{ мг/дм}^3$ относительная погрешность определения фторид-ионов составляет не больше 13 % при прочих равных условиях (объем аликвотной части отгона, объем отгона и др.).

Метод определения суммарного содержания фторид-ионов с применением для пробоподготовки дистилляции паром применяли в межлабораторных сравнительных испытаниях, проводимых Уральским научно-исследовательским институтом метрологии (УНИИМ). Определенные концентрации фторид-иона в двух сравнительных межлабораторных испытаниях составили $0,55$ и $0,45 \text{ мг/дм}^3$ при заявленном содержании $0,50 \text{ мг/дм}^3$.

Добавление различных реагентов. Описанные выше методы пробоподготовки достаточно трудозатратны. В связи с этим встал вопрос об использовании реагентов для устранения влияния ионов металлов, мешающего



определению содержания фторид-ионов. Для этого по ряду соображений предполагалось использование трилона Б и ацетилацетона. Однако при обработке неразбавленных сточных вод указанными реактивами получены неоднозначные результаты.

При использовании трилона Б в условиях измерений наблюдалось разрушение лантан-ализаринового комплекса с фторид-ионами и изменение окраски на ярко-желтую, что свидетельствует о химическом взаимодействии La^{3+} и трилона Б (ЭДТА) с образованием более устойчивого комплексного соединения. В связи с этим данный химический агент не может быть рекомендован для использования при пробоподготовке с целью надежного фотометрического определения фторид-ионов в исследуемых сточных водах.

Результаты экспериментов по оценке влияния ацетилацетона на результаты фотометрического определения концентрации фторид-ионов с ализаринкомплексом в присутствии ионов алюминия представлены в табл. 2.

Фактически применение исследуемого реагента приводит к увеличению оптической плотности фотометрируемого раствора, что приводит к завышению результатов по отношению к фактическому содержанию фторид-ионов (см. табл. 2).

Детальный анализ результатов экспериментов показывает, что исследуемый реагент имеет смысл использовать при фотометрическом определении фторид-ионов с ализаринкомплексом в растворах с высокими концент-

Таблица 2. Результаты экспериментов по оценке влияния ацетилацетона на результаты фотометрического определения концентрации фторид-ионов в присутствии ионов алюминия

Концентрация фторидов в исследуемом растворе, мг/дм ³	Концентрация иона алюминия в исследуемом растворе, мг/дм ³	Объем ацетилацетона, добавленный к раствору, см ³	Определенная концентрация, мг/дм ³
0,6	0,6	1	0,61
0,6	0,6	2	0,71
0,6	0,6	5	0,84
0,2	0	1	0,23
0,4	0	1	0,48
0,6	0	1	0,65

рациями Al^{3+} . Установлено, что чем больше концентрация Al^{3+} , тем меньше завышение концентрации фторид-ионов, вызванное добавлением ацетилацетона. Следовательно, без предварительного определения содержания Al^{3+} в пробе эффективность использования ацетилацетона для пробоподготовки при фотометрическом определении фторид-иона с ализаринкомплексом неоднозначна.

Выводы

Таким образом, проведение экспериментов по выбору адекватных способов пробоподготовки при фотометрическом определении массовой концентрации фторид-ионов в водах с высоким содержанием ионов металлов показало, что из трех, принятых к разработке методов, наиболее эффективным является катионирование и дистилляция паром. Добавление ацетилацетона к фотометрируемым растворам приводит к завышению результатов по отношению к фактическому содержанию фторид-ионов, использование трилона Б в качестве химического агента недопустимо, поскольку наблюдалось разрушение лантан-ализаринового комплекса с фторид-ионами и изменение окраски на ярко-желтую, что свидетельствует о химическом взаимодействии La^{3+} и трилона Б (ЭДТА) с образованием более устойчивого комплексного соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иошин А.А., Оболдина Г.А., Попов А.Н.* Специфика при фотометрическом определении массовой концентрации фторид-ионов в водах с высоким содержанием ионов металлов // Водное хозяйство России. 2012. № 5. С. 69–75.

2. ПНД Ф 14.1:2.179-02 Методика выполнения измерений массовой концентрации фторид-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с лантан (церий) ализаринкомплексом. Утв. МПР России 06.08.2002.
3. Методика М 01-13-2007. ФР.1.31.2007.03932. Методика выполнения измерений массовой концентрации фторид-ионов в пробах питьевых и природных вод флуориметрическим методом с использованием анализатора жидкости «Флюорат-02».
4. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.

Сведения об авторах:

Иошин Алексей Александрович, инженер, ФГУП «Российский научно-исследовательский институт комплексного использования и охраны водных ресурсов» (ФГУП РосНИИВХ), 620049, г. Екатеринбург, ул. Мира, 23; e-mail: mr.kj@uralweb.ru

Оболдина Галина Анатольевна, главный специалист, ФГУП «Российский научно-исследовательский институт комплексного использования и охраны водных ресурсов» (ФГУП РосНИИВХ), 620049, г. Екатеринбург, ул. Мира, 23, e-mail: elizgalina@mail.ru

Попов Александр Николаевич, д. т. н., профессор, заведующий отделом, ФГУП «Российский научно-исследовательский институт комплексного использования и охраны водных ресурсов» (ФГУП РосНИИВХ), 620049, г. Екатеринбург, ул. Мира, 23; e-mail: pan1944@rambler.ru