

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**FLUORĪDJONU NOTEIKŠANAS METODES
DZERAMAJĀ ŪDENĪ**

BAKALaura DARBS

Darba autors: **Edgars Selickis**

Stud.apl. es06057

Darba vadītāja: Asoc. prof. Silvija Pastare

RĪGA

2010

KOPSAVILKUMS

Fluorīdjonu noteikšanas metodes dzeramajā ūdenī. E. Selickis, zinātniskais vadītājs
Asoc. Prof. Silvija Pastare, bakalaura darbs, 46 lappuses, 15 attēli, 5 tabulas, 1 pielikums, 30
literatūras avoti, 4 internetresursi. Latviešu valodā.

FLUORĪDJONI, NOTEIKŠNAS METODES.

Darbā tika aplūkota fluorīdjonu kvantitatīvā noteikšana ar dažādām instrumentālajām
metodēm. Tika salīdzināta fluorīdjonu jonoselektīvā elektroda metode ar
spektrofotometriskajām metodēm: SPADNS un lantāna – alizarīnkompleksu. Noteiktas
fluorīdjonu masas koncentrācijas dažādos dzeramā ūdens paraugos, skaitļota rezultātu
atgūstamība spektrofotometriskajām metodēm.

ABSTRACT

Methods of determination of fluoride ions in drinking water. E. Selickis, supervisor Assoc. Prof. Silvija Pastare, bachelor work, 46 pages, 15 pictures, 5 tables, 1 addition, 30 literature sources, 4 website sources. In latvian.

FLUORIDE IONS, DETERMINATION METHODS.

In the work quantitative determination of fluoride ions with different instrumental methods is viewed. SPADNS, lanthanum – alizarincomplexone photometric and fluoride ion selective electrode methods are used. The contents of fluoride ions in different drinking water samples are determined. The recoveries of fluoride ions of known addition in water samples for photometric methods are calculated.

SATURS

IEVADS	5
1. LITERATŪRAS APSKATS	6
1.1. Fluorīdi, to izplatība augsnē un ūdenī	6
1.2. Fluorīdu ietekme uz cilvēku veselību	7
1.3. Spektrofotometriskās fluorīdu noteikšanas metodes	7
1.4. Fluorīdjonu masas koncentrācijas noteikšana ar jonselektīvo elektrodu	15
1.5. Fluorīdjonu noteikšana ar hromatogrāfijas metodēm	17
1.6. Rentgenfluorescence	19
1.7. Fluorīdjonu saturs noteikšana ar enzīmelektrodu	21
1.8. Fluorīdjonu noteikšana ar ISP - AES	21
1.9. Fluorīdjonu atdalīšana ar destilācijas metodi	21
1.10. Metožu salīdzinājums	22
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	24
2.1. Aparatūra un trauki	24
2.2. Reāģenti	25
2.3. Reāģentu šķīdumu pagatavošana	26
2.4. Analizētie ūdens paraugi	28
2.5. Fluorīdu noteikšana ar SPADNS metodi	29
2.6. Fluorīdjonu noteikšana ar lantāna – alizarīnkompleksa metodi	30
2.7. Fluorīdjonu noteikšana izmantojot JSE	32
2.8. Fluorīdjonu noteikšanai traucējošo faktoru izpēte	34
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	37
3.1. Fluorīdjonu saturs analizējamajos ūdens paraugos	37
3.2. Fluorīdjonu noteikšanas rezultātu iekšējā kvalitātes kontrole	40
3.3. Atgūstamība	41
SECINĀJUMI	43
LITERATŪRAS AVOTI	44
PIELIKUMI	47
1.pielikums. Minerālūdeņu „Borjomi” un „Stelpes” ķīmiskais sastāvs	47

IEVADS

Ūdens ir viens no nozīmīgākajiem dabas resursiem gan rūpniecībā, gan cilvēka uzturā, kā arī galvenā dzīvo organismu veidojošā viela. Tieši ar ūdeni cilvēks uzņem lielu daļu minerālvielu, tādēļ ir svarīgi kontrolēt dzeramā ūdens kvalitāti. Viens no ķīmiskajiem raksturlielumiem, kuru pēc Latvijas Republikas Ministru kabineta noteikumiem jānosaka un jākontrolē, ir fluorīdioni.

Fluorīdi atrodami visās dabiskajās ūdenstilpēs. Jūras ūdeņi satur apmēram 1 mg/L fluorīdu, bet upes un ezeri parasti - mazāk par 0,5 mg/L. Fluorīdjonu masas koncentrācija Latvijas dzeramajā ūdenī ir maza, lielākoties mazāka par 0,5 mg/L. Ir svarīgi, lai dzeramajā ūdenī fluorīdjonu masas koncentrācija nepārsniegtu 1,5 mg/L un lai to saturs nebūtu pārāk mazs. Uzņemtais fluorīdu daudzums ir tieši saistīts ar zobu un kaulu veselību.

Visbiežāk nosakot fluorīdjonus, lieto spektrofotometriskas metodes vai jonselektīvo elektrodu.

Darba mērķis:

1. Noteikt piemērotāko fluorīdjonu satura noteikšanas metodi Rīgas dzeramā ūdens paraugos.

Darba uzdevumi:

1. Apkopot literatūru par fluorīdjonu satura noteikšanas metodēm;
2. Salīdzināt fluorīdjonu noteikšanas iespējas dzeramajā ūdenī ar SPADNS, lantāna – alizarīnkompleksa un jonselektīvo elektroda metodi;
3. Noteikt fluorīdjonu masas koncentrācijas atgūstamību raksturīgākajos Rīgas dzeramā ūdens paraugos ar SPADNS un lantāna – alizarīnkompleksa spektrofotometriskajām metodēm.
4. Veikt spektrofotometrisko metožu iegūto rezultātu iekšējās kvalitātes kontroli.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Fluorīdi, to izplatība augsnē un ūdenī

Gāzveida fluors cilvēkiem ir ļoti indīgs un kaitīgs [1]. Fluors ir halogēnu grupas elements ar vislielāko reaģētspēju, elektronegatīvākais elements, tādēļ dabā nav atrodamas brīvā veidā. Savienojumos fluors parasti ir fluorīdjonu veidā (F⁻). Citas fluora oksidācijas pakāpes dabā sastopamajos savienojumos nav atrastas. Fluorīdioni un hidroksīdioni ir vienādi negatīvi lādēti joni ar vienādiem rādiusiem, kas ļauj aizvietot viens otru dažādu minerālu struktūrās. Tādējādi fluorīdi var veidot minerālu kompleksus ar daudziem katjoniem un atrasties dažādos minerālos, kuriem ir maza šķīdība ūdens vidē.

Saistītā formā fluors ir atrodamas gan augsnē, gan ūdenī. Zemes garozā fluorīdu saturs ir apmēram 0,06 – 0,09 % [2]. Ievērojamā daudzumā fluorīdioni ir atrodamas fluorītā, kriolītā, fluoršpatā, apatītā un citos iežos [1]. Minerāli, kuru sastāvā ir fluorīdioni, galvenokārt, ir sastopami vulkānu apkārtnes nogulumiežos. Fluorīdi lielos daudzumos ir termālo ūdeņu sastāvā, it īpaši tādos, kuros ir paaugstināta pH vērtība.

Fluorīdi dažādās koncentrācijās ir atrodamas visās dabiskajās ūdenstilpēs. Jūras ūdeņi satur apmēram 1 mg/L fluorīdu, bet upes un ezeri parasti - mazāk par 0,5 mg/L. Savukārt, gruntsūdeņiem fluorīdu koncentrācija var būt gan maza, gan paaugstināta. Tas atkarīgs no iežiem, kuri ir tiešā saskarē ar ūdeni. Ūdenī fluorīdu šķīdība ir ierobežota, piemēram, 40 mg/L kalcija klātbūtnē fluorīdjonu šķīdība ir apmēram 3,1 mg/L. Toties, ja ūdenī nav, vai ir ļoti maz kalcija jonu, tad fluorīdu koncentrācija tādos ūdeņos var būt palielinātās koncentrācijas. Fluorīdu koncentrācija gruntsūdeņos var palielināties arī tad, ja starp ūdeni un iežiem notiek kalcija un nātrija jonu apmaiņa [2].

Fluorīdu koncentrācija Latvijas dzeramajā ūdenī ir maza. Pēc LR Ministru kabineta noteikumiem Nr. 235. maksimāli pieļaujamā fluorīdu koncentrācija dzeramajā ūdenī ir 1,5 mg/L [3]. Pēc Valsts ģeoloģijas centra datiem pietiekams fluorīdu daudzums (0,7 mg/L) ir tikai Limbažu rajonā. Fluorīdu koncentrācija 0,7 mg/L ir arī Talsu rajonā, taču šis ūdens praktiski nav izmantojams kā dzeramais ūdens. Citur Latvijā dzeramajā ūdenī ir ļoti zems fluorīdjonu saturs, 0,4 - 0,5 mg/L fluorīdjonu ir sastopami Liepājas, Talsu, Tukuma, Saldus, Bauskas, Ogres, Aizkraukles un Krāslavas rajonos, bet pārējos rajonos fluorīdu koncentrācija ir vēl mazāka - no 0,1 līdz 0,5 mg/L [4].

1.2. Fluorīdu ietekme uz cilvēku veselību

Fluorīdi, ja to koncentrācija dzeramajā ūdenī ir pazemināta, ir nelabvēlīgs faktors uz zobiem, veidojas karies [2]. Neorganisko fluora savienojumu ilgstošas iedarbības rezultātā var attīstīties fluoroze – kaulu un locītavu sistēmas slimība. Tai raksturīga palēnināta kaulu augšana, bieži notiek to lūzumi, sakarā ar kalcija maiņas traucējumiem. Dekalcinācija rodas tad, ja kalcija savienojumi pārvēršas nešķīstošā kalcija fluorīdā [5]. Pamatojoties uz dabīgo fluorīdu uzņemšanu ar barības vielām un ūdeni, fluorīdi organismā atrodas ķermeņa šķidrumos, kaulos un zobos. Kaulos un zobos fluorīdi atrodas lielākā koncentrācijā nekā visos pārējos orgānos.

Fluorīdus uzņem augi un tādā veidā nokļūst dzīvo būtņu organismos. Cilvēks var uzņemt fluorīdjonus ne tikai uzturā lietojot dzeramo ūdeni, bet arī lietojot fluora tabletes un ēdot pārtiku, kas satur paaugstinātu fluorīdu saturu, piemēram, jūras zivis, jūras augus, jūras kāpostus, attīrītu jūras sāli, dažādus minerālūdeņus, spinātus un melno tēju, kā arī lietojot zobu pastu ar fluorīdu saturu. Dažās valstīs veic arī ūdens fluorēšanu, reģionos, kur cilvēkiem ir paaugstināta saslimstība ar kariesu [6]. Pagājušā gadsimtā nelielu fluorīdu saturu novēroja arī miltos un maizē, sakarā ar pilnīgāku graudu samalšanu un dabīgo no kalcija fluorīdiem sastāvošo dzirnakmeņu nodilumu. Fluorīdu saturs, kas tiek uzņemts ar dabīga uztura produktiem ikdienā, ir robežās no 0,2 līdz 0,5 mg [4].

Aptuveni 75-90 % no uzņemtā fluora uzsūcas organismā. Kuņģī, skābās vides ietekmes rezultātā, fluorīdi pārveidojas par fluorūdeņražskābi. Tieši kuņģī un zarnās lielākā daļa fluorīdjonu tiek absorbēta (apmēram 40%). Ja kuņģī pH ir augstāks, tad fluora uzsūkšanās organismā samazinās. Ja uzturā tiek lietoti tādi pārtikas produkti, kuros ir daudz kalcija un magnija jonu, fluorīdi ar tiem veido nešķīstošus kompleksus, kas ievērojami samazina fluorīdjonu absorbciju organismā.

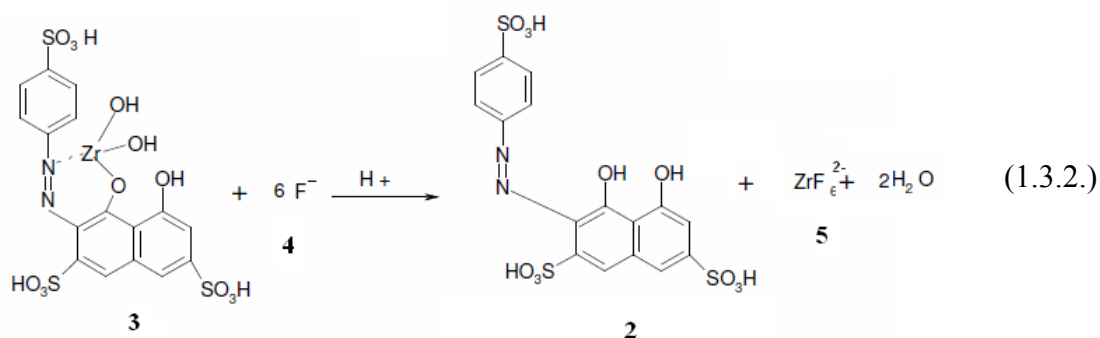
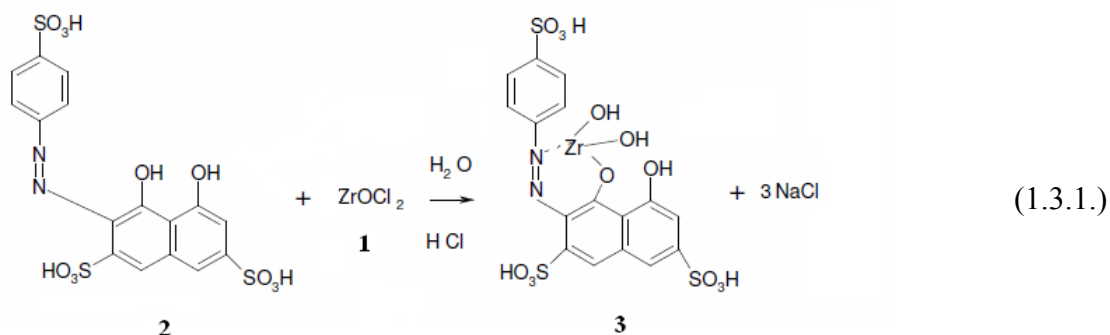
Kad fluorīdi ir uzsūkušies asinīs, tie viegli izplatās pa visu ķermeni. Aptuveni 99 % no šiem fluorīdiem saistās ar kalciju, kurš ir kaulu un zobu sastāvā. Apmēram 60 – 80 procenti uzņemtā fluora paliek organismā, uzkrājoties kaulos, dentītā un emaljā. Fluorīdjonu var šķērsot arī placentu un var būt nelielos daudzumos arī mātes pienā.

Fluorīdi galvenokārt no organisma tiek izvadīti ar urīna palīdzību [2].

1.3. Spektrofotometriskās fluorīdu noteikšanas metodes

SPADNS metode. SPADNS kolorimetriskās metodes pamatā ir reakcijas (skat. 1.3.1. un 1.3.2. reakciju) starp cirkonija oksohlorīdu ($ZrOCl_2$) (1), SPADNS (nātrija 2-

(parasulfofenilazo)-1,8-dihidroksi-3,6-naftalēna disulfonāta) (2) un fluorīdjoniem (4). Reakciju rezultātā, atkarībā no fluorīdjonu koncentrācijas, daļa krāsainā cirkonija – SPADNS kompleksā (3) pāriet bezkrāsainā cirkonija fluorīda kompleksā (5). Ūdens paraugā palielinoties fluorīdu daudzumam, reaģentu šķīduma krāsas intensitāte (absorbācija) samazinās.



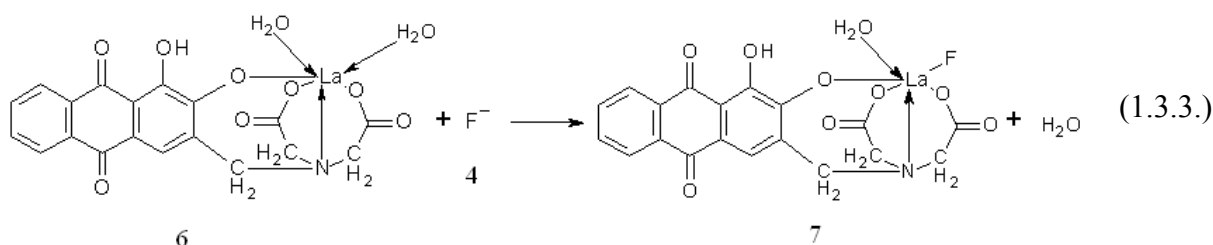
Reakcija starp fluorīdjoniem un cirkonija joniem ir stipri atkarīga no reakcijas vides apstākļiem. Ja skābes daudzums reaģenta šķīdumā ir pietiekams, tad reakcija notiek praktiski uzreiz.

Galvenie traucējošie faktori, kas radītu 10 % fluorīdjonu noteikšanas kļūdu paraugā, kura sastāvā būtu 1,0 mg/L fluorīdu, ir ūdens sārmainība (5 g/L), alumīnija joni (0,1 mg/L), hlorīdi (7 g/L), hlors, ūdens krāsa, duļķainība, dzelzs joni (10 mg/L), fosfāti (16 mg/L) un sulfāti (0,2 g/L). Traucējošo jonu ietekmei nav lineārs raksturs, tāpēc lietot matemātiskos aprēķinus kļūdas kompensēšanai nav iespējams. Ja paraugā ir kaut viena traucējošā komponente ir tādā daudzumā, lai radītu 10 % kļūdu vai rodas šaubas par F⁻ noteikšanas pareizību, paraugs jādestilē. Lai izvairītos no kļūdainiem rezultātiem, destilē arī paraugus, kuri ir duļķaini vai krāsaini. Dažos gadījumos traucējošo faktoru ietekmi var novērst paraugu atšķaidot vai lietojot standartpiedevu metodi, pievienojot noteiktu daudzumu fluorīdu. Piemēram, ja sārmainība ir vienīgais nozīmīgais traucējošais faktors, tad to novērš, paraugu paskābinot ar sālsskābi vai slāpekļskābi. Ja paraugā ir liels hlora saturs, tad paraugu iztur vaļējā pudelē 1 – 3 dienas periodiski saskalinot. Paraugu un standartšķīdumu temperatūrai ir

jābūt vienādei vai arī ± 2 °C robežās. Metode ir jutīga pret temperatūras izmaiņām, tādēļ kalibrēšanas grafiks tiek konstruēts pie dažādām temperatūrām.

Fluorīdu koncentrāciju nosaka mērot šķīduma absorbciju pie $\lambda = 570$ nm. Ar šo metodi var noteikt fluorīdu koncentrāciju diapazonā no 0,05 līdz 1,40 mg/L [2, 7 - 9].

Lantāna – alizarīnkompleksa metode. Alizarīnkompleksions vāji skābā vidē ($\text{pH} \leq 5$) ir dzeltenīgā krāsā, bet tā maksimālā absorbcija ir pie viļņu garuma, aptuveni 423 nm. Ar lantānu šis indikators veido kompleksu savienojumu, daudzumu attiecībās 1:1. Lantāna – alizarīnkompleksa (**6**) maksimālā absorbcija ir pie $\lambda = 500$ nm, bet tā molārais absorbcijas koeficients ir $\epsilon = 4,7 \cdot 10^3$. Fluorīdu (**4**) klātbūtnē veidojas zili violets trīskāršs kompleksais savienojums, kur reaģentu un fluorīdu daudzumu attiecības ir 1:1:1 (skat. 1.3.3. reakciju). Šī kompleksa maksimālā absorbcija ir pie, aptuveni 570 nm un molārais absorbcijas koeficients ir $6,8 \cdot 10^3$.



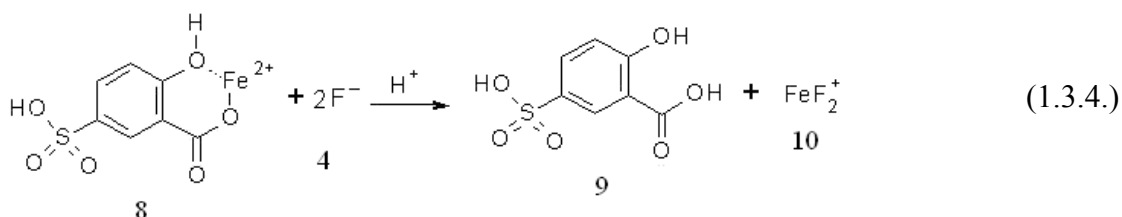
Tomēr lantāna – fluoralizarīnkompleksa (**7**) absorbciju iesaka mērīt pie 610 – 620 nm, jo pie šī viļņu garuma pašu reaģentu veidotais komplekss praktiski neietekmē fluorīda trīskāršā kompleksa absorbcijas mērījumus. Mērot absorbciju pie $\lambda = 610$ nm, nedaudz samazinās absorbcija koeficients līdz $5,5 \cdot 10^3$. Ar šo metodi ir iespējams noteikt fluorīdu masas koncentrāciju diapazonā no 0,05 līdz 1,00 mg/L.

No katjoniem lielāko traucējošo ietekmi rada alumīnija joni, kuri saistās ar fluorīdiem, veidojot AlF_2^+ un AlF_2^+ kompleksus. Ja alumīnija koncentrācija ir mazāka par $\frac{1}{3}$ no fluorīdjonu koncentrācijas, tad alumīnija jonu ietekmi var neņemt vērā. Bet ja alumīnija un fluorīdu koncentrācijas ir līdzīgas, tad tiek iegūta par 20 – 30 % mazāka fluorīdu koncentrācija.

Paraugus, kuru sastāvs nav zināms vai, kuros ir daudz alumīnija, iesaka, pirms fluorīdu koncentrācijas noteikšanas, attīrīt ar destilācijas metodi [2, 10 - 11].

Dzelzs (III) sulfosalicilāta metode. Vāji skābā vidē ($\text{pH} 2,5 - 3$) dzelzs (III) joni ar sulfosalicilskābi veido dzelzs (III) sulfosalicilātu (**8**), sarkanvioletīgas krāsas kompleksu, kur reaģentu daudzumu attiecības ir 1:1. Fluorīdu (**4**) klātbūtnē sarkanvioletais šķīdums atkrāsojas, jo veidojas stabils, bezkrāsains dzelzs (III) un fluorīdjonu kompleksais jons (**10**) un sulfosalicilskābe (**9**) (skat. 1.3.4. reakciju). Lai uzturētu nemainīgu vidi, tiek pievienots

monohloracetāta buferšķīdums. Šī metode salīdzinoši ar citām metodēm ir mazāk jutīga, bet noder lielāku fluorīdjonu koncentrāciju noteikšanai.



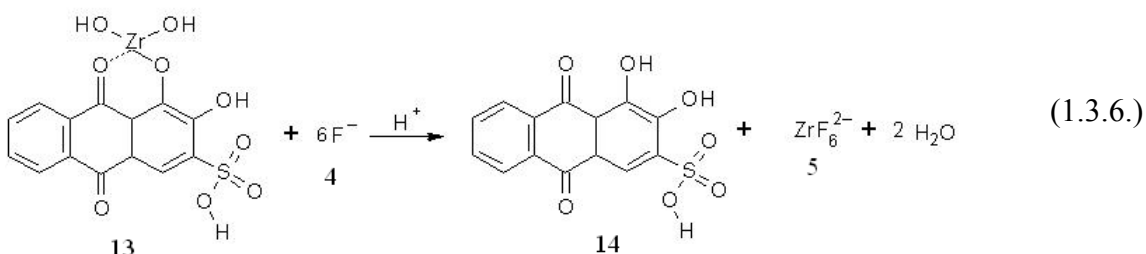
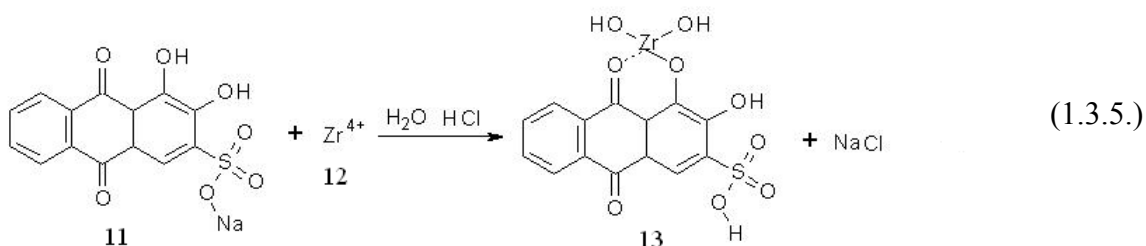
Vidējais molārais koeficients, kas tika iegūts pie $\lambda = 500 \text{ nm}$, ir apmēram $2,0 \cdot 10^2$.

Fluorīdu noteikšanu traucē metālu joni, kuri veido kompleksos savienojumus ar sulfosalicilskābi un fluorīdjoniem, kā arī anjoni, kas reaģē ar dzelzs (III) joniem. Iesakāms no parauga atdestilēt fluorīdjonus fluorūdeņražskābes veidā.

Šajā metodē sulfosalicilskābi var aizvietot arī ar salicilskābi.

Parasti ar šo metodi fluorīdus nosaka organiskajos savienojumos [12].

Cirkonija – alizarīna metode. Cirkonija (IV) joni (12) skābā vidē ar nātrija alizarīnsulfonātu (11) veido oranžsarkanas krāsas cirkonija – alizarīnsulfonskābes kompleksu savienojumu (13) (skat. 1.3.5. reakciju). Fluorīdiem (4) saistoties ar šī kompleksā savienojuma cirkoniju, rodas bezkrāsains cirkonija fluorīda komplekss (5) un alizarīnsulfonskābe (14) (skat. 1.3.6. reakciju). Šķīduma krāsas intensitāte samazinās. Šī šķīduma absorbciju mēra pie 520 nm. Lietojot dažādas fluorīdjonu koncentrācijas, iegūst fluorīdu kalibrēšanas taisni, no kuras var aprēķināt analizējamā šķīdumā esošo fluorīdu koncentrāciju.



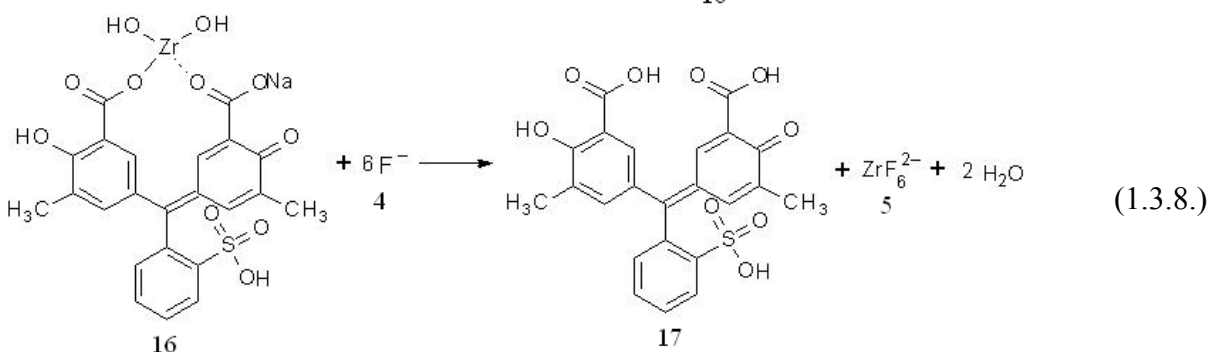
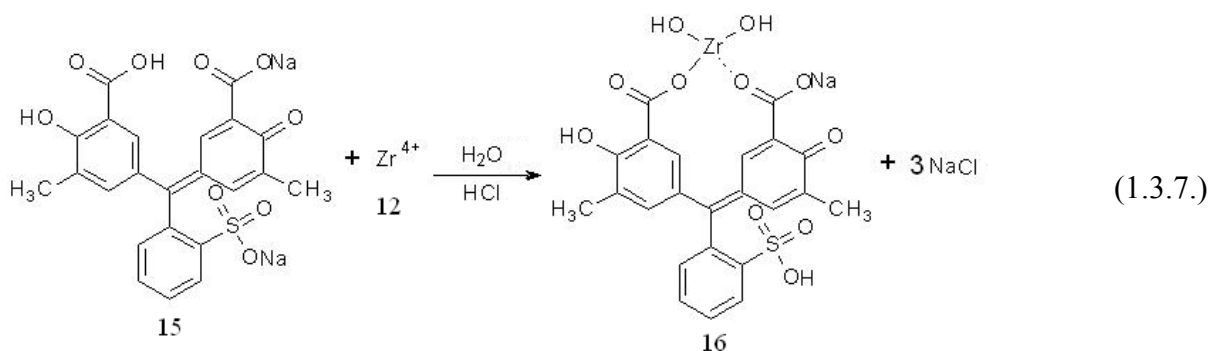
Fluorīdu noteikšanu traucē hlors. Šo traucējošo ietekmi var novērst, analizējamajam šķīdumam pievienojot 0,05 mL 0,5 % nātrija arsenīta, ja šķīdumā ir 0,1 mg/L hlora. Biežāk šo

traucējošo faktoru novērš, paraugu uzglabājot vaļējā pudelē 1 – 3 dienas un ik pa laikam saskalojot.

Nosakot fluorīdus šķīdumā, kurā to koncentrācija ir 1 mg/L, apmēram 10 % lielu kļūdu rada hlorīdi (1800 mg/L), alumīnijs (0,2 mg/L), dzelzs (5 mg/L), fosfāti (5 mg/L) vai sulfāti (400 mg/L) [11, 13].

Cirkonija – eriohromcianīna metode. Eriohromcianīns R (**15**) reaģē ar cirkonija joniem (**12**), kuri izšķīdināti sālsskābes šķīdumā, veidojot sarkanās krāsas cirkonija - eriohromcianīna kompleksos savienojumus (**16**) ar reaģentu daudzumu attiecībām 1:1 (skat. 1.3.7. reakciju) un 1:2. Komplekss 1:1 veidojas šķīdumā, ja cirkonija joni ir pārākumā un ir ļoti skāba vide (pH 0-1). Šī kompleksa maksimālā absorbcija ir pie $\lambda = 515$ nm. Savukārt komplekss 1:2 veidojas eriohromcianīna pārākumā nedaudz mazāk skābā vidē (pH 1-2), un šī kompleksā savienojuma maksimālā absorbcija ir pie $\lambda = 545$ nm.

Fluorīdu (**4**) klātbūtnē notiek daļēja cirkonija sarkanā kompleksa sadalīšanās un rodas eriohromcianīnskābe (**17**) un bezkrāsainais cirkonija fluorīda kompleksais jons (**5**), šķīdums atkrāsojas (skat. 1.3.8. reakciju).



Svarīgi ir tas, ka starp fluorīdjoniem un cirkonija kompleksajiem joniem veidojas mainīga sastāva savienojumi, tādēļ, lai iegūtu ticamus un atkārtojamus rezultātus, ļoti rūpīgi jākontrolē reakcijas apstākļi.

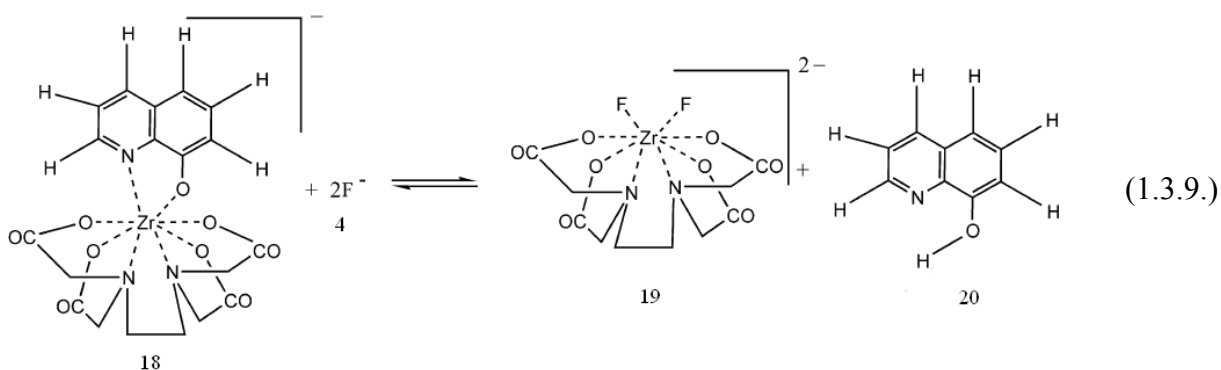
Fluorīdu noteikšanai traucē sulfāti un fosfāti, kas veido ar cirkoniju kompleksus savienojumus, kā arī alumīnija un dzelzs joni, kas veido ar fluorīdjoniem stabilus kompleksus. Lai izvairītos no citu jonu traucējošās ietekmes, iesaka fluorīdu saturošo paraugu pārdestilēšanu.

Vislielākā metodes jutība ir reaģentu šķīdumā, kur $\text{pH} = 1 \pm 0,1$.

Kalibrēšanas grafika iegūšanai, šķīdumu absorbciju pie 540 nm, jo pie šī viļņu garuma cirkonija – eriohromcianīna reaģenta absorbcija pirms reakcijas ar fluorīdiem ir vislielākā [12 - 13].

8 – hidroksihinolīna – Zr (IV) – EDTA metode. Fluorīdu noteikšanas pamatā ir ligandu apmaiņas reakcija etanola - ūdens vidē ($\text{pH} = 5$). Reakcijā ar fluorīdjoniem (**4**) un 8 – hidroksihinolīna – cirkonija - EDTA komplekso savienojumu (**18**) notiek jonu apmaiņa, kuras rezultātā atbrīvojas bezkrāsainais cirkonija – EDTA kompleksais savienojums (**19**) un oksīns (**20**) (skat. 1.3.9. reakciju).

Šķīduma violetās krāsas intensitāte samazinās palielinoties fluorīdjonu daudzumam. Fluorīdu koncentrāciju nosaka mērot šķīduma absorbciju mēra pie $\lambda = 532 \text{ nm}$. Pēc šīs metodes var noteikt fluorīdu koncentrāciju diapazonā no 0,01 mg/L līdz 15 mg/L.

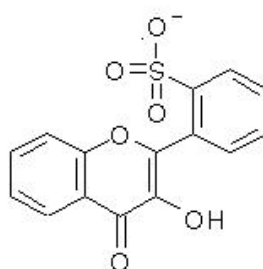


Fluorīdu noteikšanu ar šo metodi netraucē parasti ūdens šķīdumos esošie anjoni, piemēram, Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , I^- un Br^- , pat tad, ja tie ir vienādā daudzumā ar fluorīdjoniem. Metālisko elementu joni, Al(III) , Fe(II) un Cu(II) , noteikšanu traucē, jo veido metāla kompleksus ar oksīnu. Šo metālu traucējošo ietekmi var novērst, pievienojot analizējamam šķīdumam Na_2EDTA [14].

Reaģentu tablešu metode. Metodes pamatā ir reakcijas starp Zr – EDTA , 3 – hidroksi – 2' – sulfoflavonu (FS) un fluorīdjoniem (skat. 1.3.10. reakciju), kur reaģenti analizējamajā šķīdumā tiek pievienoti tabletes formā.



Palielinoties fluorīdjonu daudzumam, oranžā šķīduma krāsa kļūst gaišāka.



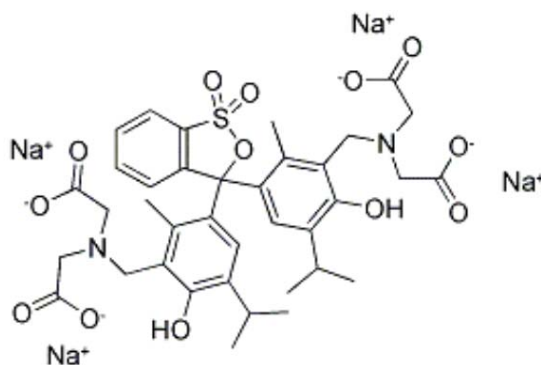
3 – hidroksi – 2' – sulfoflavons

Fluorīdu noteikšanai analizējamajā šķīdumā izšķīdina vienu reaģentu tableti, kuras sastāvā ir arī acetāta buferšķīduma komponentes (pH ≈ 5,8). Kad tablete ir izšķīdināta, šķīduma absorbciju mēra pie 460 nm.

Ar šo metodi ir iespējams noteikt fluorīdjonu koncentrāciju no 0,1 līdz 19,0 mg/L.

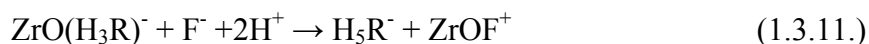
Fluorīdu noteikšanu traucēt var Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻ un CH₃OO⁻ joni, ja to koncentrācija ir simts reizes lielāka pie 0,1 mg/L fluorīdjonu daudzuma. Lielāku traucējošo ietekmi var radīt SO₄²⁻ un PO₄³⁻, ja to koncentrācijas ir attiecīgi par 20 un 10 reizēm lielākas. Alumīnija un dzelzs(III) joni ievērojami traucē fluorīdjonu noteikšanu, jo tie reaģē ne tikai ar fluorīdiem, bet arī ar 3 – hidroksi – 2' – sulfoflavonu. To traucējošo ietekmi novērš tabletē esošais EDTA [15].

Zr (IV) un metiltimolzilā metode. Cietās fāzes spektrofotometriskā metode, kuras pamatā reakcija starp cirkonija oksohlorīdu (ZrOCl₂), metiltimolzilo (H₆R) silikogēlā un fluorīdjoniem.



Metiltimolzils

Pirms fluorīdu noteikšanas, silikogēls tiek modificēts ar metiltimolilo vai tā Bi(III) komplekso savienojumu. Pie iegūtā sorbenta pievieno cirkonila hlorīdu un sālskābi (pH ≈ 1,5). Sorbents nokrāsojas violetā krāsā. Fluorīdjonu klātbūtnē notiek reakcija ar cirkonija joniem (skat. 1.3.11. reakciju).



Sorbenta krāsa mainās no violetas uz dzeltenu, paaugstinoties F⁻ jonu daudzumam šķīdumā. Violetā sorbenta absorbcija tiek mērīta pie 590 nm.

Ar šo metodi ir iespējams noteikt fluorīdjonus diapazonā no 0,1 līdz 3,8 mg/L.

Traucējošo jonu ietekmi (Bi³⁺, SO₄²⁻ un PO₄³⁻) novērš pievienojot askorbīnskābi un bārija hlorīdu. [16].

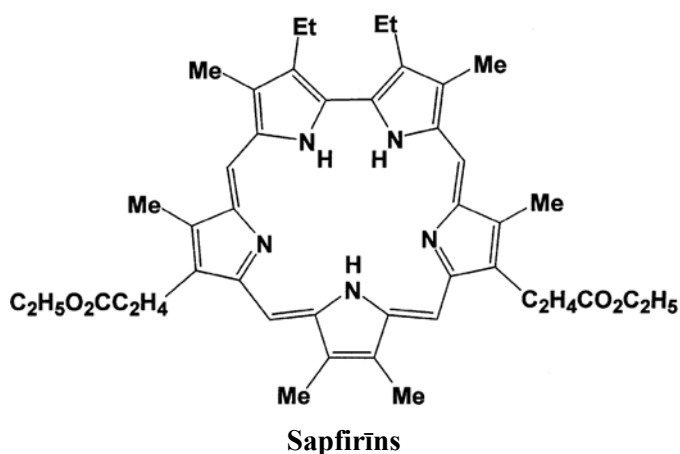
Dzelzs oksīda nanodaļiņu, dzelzs tiocianāta metode. Vienkārša, jutīga un ātra cietās fāzes ekstrakcijas un spektrofotometriskā metode, kuras pamatā ir Fe(III) - SCN kompleksa sarkanās krāsas intensitātes samazināšanās, palielinoties fluorīdjonu daudzumam.

Analizējamajam paraugam pievieno nelielu daudzumu dzelzs(III) hlorīda, buferšķīduma (pH = 2,5) un magnētiskās dzelzs oksīda nanodaļiņas (Fe_3O_4). Šķīdumu dažas minūtes kārtīgi maisa. Pēc tam, ar magnēta palīdzību, aizvāc nanodaļiņas, uz kurām ir absorbējušies fluorīdi FeF_6^- kompleksa veidā. Tās skalo ar nātrija hidroksīdu, tādā veidā fluorīdjonus desorbē, un neitralizē ar slāpekļskābi. Iegūtam šķīdumam pievieno dzelzs(III) hlorīda, amonija rodanīda šķīdumiem un mēra absorbciju pie 458 nm.

Traucējošo ietekmi rada alumīnija joni, ja to koncentrācija ūdens šķīduma sastāvā ir apmēram 1 mg/L un 0,2 mg/L fluorīdjonu. Pārējo jonu traucējošā ietekme tiek novērsta ekstrakcijas procesa laikā.

Ar šo metodi var noteikt no 0,04 līdz 1,25 mg/L lielas fluorīdu koncentrācijas [17].

Sapfirīna metode. Metodes pamatā ir reakcija starp fluorīdjoniem un sapfirīnu (2,23-dietil-8,17-bis(etoksikarboniletil)-3,7,12,13,18,22-heksametilsapfirīnu) hloroformā.



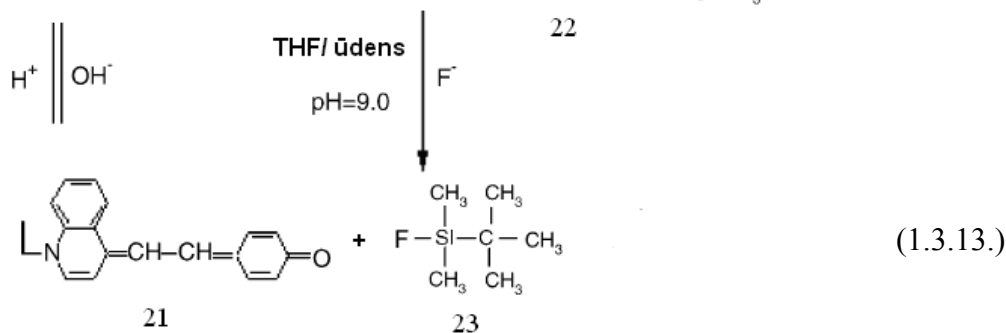
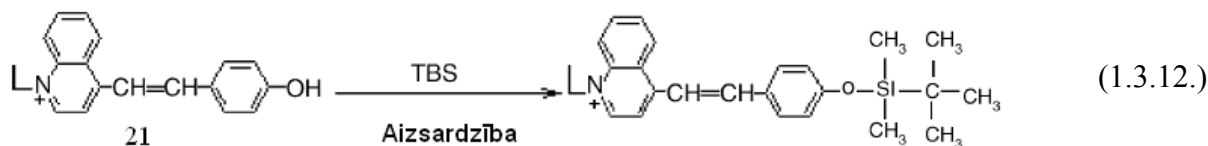
Nelienu tilpumu parauga ielej centrifūgas mēģenē, pievieno citrāta buferšķīdumu (pH = 4), nātrija nitrātu, 1,2-cikloheksāndiamīn-N,N,N',N'-tetraetiķskābi (CDTA) un sapfirīna - hloroforma šķīdumu. Fluorīdjonus ekstrahē hloroformā, centrifūgas mēģeni mehāniski kratot vismaz 1 stundu un mēra šķīduma absorbciju pie 684 nm.

Parasti ūdens paraugos ir gan metāla joni, gan anjoni. Metāla joni, īpaši Al(III) un Fe(III), nopietni traucē fluorīdjonu noteikšanu, to var novērst pievienojot DCTA. Hlorīda, bromīda, jodīda, fosfāta un sulfāta joni neietekmē fluorīdjonu (0,1 mg/L) noteikšanu, ja anjonu koncentrācijas ir attiecīgi 10^{-2} , 10^{-2} , 10^{-4} , 10^{-3} un 10^{-1} mol/L lielas.

Ar šo metodi var noteikt no 0,02 līdz 19 mg/L lielas fluorīdjonu koncentrācijas ūdens paraugos [18].

Cianīnkrāsvielu metode. Augsti jutīga un selektīva kolorimetriska metode fluorīdjonu noteikšanai ūdens paraugos. Reaģējot cianīnkrāsvielai 1-etil-4-(p- hidroksistiril) hinolīna jodīdam (**21**) ar terc-butildimetilsilānu (TBS), veidojas silanēta krāsviela 1-etil-4-(p-terc-butildimetilsilāna ēterstiril hinolīna jodīds (**22**) (skat. 1.3.12. reakciju). Iegūtajai krāsvielai

selektīvi reaģējot ar fluorīdjoniem, veidojas sākumā izmantotā cianīnkrāsviela un terc-butildimetilsilāna fluorīds (**23**) (skat. 1.3.13. reakciju). 1-etil-4-(p- hidroksistiril) hinolīna jodīda absorbcijas maksimums ir pie $\lambda = 600$ nm.



Mērkolbā secīgi pievieno tetrahidroksifurāna (THF) - ūdens šķīdumu, (**22**) krāsvielas darba šķīdumu, NaF standartšķīdumu vai nosakāmo paraugu un $\text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{NaOH}$ buferšķīdumu ($\text{pH} = 9$). Kārtīgi samaisa un pēc 10 minūtēm mēra absorbciju pie $\lambda = 600$ nm. THF – ūdens šķīdumu izmanto kā salīdzināšanas šķīdumu. Kad noteikšanas ir pabeigtas, pārstrādā THF, to savācot un pārdestilējot, lai mazinātu iespējamo piesārņojumu.

Nosakot lietus vai dzeramajā ūdenī esošo fluorīdjonu daudzumu, analizējamos paraugos esošie joni rezultātus neietekmē.

Ar šo metodi ir iespējams noteikt fluorīdu koncentrāciju no 0,02 līdz 1,9 mg/L [19].

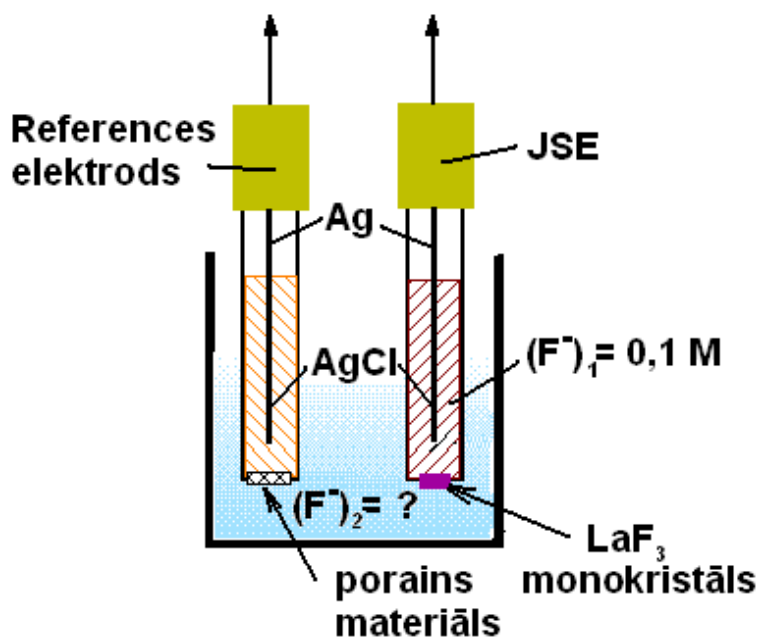
Plūsmas injekcijas analīze (FIA). Ar vien plašāk tiek izmantotas instrumentālas analīzes metodes, piemēram, FIA. Šo analīzes metodi var piemērot gandrīz jebkurai fluorīdjonu spektrofotometriskajai analīzes metodei. Metodē gan paraugs, gan reaģenti tiek ievadīti sistēmā automātiski ar noteiktu plūsmas ātrumu, tādējādi nodrošinot nemainīgu reakcijas vidi. Izmantojot FIA metodi, tiek izslēgtas cilvēka radītās kļūdas [8, 20 - 21].

1.4. Fluorīdjonu masas koncentrācijas noteikšana ar jonselektīvo elektrodu

Fluorīdjonu jonselektīvais elektrods (JSE) ir jonselektīvais sensors, kurš sastāv no elektroda korpusa, pie kura ir piestiprināta LaF_3 membrāna. Lai īstenotu elektroda iekšējās membrānas elektrisko kontaktu, tajā ir ievietots iekšējais salīdzināšanas elektrods. JSE sastāv no fluorīdjonu 0,1 mol/L šķīduma un sudraba - sudraba hlorīda salīdzināšanas elektroda (skat. 1.1. att.). Nosakāmo jonu aktivitāte jonselektīvā elektroda iekšējā salīdzināšanas šķīdumā ir

nemainīga visā analīzes laikā. Līdz ar to galvaniskā elementa potenciāla izmaiņas ir atkarīgas no potenciāla izmaiņām uz ārējās jonoselektīvā elektroda virsmas. Potenciāla izmaiņas ir atkarīgas no nosakāmā jona koncentrācijas izmaiņām analizējamajā šķīdumā.

Kad nosakāmo jonu šķīdumā ir iegremdēts gan jonoselektīvais, gan salīdzināšanas elektrods, izveidojas elektriskā ķēde:



1.1. att. Fluorīdu jonometriskā elektroda shēma

Mērījumi ir precīzāki attiecībā pret fluorīdjonu aktivitāti šķīdumā, nevis to koncentrāciju. Fluorīdjonu aktivitāte šķīdumā ir atkarīga no kopējā jonu spēka un pH, kā arī no savienojumiem, kuru sastāvā ir fluorīdi. Piemērota buferšķīduma pievienošana nodrošina pastāvīgu jonu spēku šķīdumā, nemainīgu pH vidi un novērš blakus kompleksu veidošanos, kuri varētu traucēt F⁻ koncentrācijas noteikšanu.

Fluorīdi veido kompleksus ar vairākiem daudzvalentiem katjoniem, īpaši ar alumīnija un dzelzs joniem. Kompleksveidošanās pakāpe ir atkarīga no šķīduma pH, relatīvā fluorīdu daudzuma un to veidoto kompleksu stabilitātes. Pievienojot buferšķīdumā CDTA (cikloheksilēndiaminotetraetiķskābi) vai EDTA (etilēndiaminotetraetiķskābi), notiek stabilāku kompleksu veidošanās ar šiem reaģentiem, tādējādi atbrīvojot fluorīdjonus šķīdumā. Tiek piedāvāts iegādāties arī jau gatavu buferšķīdumu "TISAB", kura sastāvā ietilpst CDTA, nātrija hidroksīds, nātrija hlorīds un etiķskābe. Ja alumīnija jonu koncentrācija sasniedz 3 mg/L un fluorīdu koncentrācija ir apmēram 1 mg/L, Al(III) joni traucē fluorīdu noteikšanu. Skābos šķīdumos fluorīdjoni veido vāji protonētu fluorūdeņražskābi. Lai novērstu HF

veidošanos, pievieno buferšķīdumu, kurš šķīdumā nodrošina nemainīgu pH vidi, apmēram $\text{pH} = 5$. Savukārt bāziskā šķīdumā hidroksīdioni var traucēt fluorīdjonu noteikšanu, ja to koncentrācija ir lielāka par 1/10 daļu no fluorīdjonu koncentrācijas.

Fluorīdjonu noteikšanas diapazons ir apmēram no 0,02 mg/L līdz 19 g/L.

Pirms analizējamo paraugu noteikšanas, pagatavo standartšķīdumus ar dažādām fluorīdjonu koncentrācijām, parasti līdz 2,0 mg/L. No iegūtajiem datiem konstruē kalibrēšanas taisni. Tiek iegūts taisnes vienādojums, pēc kura aprēķina fluorīdu koncentrāciju analizējamajos ūdens šķīdumos [2, 13, 22 - 23].

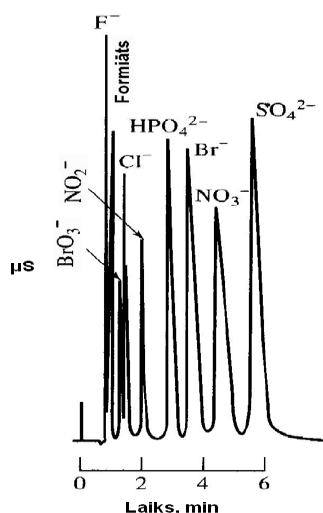
Turcijā, Gazi Universitātē ir izveidots fluorīdjonu selektīvais elektrods (kristāliskās membrānas elektrods), kurš sastāv no 70 % Ag_2S , 10 % Cu_2S un 20% CaF_2 . Ar šo elektrodu ir iespējams noteikt fluorīdjonu koncentrāciju no 0,1 mg/L līdz 1,9 g/L, bet iegūtās kalibrēšanas taisnes slīpums ir apmēram 26 ± 2 mV pret desmitkārtēju fluorīdjonu koncentrācijas izmaiņu. Ar šo elektrodu var mērīt fluorīdjonu koncentrācijas pH intervālā no 1 – 8. Līdzsvars iestājas aptuveni vienas minūtes laikā.

JSE elektroda darbību neietekmē daudzi plaši izplatītie katjoni (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} un Mg^{2+}) un anjoni (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) [24].

1.5. Fluorīdjonu noteikšana ar hromatogrāfijas metodēm

Jonu hromatogrāfija. Tā ir ideāli piemērojama ūdens analīzēm. Neorganisko anjonu koncentrācija ūdenī var būt ļoti plašā diapazonā – no ārkārtīgi mazām koncentrācijām, ļoti tīrā ūdenī, līdz makrokoncentrācijām, piemēram, hlorīdu jonu koncentrācija jūras ūdenī (apmēram 19 g/L). Minimālās nosakāmās koncentrācijas svārstās no 0,01 mg/L fluorīdjoniem līdz 0,20 mg/L sulfātu un hlorīdu joniem.

Jonu hromatogrāfija ir kvantitatīva analīzes metode, ar kuru var noteikt un atdalīt neorganiskos jonus (skat. 1.2. att.), analizējamajos paraugos, piemēram, Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ vai F^- , CH_3COO^- , HCO_3^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , I^- , SO_4^{2-} .

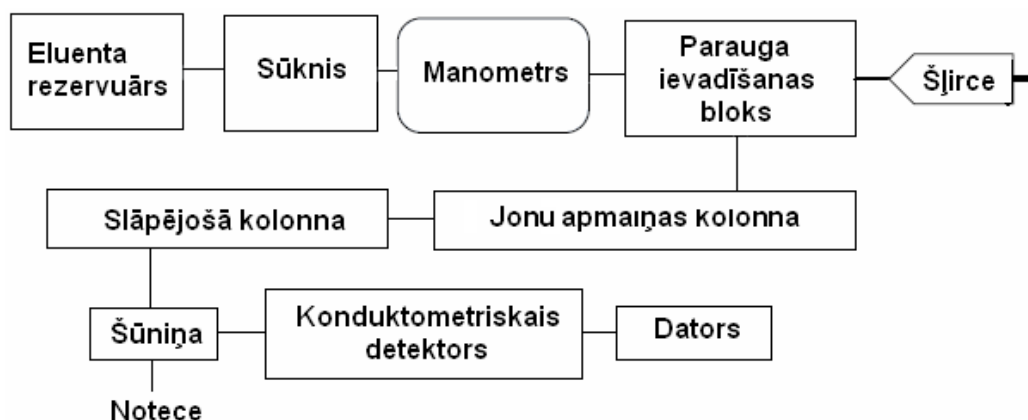


1.2. att. Jonu hromatogramma: anjonu atdalīšana izmantojot par eluentu 0,028M NaHCO₃ / 0,0023M Na₂CO₃

Jonu hromatogrāfija ir jonu apmaiņas hromatogrāfijas veids, kas balstās uz jonītu lietošanu, atdalīto jonu koncentrācijas nosakot konduktometriski.

Mūsdienās tiek pamatā izmantota jonu hromatogrāfijas metode, kurā ir jonu apmaiņas kolonna un „slāpējošā” kolonna (skat. 1.3. att.), kas nepieciešama, lai novērstu eluenta elektrovadītspējas traucējošo. „Slāpējošā” kolonna ir palīgkolonna, kas nodrošina maksimālo atšķirību starp eluenta un nosakāmā jona elektrovadītspēju, kā detektēšanas signālu. „Slāpējošo” kolonu var nelietot, ja analizējamajā šķīdumā ir mazs izšķīdušo sāļu daudzums un tiek lietots eluents, kuram ir maza elektrovadītspēja, tātad fona signāls būs mazs.

Parasti par eluentu jonu hromatogrāfijā izvēlas ūdens šķīdumus, kuri satur buferšķīdumu un mazu daudzumu ūdenī šķīstoša organiska šķīdinātāja, piemēram, metanolu.



1.3. att. Jonu hromatogrāfa principiālā uzbūves shēma

Mūsdienu jonu hromatogrāfijā jonu atdalīšanai izmanto sorbentus ar nelielu kapacitāti un neliela izmēra daļiņām 5 - 50 µm. Jonu apmaiņas sveķi vai jonīti ir organisko polimēru

sfēriskas lodītes vai porains silikagels ar saistītu jonu apmaiņas fāzi (ajoniem - tetraalkilamonija grupas $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$ vai amīnu grupas $-\text{NH}_3^+\text{OH}^-$, katjoniem - sulfogrupas $-\text{SO}_3^-\text{H}^+$ vai karboksilgrupas $-\text{COO}^-\text{H}^+$).

Jonu hromatogrāfijā kolonu garums ir 250 - 1000 mm un to iekšējais diametrs 2 – 5 mm.

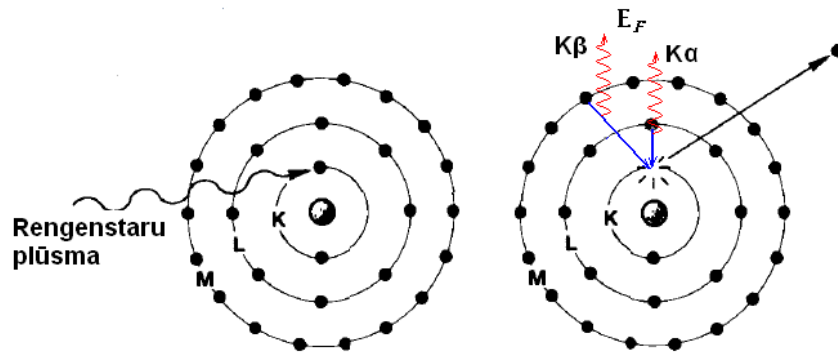
Jonu hromatogrāfija ir daudzelementu metode, kurai ir augsta noteikšanas jutība un selektivitāte, kā arī liels noteikšanas ātrums. Viena no metodes priekšrocībām ir mazais analīta tilpums, kurš nepieciešams analīzes veikšanai (100 – 200 μL). Daudzos gadījumos paraugiem nav nepieciešama iepriekšēja sagatavošana sagatavot [25 - 28].

Apgrieztās fāzes augsti efektīvā šķidrums hromatogrāfija (AF AEŠH). Fluorīdu koncentrāciju var noteikt arī ar AF AEŠH, kur fluora – lantāna - alizarīnkompleksa komplekso savienojumu detektē pie 588 nm. Analīzē tiek izmantota C_{18} kolonna (250 x 4,6 mm, 5 μm), kā eluentu izmantojot metanola – ūdens sistēmu (19/81), kuras plūsmas ātrums ir 1,00 mL/min. Kalibrēšanas grafiks ir lineārs no 1,0 līdz 150 $\mu\text{g}(\text{F}^-)/\text{L}$. Šī metode ir apmēram 100 reizes jutīgāka, par iepriekš minēto spektrofotometrisko alizarīnkompleksa metodi, bet nepieciešama dārga aparatūra [29].

1.6. Rentgenfluorescence

Rentgenfluorescence ir viena no fizikālās analīzes metodēm, kas ir precīza, ātra, vielu nesagraujoša, kas ļauj iegūt datus par elementu kvantitatīvo un kvalitatīvo sastāvu. Ar šo metodi tieši analizē paraugu, kuru nav īpaši jāgatavo. Var analizēt visa veida paraugus: šķīdumus, cietas vielas vai smalkus pulverus. Metode nav pieņemama elementu identificēšanai, kas ir vieglāki par beriliju un smagāki par urānu.

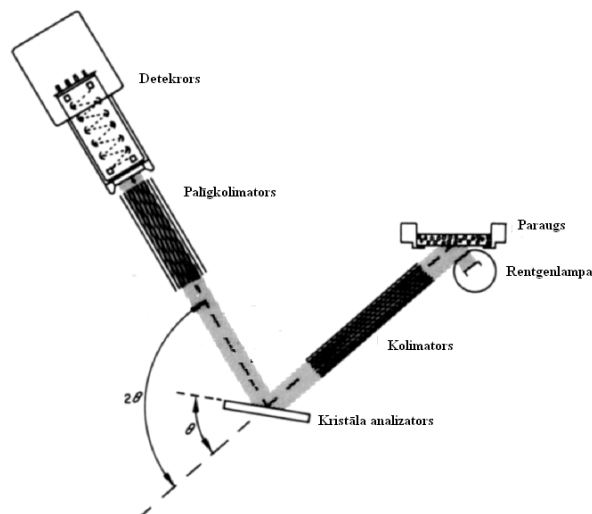
Paraugu apstaro ar rentgenstaru plūsmu, kas izsit elektronus no iekšējām orbitālēm. Izsitot elektronu no K orbitāles, tā vietā uzreiz nonāk elektrons no L orbitāles (K_α pāreja) vai M orbitāles (K_β pāreja). L orbitāles elektrona vietā iestājas elektrons no M orbitāles vai N orbitāles. Sistēma mēģina līdzsvaroties, līdz ieņem tādu stāvokli, kad enerģijas zudums ir vismazākais. Elektronu pārvietošanās procesā, no augstākās orbitāles uz zemāko, tiek atbrīvota enerģija fotonu veidā, kas ir vienāda ar enerģiju starpību starp elektronu orbitālēm. Rezultātā tiek novērota fluorescence (skat. 1.4. att.).



1.4. att. Elektronu pārvietošanās atomos

Fotoniem izstarojoties no kāda elementa, kad notiek elektronu pāreja no augstākās orbitāles uz zemāko, vienmēr būs viena un tā pati enerģija. Izmērot šo specifisko enerģiju (viļņa garumu), var noteikt elementus, kuriem tā raksturīga. Fluora raksturīgais starojuma viļņa garums ir 1,832 nm.

Saskaitot no paraugā esošiem elementiem izstaroto fotonu skaitu, veidojas rentgenspektri, kuri tiek iegūti ar analizatora un detektora palīdzību (skat. 1.5. att.).

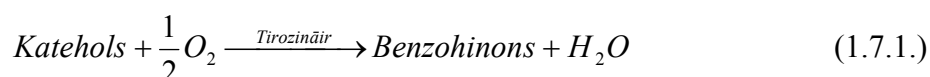


1.5. att. Rentģenfluorescences iekārtas principiālā shēma.

Pēc rentģenspektros iegūtajām smailēm, var kvalitatīvi noteikt paraugā esošos elementus un puskvantitatīvi noteikt šo elementu koncentrācijas. Ar viļņu disperso rentģenfluorescenci (WDRF) var noteikt fluorīdu saturu šķīdros paraugos, ja to masas koncentrācija ir lielāka par 120 mg/L, bet ar kopējās atstarošanās rentģenfluorescenci (TXRF) - no 5 līdz 500 mg/L [30 – 32].

1.7. Fluorīdjonu noteikšana ar enzīmelektrodu

Fluorīdjonu noteikšanai lieto biosensoru, kura darbības princips ir katalizatora (tirozināzes) inhibēšana. Lai konstruētu biosensoru, tirozināzi imobilizē, izmantojot želatīnu, un kā saistošo aģentu lieto glutaraldehīdu uz izšķīdušā skābekļa noteikšanas zondes, kura noklāta ar teflona membrānu, kura jutīgu pret skābekli. Fosfāta buferšķīdums (pH = 7) 30°C temperatūrā nodrošina optimālus apstākļus fluorīdjonu noteikšanai. Metode balstīta uz izšķīdušā skābekļa daudzuma samazināšanās uz zondes virsmas, kas tieši saistīta ar fluorīdjonu koncentrācijas izmaiņām katehola klātbūtnē (skat. 1.7.1. reakciju).



Fluorīdu koncentrācijas pieaugums rezultātā, izšķīdušā skābekļa koncentrācijas samazinās. Mērījumus nolasa pēc 3 minūtēm.

Izmantojot šo biosensoru, var noteikt fluorīdjonu koncentrāciju 0,02 – 0,4 mg/L intervālā [33].

1.8. Fluorīdjonu noteikšana ar ISP - AES

Netieša fluorīdjonu noteikšanas metode, kas balstīta uz induktīvi saistītās plazmas atomu emisijas spektrometriju (ISP – AES), Metodes pamatā ir cērija koncentrācijas noteikšana pēc CeF₃ izgulsnēšanas sulfātu klātbūtnē.

Vairāku katjonu un anjonu traucējošā ietekme paraugu sagatavošanu padara laikietilpīgu. Lielākie traucējumi rodas no lieliem Fe(III) un Al(III) daudzumiem paraugā. Traucējumu efektus var novērst fluorīdjonus destilējot kā fluorūdeņražskābi. Traucējošo ietekmi var radīt arī temperatūras izmaiņas, šķīduma pH un anjonu klātbūtne paraugā. Šo metodi var lietot kā cietu, bīstamu atkritumu pētīšanai, tā pazemes ūdeņu fluorīdjonu monitoringam piesārņotā apvidū.

Ar ISP – AES var noteikt fluorīdjonu koncentrācijas līdz 20 mg/L, ar noteikšanas robežu 1,4 mg/L [34].

1.9. Fluorīdjonu atdalīšana ar destilācijas metodi

Fluorīdjonu noteikšanai lieto metodi, kur no neorganiskajiem savienojumiem un sausā atlikuma, ko iegūst pēc organisko paraugu sausās mineralizācijas, fluorīdjonu tiek atdestilēti no analizējamā šķīduma, stipras negaistošas skābes klātbūtnē. Destilēšanas procesā tiek iegūta

fluorūdeņražskābe, kura reaģē ar silīcija oksīdu. Reakcijā rodas heksafluorsilīcijskābe (skat. 1.9.1. reakciju).

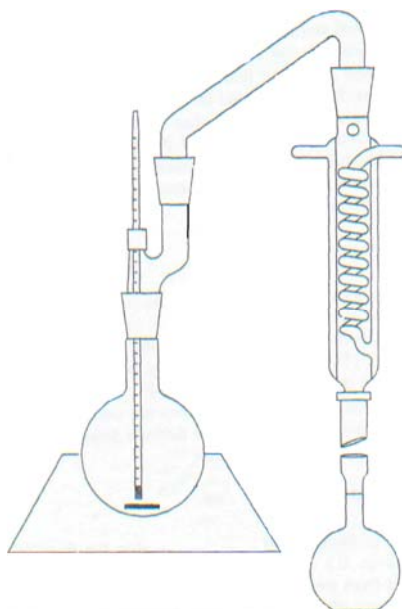


Lai HF nereaģētu ar uztvērējkolbas virskārtu, tiek pievienotas speciālas stikla lodītes. Lai kvantitatīvi atdalītu fluorīdjonus, destilācijai ir jāņem samērā liels tilpums analizējamā šķīduma (300 mL).

Destilācijas laikā ir jākontrolē temperatūra analizējamajā šķīdumā (180 °C), tādēļ destilācijas kolbā ir nepieciešams ievietot termometru līdz tās pamatnei (skat. 1.6. att.).

Destilācijai izmanto sērskābi. Ja analizējamais paraugs satur daudz hlorīdus, tad pie skābes tiek pievienots sudraba sulfāts. Šādi tiek novērsta hlorīdu nonākšana destilācijas uztvērējkolbā.

Šī destilācijas metode ir sprādzienbīstama. Destilāciju uzsāk tikai tad, kad sērskābe un analizējamais šķīdums veido homogēnu maisījumu [7, 12].



1.6. att. Fluorīdjonu destilācijas iekārtas shēma

1.10. Metožu salīdzinājums

Fluorīdu noteikšanai ūdens paraugos ir izstrādātas daudzas metodes, bet biežāk tiek lietotas tieši tās metodes, kuras ir ātras, selektīvas un jutīgas. Ļoti svarīgs faktors ir metodes izmaksas. Parastajās laboratorijās priekšroka tiek dota spektrofotometriskajām vai potenciometriskajām fluorīdjonu noteikšanas metodēm (pietiekami jutīgas, lētas), bet zinātniskajās laboratorijās - hromatogrāfijas, FIA vai ISP analīzes metodes. Izmantojot tehniku, nosakot fluorīdjonus vai citus elementus, ir iespējams vieglāk izstrādāt jaunas noteikšanas metodes vai noteikt elementu zīmes analizējamajos paraugos.

Metodes izvēle ir atkarīga arī no fluorīdjonu noteikšanas biežuma. Ja analizējamajos paraugos fluorīdioni ir jānosaka bieži, tad lielākoties izmanto fluorīdu jonselektīvo elektrodu.

Ir svarīgi, lai izvēlētās metodes reaģenti būtu nekaitīgi vai pēc iespējas mazāk kaitīgi cilvēka veselībai.

Plašāk lieto tikai dažas fluorīdjonu noteikšanas metodes: lantāna – alizarīnkopleksa, SPADNS spektrofotometriskās metodes un fluorīdu jonselektīvo elektrodu. Ikdienas darbam laboratorijā ir svarīgi pirms metodes izvēles salīdzināt to rezultātus, raksturīgākajos analizējamajos ūdens paraugos.

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Aparatūra un trauki

- Analītiskie sviri „KERN 770”, precizitāte $\pm 0,0001$ g;
- Tehniskie sviri „PRECISA 160C”, precizitāte $\pm 0,01$ g;
- pH – metrs „WTW pH720”, precizitāte $\pm 0,01$ pH;
- pH elektrods „Syntix 41”, diapazons pH = 0 – 14;
- Fluorīdjonu jonselektīvais elektrods „JENWAY 924 – 305”, diapazons 0,02 mg/L – 19 g/L;
- Spektrofotometrs „JENWAY 6305 UV/VIS”, precizitāte ± 2 nm, diapazons 198 – 1000 nm, kvarca ķivete ar optiskā ceļa garumu 5 cm;
- Spektrofotometrs „HACH DR 2800”, precizitāte $\pm 1,5$ nm, diapazons 340 – 900 nm, kvarca ķivete ar optiskā ceļa garumu 5 cm;
- Turbidimetrs „HACH 2100P”, precizitāte $\pm 0,01$ NDV;
- Automātiskā pipete „BIOHIT Proline”, diapazons 1 – 5 mL, precizitāte $\pm 0,05$ mL;
- Automātiskā pipete „BIOHIT Proline Plus”, diapazons 0,1 – 1 mL, precizitāte ± 5 μ L;
- 50 mL mērkolba, precizitāte $\pm 0,06$ mL;
- 100 mL mērkolba, precizitāte $\pm 0,10$ mL;
- 250 mL mērkolba, precizitāte $\pm 0,15$ mL;
- 500 mL mērkolba, precizitāte $\pm 0,25$ mL;
- 1000 mL mērkolba, precizitāte $\pm 0,40$ mL;
- Pipete 0,5 mL, precizitāte $\pm 0,005$ mL;
- Pipete 1 mL, precizitāte $\pm 0,007$ mL;
- Mora pipete 2 mL, precizitāte $\pm 0,01$ mL;
- Mora pipetes 4, 5 un 6 mL, precizitāte $\pm 0,015$ mL;
- Mora pipete 10 mL, precizitāte $\pm 0,02$ mL;
- Mora pipetes 15, 20 un 25 mL, precizitāte $\pm 0,03$ mL;
- Mora pipetes 50 un 75 mL, precizitāte $\pm 0,05$ mL;
- Vārglāzes 50 un 250 mL ;
- Koniskā kolba 100 mL;
- Neslera cilindri 100 mL;
- Membrānfiltri, \varnothing 5cm, poras 0,45 μ m;

Visi mētrauki ir „Brand” firmas;

Fluorīdjonu noteikšanai tiek lietoti plastmasas trauki.

2.2. Reāģenti

- Fluorīdjonu pamatstandartšķīdums, *MERCK*, $\gamma = 1000 \pm 2$ mg/L;
- 35 – 38 % sālsskābe (HCl), $\rho = 1,19$ g/mL, *POCH*;
- 65 % slāpekļskābe (HNO₃), $\rho = 1,40$ g/mL, *Lach:ner*;
- Nātrija hidroksīds (NaOH), *Lach:ner*;
- Alizarīnkompleksona dihidrāts (C₁₉H₁₅NO₈ · 2H₂O), *MERCK*;
- Nātrija acetāta trihidrāts (C₂H₃NaO₂ · 3H₂O), *Lach:ner*;
- Lantāna nitrāta heksahidrāts (La(NO₃)₃ · 6H₂O), *MERCK*;
- 99,8 % etiķskābe (C₂H₄O₂), $\rho = 1,05$ g/mL, *Lach:ner*;
- SPADNS (C₁₆H₈N₂Na₃O₁₁SO₃), *MERCK*;
- Cirkonija (IV) oksohlorīda oktahidrāts (ZrOCl₂ · 8H₂O), *MERCK*;
- Nātrija hlorīds (NaCl), *POCH*;
- Dinātrija diamīntetraacetāta dihidrāts (Na₂EDTA · 2H₂O), *POCH*;
- Hidroksilamīna hidrohlorīds (NH₂OH · HCl), *Lach:ner*;
- 2,4,6-tri(2-piridil)-1,3,5-triozīns (C₁₈H₁₂N₅), TPTZ, *MERCK*;
- Mora sāls ((NH₄)₂Fe(SO₄)₂), *POCH*;
- Magnija sulfāta heptahidrāts (MgSO₄ · 7H₂O), *POCH*;
- Askorbīnskābe (C₆H₈O₆), *POCH*;
- 1-10-fenantrolīna monohidrāts (C₁₂H₈N₂ · H₂O), *MERCK*;
- Alumīnija jonu pamatstandartšķīdums, *MERCK*, $\gamma = 1002 \pm 2$ mg/L;
- Pirokatehīnvioletais (C₁₉H₁₄O₇S), *Riedel – de Haën*;
- Heksametilēltetramīns (C₆H₁₂N₄), *POCH*;
- Kālija heksahlorplatināts (K₂PtCl₆), *MERCK*;
- Kobalta (II) hlorīda heksahidrāts (CoCl₂ · 6H₂O), *HEMPUR*.

Visi reāģenti ir analītiskās tīrības pakāpes.

2.3. Reāģentu šķīdumu pagatavošana

SPADNS metode

Fluorīdjonu standartšķīdums, $\gamma = 10 \text{ mg/L}$. Ņem 1 mL 1000 mg/L fluorīdjonu pamatstandartšķīduma, kuru atšķaida 100 mL mērkolbā ar destilētu ūdeni.

SPADNS šķīdums. 500 mL mērkolbā ieber 0,9580 g SPADNS (nātrija 2-(parasulfofenilazo)-1,8-dihidroksi-3,6-naftalēna disulfonāta). Pielej aptuveni 250 – 300 mL destilēta ūdens, izšķīdina un uzpilda līdz zīmei. Šķīdumu jāšargā no tiešās saules gaismas ietekmes.

Skābais cirkonija reāģents. 500 mL ieber 0,1330 g cirkonija oksohlorīda oktahidrāta. Pielej aptuveni 25 mL destilēta ūdens un izšķīdina reāģentu. Pievieno 350 mL koncentrētas sālsskābes un uzmanīgi uzpilda ar destilētu ūdeni līdz zīmei.

Skābais cirkonija – SPADNS šķīdums. Sajauc vienādus skābā cirkonija reāģenta un SPADNS šķīduma tilpumus.

Salīdzināšanas šķīdums. 250 mL vārglāzē pie 100 mL destilēta ūdens pievieno 10 mL SPADNS šķīduma. 50 mL vārglāzē 7 mL koncentrētas sālsskābes atšķaida līdz 10 mL ar destilētu ūdeni un pievieno iepriekš pagatavotajam SPADNS šķīdumam. Iegūto šķīdumu lieto spektrofotometra references punkta (nulles) ieregulēšanai. Kā alternatīvu references šķīdumu var lietot „nulles” fluorīdjonu standartšķīdumu (fluorīdu koncentrācija ir vienāda ar nulli).

Lantāna – alizarīnkompleksa metode

Sālsskābe, 0,1 M šķīdums. 200 mL mērkolbā ieļej aptuveni 50 mL destilēta ūdens un lēnām pievieno 1,7 mL koncentrētas sālsskābes. Šķīdumu samaisa un uzpilda līdz atzīmei.

Slāpekļskābe, 1M šķīdums. 100 mL mērkolbā ieļej aptuveni 50 mL destilēta ūdens un lēnām pievieno 6,9 mL koncentrētas slāpekļskābes. Šķīdumu samaisa un uzpilda līdz atzīmei.

Nātrija hidroksīds, 1 M šķīdums. 100 mL mērkolbā ieber 4,00 g nātrija hidroksīda, izšķīdina destilētā ūdenī un uzpilda līdz atzīmei.

Alizarīnkompleksa, 0,5 mM šķīdums. 1000 mL mērkolbā ieber 0,2107 g alizarīnkompleksa dihidrāta, samitrina ar dažiem pilieniem 1 M nātrija hidroksīdu, lai kompleksa labāk izšķīst. Pielej aptuveni 500 mL destilēta ūdens, pievieno 0,25 g nātrija acetāta trihidrāta un maisa, līdz reāģenti izšķīst. Tad pa nelielām daļām pievieno 0,1 M sālsskābes šķīdumu līdz pH ≈ 5 , ko pārbauda ar pH – metru (šķīduma krāsa mainās no koši sarkanā uz dzeltenoranžu). Mērkolbu uzpilda līdz atzīmei ar destilētu ūdeni.

Lantāna nitrāts, 0,5 mM šķīdums. 1000 mL mērkolbā ieber 0,2166 g lantāna nitrāta heksahidrātu, pielej 200 – 300 mL destilēta ūdens, pievieno 1 mL 1M slāpekļskābi, maisot izšķīdina un uzpilda ar destilētu ūdeni līdz atzīmei.

Acetāta buferšķīdums, $pH = 4,3 \pm 0,1$. 1000 mL mērkolbā ieber 105,00 g nātrija acetāta trihidrāta, pielej 300 – 400 mL destilēta ūdens, maisa līdz reaģents izšķīst. Pielej 100 mL ledus etiķskābes, samaisa un uzpilda ar destilētu ūdeni līdz atzīmei. Ar pH – metru pārbauda buferšķīduma pH vērtību.

Fluorīdjonu noteikšana ar jonselektīvo elektrodu

Acetāta – citrāta buferšķīdums, $pH = 5 \pm 0,2$. 500 mL mērkolbā ieber 52,00 g nātrija acetāta trihidrāta, 29,20 g nātrija hlorīda, 3,00 g nātrija citrāta, 0,30 g Na₂EDTA dihidrāta un pievieno 8 mL ledus etiķskābes. Mērkolbā ielej 200 – 300 mL destilēta ūdens, izšķīdina reaģentus un uzpilda līdz atzīmei. Ar pH – metru pārbauda pagatavotā buferšķīduma pH. Ja nepieciešams, tad pH vērtību koriģē, pievienojot nātrija acetātu vai etiķskābi.

Dzelzs satura noteikšana

Sērskābe, 4 M šķīdums. 500 mL mērkolbā ielej apmēram 350 mL destilēta ūdens, lēni maisot pievieno 110 mL koncentrētas sērskābes. Atdzesē un atšķaida līdz atzīmei.

Nātrija acetāts, 3 M šķīdums. 250 mL mērkolbā izšķīdina 102 g nātrija acetāta trihidrāta un atšķaida līdz atzīmei.

Hidroksilamīna hidrohlorīds, 10 % šķīdums. 100 mL mērkolbā izšķīdina 10 g NH₂OH·HCl un atšķaida līdz atzīmei.

TPTZ, 0,001 M šķīdums. 250 mL mērkolbā, dažos pilienos koncentrētas sālsskābes, izšķīdina 0,078 g TPTZ un uzpilda līdz atzīmei.

Dzelzs pamatstandartšķīdums, $\gamma = 100 \text{ mg/L}$. 1000 mL mērkolbā izšķīdina 0,7020 g Mora sāls, (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O, pievienojot 10 mL 4M sērskābes šķīduma, un atšķaida līdz atzīmei.

Dzelzs darba standartšķīdums, $\gamma = 2 \text{ mg/L}$. 1000 mL mērkolbā ielej 20 mL dzelzs pamatstandartšķīduma, pievieno 10 mL 4M sērskābes šķīduma un atšķaida līdz atzīmei.

Alumīnija jonu noteikšana

Paskābināts ūdens. 1000 mL mērkolbā pie destilēta ūdens pievieno 4,0 mL koncentrētas slāpekļskābes un atšķaida līdz atzīmei.

Jauktais reaģents. Pie 70 mL destilēta ūdens, kurš ieliets 200 mL plastmasas cilindrā, pievieno 1,0 mL koncentrētas slāpekļskābes, 25,0 g magnija sulfāta heptahidrāta, 5,0 g askorbīnskābes, 0,25 g 1,10-fenantrolīna monohidrāta un 5,0 mL 10 mg/L alumīnija standartšķīduma. Iegūto šķīdumu pārnes 100 mL mērkolbā un atšķaida ar destilētu ūdeni līdz atzīmei.

Pirokatehīnvioletā šķīdums. 20 mL destilēta ūdens, kurš ieliets 100 mL vārglāzē, rūpīgi izšķīdina 0,050 g pirokatehīnvioletā. Iegūto šķīdumu pārnes 100 mL mērkolbā un atšķaida ar destilētu ūdeni līdz atzīmei.

Heksamīna buferšķīdums. 500 mL mērkolbā ielej aptuveni 200 mL destilēta ūdens, kurā izšķīdina 210 g heksametilēntetramīna. Mērkolbu uzpilda līdz atzīmei ar destilētu ūdeni.

Alumīnija standartšķīdums, $\gamma = 10 \text{ mg/L}$. 100 mL mērkolbā ielej 1 mL alumīnija pamatstandartšķīduma ($\gamma = 1000 \text{ mg/L}$) un ar destilētu ūdeni atšķaida līdz atzīmei.

Krāsainība

Standartšķīdums krāsainības noteikšanai. 100 mL mērkolbā ieber 0,1245 g kālija heksahlorplatināta un 0,1000 g kobalta (II) hlorīda heksahidrāta. Reāģentus izšķīdina 50 mL destilēta ūdens, pievieno 10 mL koncentrētas sālsskābes un uzpilda ar destilētu ūdeni līdz atzīmei. Šķīdums satur 500 mg/L platīna.

2.4. Analizētie ūdens paraugi

Fluorīdjonu noteikšanai tiek ņemti viens upes un deviņi dzeramā ūdens paraugi, no kuriem divi ir minerālūdeņi, viens ir no urbuma, viens no akas, viens no upes „Daugava” un pieci ūdens paraugi no Rīgas ūdens apgādes sistēmas (skat. 2.1. att.).

Ūdens paraugi. Pirmais ūdens paraugs ir negāzēts dabīgais minerālūdens „Stelpes” (iepildīts 1,5 L plastmasas pudelē), kuru iegūst no Bauskas rajona Stelpes pagastā esoša Nīzeres sēravota, urbuma „Stelpe - 2” Šī minerālūdens sastāvā fluorīdu koncentrācija ir no 1,0 līdz 1,5 mg/L. Otrais ūdens paraugs ir gāzēts dabīgais minerālūdens „Borjomi” (iepildīts 1,0 L plastmasas pudelē), kuru iegūst Gruzijā, Adžaro – Imeretinas kalnu centrālajā daļā no 1,1 līdz 1,5 km dziļiem urbumiem. Šī minerālūdens sastāvā fluorīdu koncentrācija ir mazāka par 5 mg/L. Trešo ūdens paraugu ņem no privātmājas krāna Mārupē. Māja ar ūdeni tiek apgādāta no 10 dziļa urbuma. Ceturto paraugu ņem Tukumā, no privātmājas krāna. Ūdens mājai tiek piegādāts no 1,70 m dziļas slēgtas akas, kurā uzkrājas gruntsūdeņi. Tā atrodas netālu no Durbes estrādes, paugura pakājē. Piektais paraugs – Upes „Daugava” ūdens pirms attīrīšanas. Paraugu ņem ūdens attīrīšanas kompleksā „Daugava” no krāna paraugu ņemšanas telpā. Šis ūdens tiek sūknēts no Rīgas HES ūdens krātuves 8m dziļumā. Sestais paraugs – attīrītais dzeramais ūdens pirms padeves Rīgas ūdensvadā, kuru ņem ūdens attīrīšanas kompleksā „Daugava” no krāna. Septītais ūdens paraugs - ūdens attīrīšanas kompleksā „Daugava” attīrītais ūdens, kuru ņem no krāna „Apvienotās ūdens kvalitātes kontrole” (AŪKK) laboratorijā, Rīgā, Zigfrīda Annas Meierovica bulvārī 1. Astoto paraugu ņem no krāna SIA „Rīgas satiksme” ēkā, 6. tramvaja galapunktā, Brīvības gatvē 409a. Devīto paraugu ņem no krāna Garkalnes pagasta padomē, Brīvības gatve 454. Desmitais paraugs – dzeramais ūdens no 150 m dziļas artēziskās akas. Ūdeni ņem no krāna Jaunciema gatvē 147c. Dzeramais ūdens

astotajā un deviņtajā punktā tiek saņemts no „Baltežera”, „Zaķumuižas” vai „Remberģu” pazemes ūdens gūtvju vietām.



2.1. att. Paraugu ņemšanas vietu ģeogrāfiskais izvietojums

Paraugu ņemšana. Sākumā sagatavo traukus ūdens paraugu ņemšanai, 1,5 L polietilēna pudeles mazgā ar ~ 1 M sālskābi un vairākas reizes skalo ar destilētu vai dejonizētu ūdeni.

Pirms parauga paņemšanas ļauj aukstam ūdenim tecēt ar vienmērīgu ātrumu 2 – 3 minūtes. Trauku izskalo ar analizējamo ūdeni, uzpilda tā, lai neveidotos gaisa burbuļi un trauku cieši aizver.

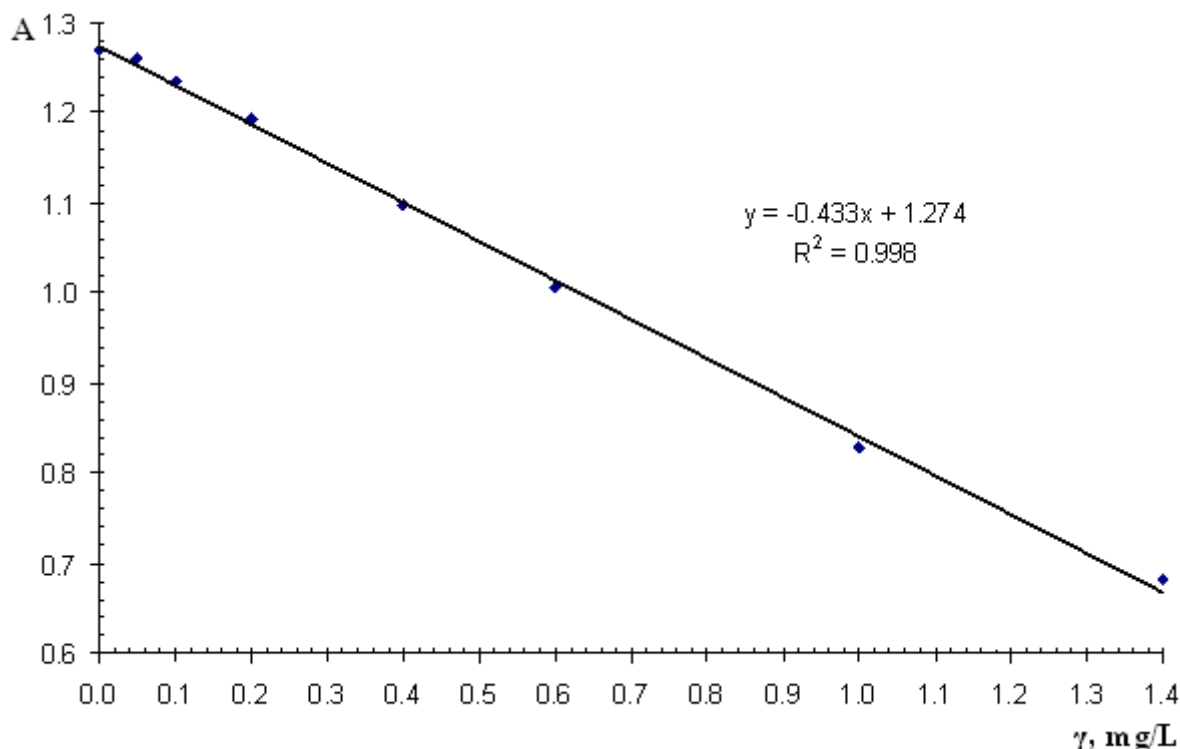
2.5. Fluorīdu noteikšana ar SPADNS metodi

Kalibrēšanas taisnes konstruēšana

100 mL mērkolbās ielej pa 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 10,0 un 14,0 mL fluorīdu standartšķīduma, $\gamma = 10\text{mg/L}$, kas atbilst 0,05; 0,10; 0,20; 0,40; 0,60; 1,00 un 1,40 mg/L fluorīdjonu masas koncentrācijai. Mērkolbas uzpilda līdz atzīmei ar destilētu ūdeni. Ar 50 mL Mora pipeti paņem katru pagatavoto šķīdumu, pārnes 100 mL koniskajās kolbās, pievieno 10 mL skābā cirkonija – SPADNS šķīduma un labi samaisa. Mēra pagatavoto šķīdumu absorbcijas pret salīdzināšanas šķīdumu ķivetē, kuras optiskā ceļa garums ir 2,54 cm ($\lambda = 570$

nm). No iegūtajiem datiem konstruē kalibrēšanas grafiku šķīdumu absorbcijas atkarībai no fluorīdjonu masas koncentrācijas (skat. 2.2. att.).

Ir svarīgi atcerēties to, ka kalibrēšanas grafiki jākonstruē pirms katras analizējamo paraugu sērijas, jo metode ir jutīga pret temperatūras izmaiņām.



2.2. att. Kalibrēšanas grafiks fluorīdjonu noteikšanai ar SPADNS metodi

Analīzes gaita

100 mL koniskajā kolbā ielej 50 mL analizējamā parauga, pievieno 10 mL skābā cirkonija – SPADNS šķīduma un kārtīgi sajauc. Šķīdumu absorbciju mēra pret salīdzināšanas šķīdumu ķivetē, kuras optiskā ceļa garums ir 2,54 cm. No kalibrēšanas taisnes vienādojuma atrod analizējamā ūdens parauga fluorīdjonu masas koncentrāciju, mg/L. Fluorīdjonu noteikšanas rezultāti analizējamajos ūdens paraugos ir apkopoti 3.1. tabulā.

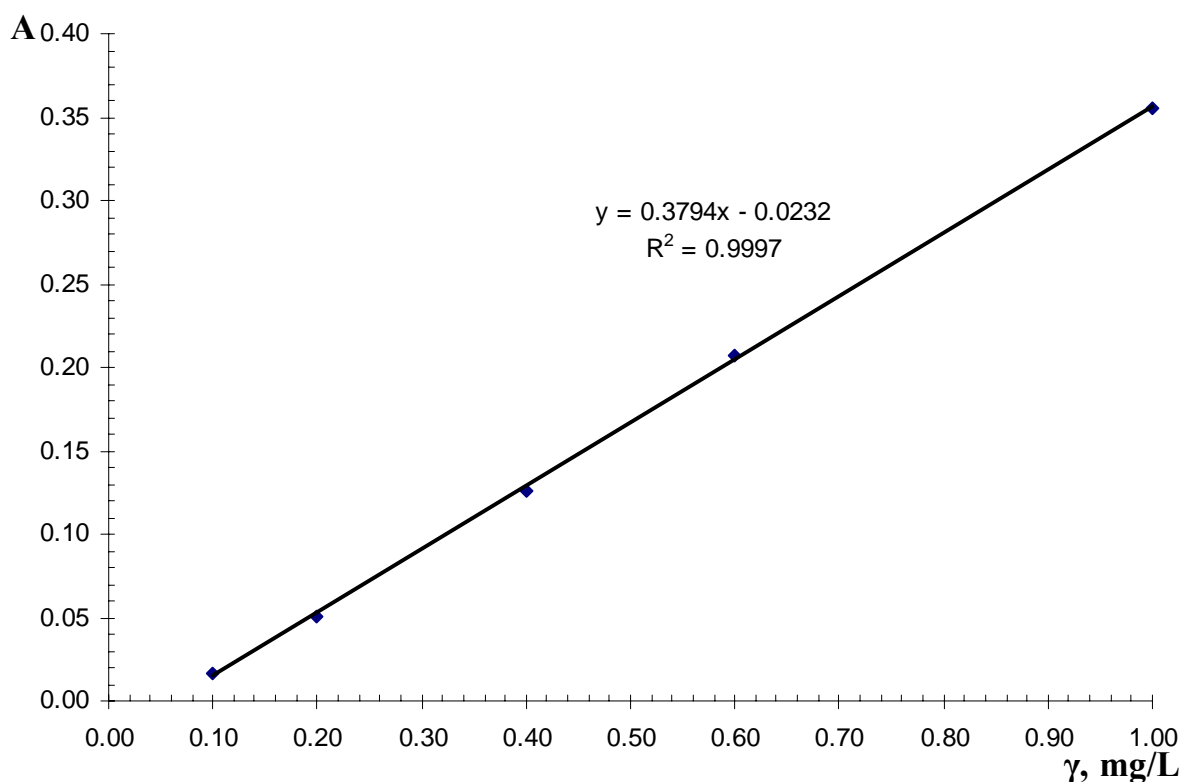
2.6. Fluorīdjonu noteikšana ar lantāna – alizarīnkompleksa metodi

Kalibrēšanas taisnes iegūšana

100 mL mērkolbās ielej pa 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 un 10,0 mL 10mg/L fluorīdu standartšķīduma, kas atbilst 0,05; 0,10; 0,20; 0,40; 0,60 un 1,00 mg/L fluorīdjonu masas koncentrācijai. Mērkolbas uzpilda līdz atzīmei ar destilētu ūdeni. Sešās 50 mL mērkolbās ielej pa 25 mL attiecīgās koncentrācijas fluorīdjonu šķīduma. Pagatavo salīdzināšanas šķīdumu,

septītajā 50 mL mērkolbā fluorīdjonu šķīdumu vietā ielej 25 mL destilēta ūdens. Katrā mērkolbā pievieno 6,5 mL alizarīnkompleksona šķīduma, 1,5 mL acetāta buferšķīduma un 5 mL lantāna nitrāta šķīduma. Šķīdumus labi sajauc, uzpilda līdz atzīmei ar destilētu ūdeni un noliek tumšā vietā. Pēc 1 stundas mēra šķīdumu absorbciju pret salīdzināšanas šķīdumu kivetē, kuras optiskā ceļa garums ir 5 cm ($\lambda = 615$ nm).

Noteikšanu atkārtoti vismaz divas reizes. Aprēķina katra šķīduma vidējo absorbciju. No iegūtajiem datiem konstruē kalibrēšanas taisni šķīduma absorbcijas atkarībai no fluorīdjonu koncentrācijas. Iegūst taisnes vienādojumu (skat. 2.3. att.).



2.3.att. Kalibrēšanas grafiks fluorīdu satura noteikšanai ar lantāna -alizerīnkompleksonu

Analīzes gaita

50 mL mērkolbā ielej 25 mL analizējamā parauga (ja fluorīdu masas koncentrācija ir lielāka par 1,00 mg/L, tad analīzei ņem 10 mL vai mazāku tilpumu parauga). Reaģentu pievienošanu un šķīduma absorbcijas mērīšanu veic tādā pašā secībā, kā to darīja konstruējot kalibrēšanas taisni. No kalibrēšanas taisnes vienādojuma atrod analizējamā ūdens parauga fluorīdjonu masas koncentrāciju, mg/L.

Lai pārbaudītu iegūtā rezultāta pareizību, izmanto standartpiedevu metodi, kur analizējamajam paraugam pievieno noteiktu daudzumu fluorīdjonu (piedevu), aptuveni tādu pašu fluorīdu daudzumu, cik ir paraugā.

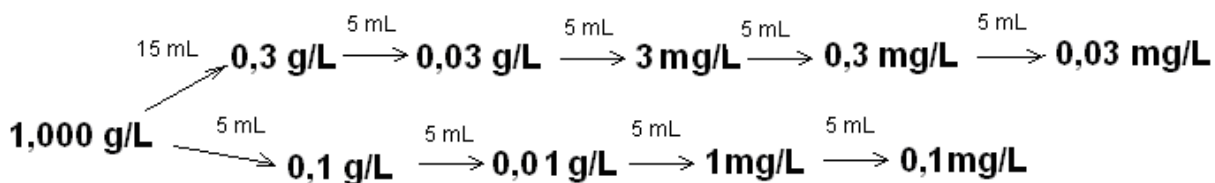
Iegūtās fluorīdjonu masas koncentrācijas analizējamajos ūdens paraugos ir apkopotas 3.1. tabulā.

2.7. Fluorīdjonu noteikšana izmantojot JSE

Kalibrēšanas grafika iegūšana

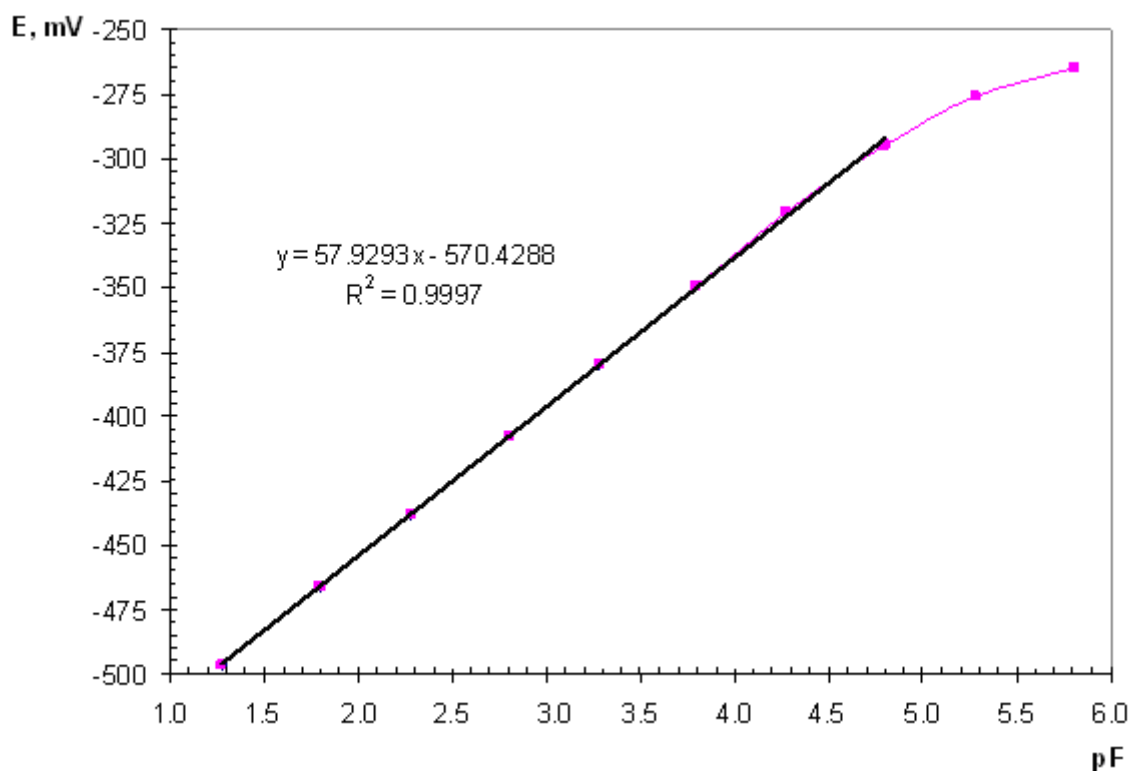
Pirms darba uzsākšanas, fluorīdjonu jonselektīvo elektrodu (JSE) pievieno elektriskajam tīklam.

50 mL mērkolbās pagatavo fluorīdjonu šķīdumus $\gamma = 0,1$ un $\gamma = 0,3$ g/L, attiecīgi ņemot 5 un 15 mL fluorīdjonu standartšķīduma ar masas koncentrāciju 1000 mg/L un uzpilda ar destilētu ūdeni līdz atzīmei. Pārējos kalibrēšanas šķīdumus gatavo 50 mL mērkolbās, ņemot 5 mL iepriekš pagatavotā šķīduma un atšķaidot desmit reizes ar destilētu ūdeni līdz atzīmei, tādējādi iegūstot desmit fluorīdjonu darba standartšķīdumus ar dažādām koncentrācijām:



Šķīdumu mērīšanu sāk ar mazākās koncentrācijas šķīdumu. 50 mL vārglāzē ielej 20 mL pagatavotā fluorīdjonu šķīduma, pievieno magnētisko ampulu un pielej 10 mL acetāta – citrāta vai TISAB buferšķīduma. Ieslēdz magnētisko maisītāju, šķīdumā ievieto fluorīdjonu JSE. Pēc 3 minūtēm nolasa šķīduma potenciāla vērtību, mV. JSE pēc mērījuma nolasīšanas, rūpīgi skalo ar destilētu ūdeni līdz iestājas sākuma potenciāla vērtība. Šādi tiek mērīti visi pagatavotie kalibrēšanas šķīdumi.

No iegūtajiem datiem konstruē kalibrēšanas grafiku (skat. 2.4. att.) šķīdumu potenciālu atkarībai no fluorīdjonu daudzumkoncentrācijas negatīvā logaritma, $-\lg F$ jeb pF.



2.4. att. Kalibrēšanas taisne fluorīdjonu noteikšanai ar ISE

Analīzes gaita

50 mL vārglāzē ielej 20 mL analizējamā šķīduma, pievieno magnētisko ampulu un pielej 10 mL acetāta – citrāta vai TISAB buferšķīduma. Ieslēdz magnētisko maisītāju, šķīdumā ievieto fluorīdjonu jonoselektīvo elektrodu. Pēc 3 minūtēm nolasa šķīduma potenciāla vērtību. JSE pēc mērījuma nolasīšanas, rūpīgi skalo ar destilētu ūdeni līdz iestājas elektroda sākuma potenciāls.

Pēc darba beigšanas, jonoselektīvo elektrodu kārtīgi noskalo ar destilētu ūdeni un atstāj uzglabāties gaisā.

Izmantojot kalibrēšanas taisnes vienādojuma lineāro apgabalu (no 1,3 līdz 5 pF), aprēķina analizējamā šķīduma pF vērtību. Zinot analizējamā ūdens šķīduma $-\lg F$ vērtību, aprēķina fluorīdjonu masas koncentrāciju:

$$\gamma = \frac{10^{-pF} \cdot M}{1000},$$

kur pF – negatīvais logaritms no fluorīdjonu koncentrācijas;

M – fluorīdjonu molmasa, g/mol;

γ – fluorīdjonu masas koncentrācija, mg/L.

Iegūtais fluorīdjonu saturs analizējamajos ūdens paraugos ir apkopotas 3.1. tabulā.

2.8. Fluorīdjonu noteikšanai traucējošo faktoru izpēte

Tā kā literatūrā ir norādes par dažu jonu traucējošo ietekmi uz fluorīdjonu noteikšanu, tad tika noskaidrots šo traucējošo faktoru saturs analizējamajos ūdens paraugos.

Dzelzs satura noteikšana

Analizējamā parauga sagatavošana

Tā kā dzelzs joni viegli adsorbējas uz stikla pudeļu sienām, pirms lietošanas visi analizēm lietojamie trauki rūpīgi jāmazgā ar atšķaidītu sālsskābi un destilētu ūdeni. Ja ūdens paraugs ir duļķains vai ir raksturīga izteikta krāsa, veic parauga mineralizāciju ar kālija persulfātu 130 °C temperatūrā.

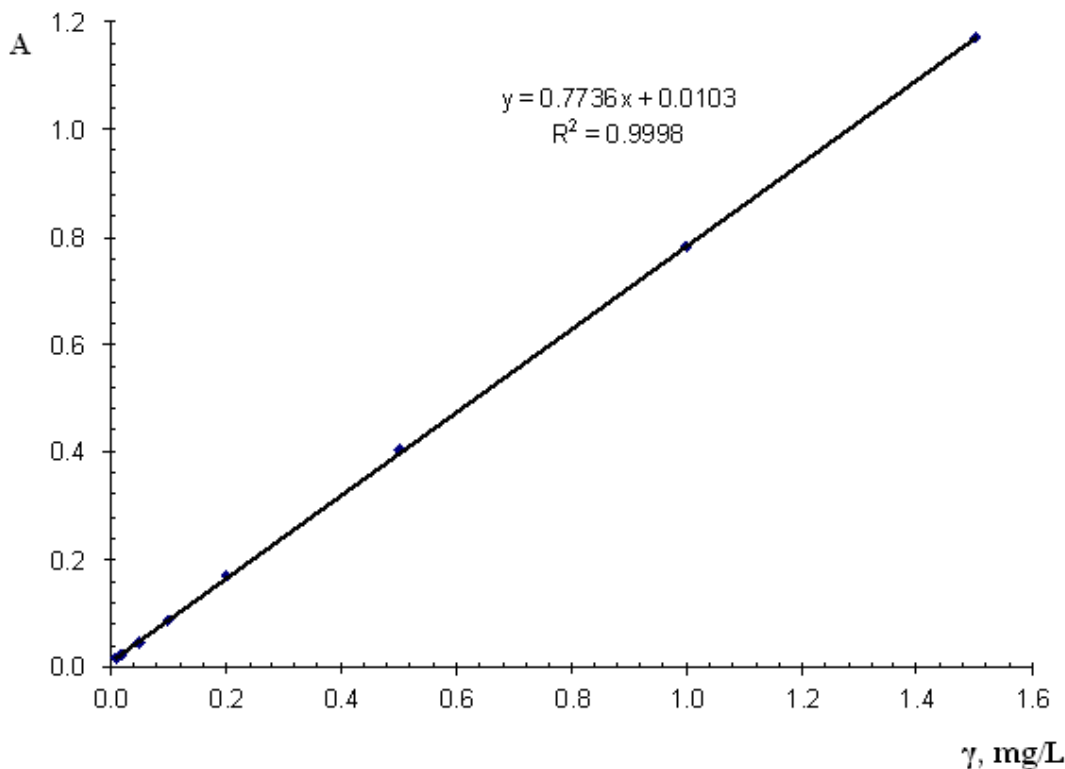
Analizējamo paraugu konservē: pie 100 mL parauga pievieno 1 mL 4 M sērskābes.

Kalibrēšanas taisnes iegūšana

100 mL mērkolbās iepilda 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 25,0; 50,0 un 75 mL darba šķīduma un atšķaida ar destilētu ūdeni līdz atzīmei. Iegūst šķīdumu sēriju ar koncentrācijām 0,01; 0,02; 0,04; 0,10; 0,20; 0,50; 1,00 un 1,50 mg/L. Katrai mērkolbai pievieno pa 1 mL 4 M sērskābes.

100 mL koniskajās kolbās ar 25 mL Mora pipeti ielej pagatavotos šķīdumu, pievieno 2 mL hidroksilamīna hidrohlorīda, 2 mL TPTZ un 2 mL nātrija acetāta šķīdumus. Pēc katra reaģenta pievienošanas šķīdumu rūpīgi samaisa.

Šķīdumu absorbcijas mēra pēc 5 minūtēm līdz 2 stundām ķivetē, kuras optiskā ceļa garums ir 2,54 cm un konstruē kalibrēšanas grafiku (skat. 2.5. att.).



2.5. att. Kalibrēšanas taisne kopējā dzelzs noteikšanai

Analīzes gaita

100 mL koniskajā kolbā ielej 25 mL paskābinātā parauga, pievieno 2 mL hidroksilamīna hidrohlorīda, 2 mL TPTZ un 2 mL nātrija acetāta šķīdumus. Pēc katra reaģenta pievienošanas šķīdumu rūpīgi samaisa.

Šķīduma absorbciju mēra pēc 5 minūtēm. Šķīduma absorbcija ir stabila līdz 2 stundām. Kā salīdzināšanas šķīdumu, lieto destilētu ūdeni.

Dzelzs saturu analizējamajos paraugos, kuri apkopoti 3.2. tabulā, iegūst no kalibrēšanas taisnes vienādojuma.

Alumīnija jonu noteikšana

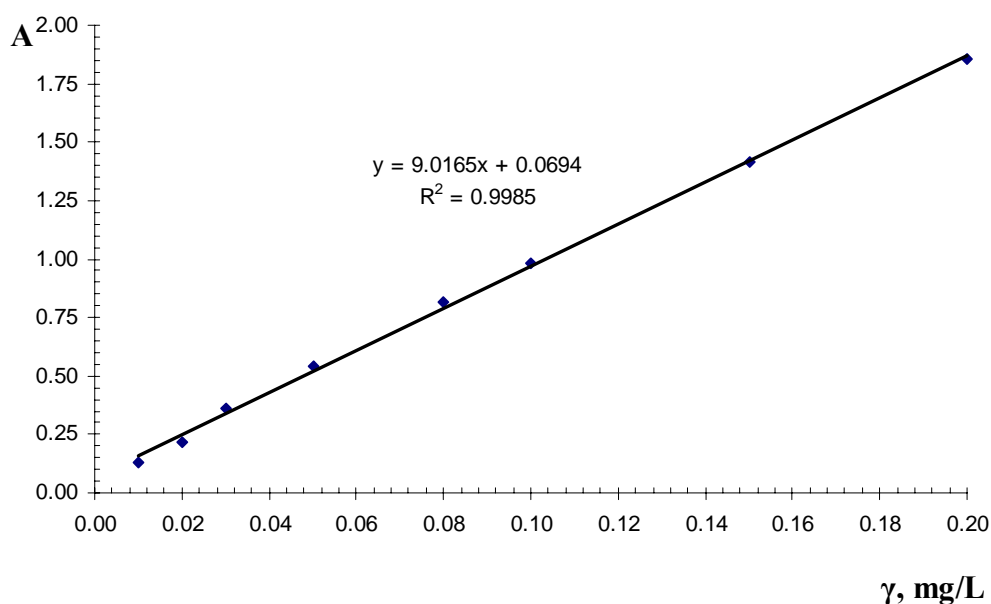
Kalibrēšanas grafika konstruēšana

100 mL mērkolbās pagatavo alumīnija jonu kalibrēšanas šķīdumu sēriju, kuru koncentrācijas ir 0; 0,01; 0,02; 0,03; 0,05; 0,10; 0,15 un 0,20 mg/L, pielejot attiecīgi 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1,0; 1,5 un 2,0 mL 10 mg/L standartšķīdumu. Mērkolbas uzpilda ar paskābinātu ūdeni.

Ar pipeti ņem 25 mL kalibrēšanas šķīduma un ielej to 100 mL plastmasas mērcilindrā. Pie katra šķīduma pievieno 1 mL jauktā reaģenta, 1 mL pirokatehīnvioletā šķīduma un 5 mL heksamīna buferšķīduma. Pēc katra reaģenta pievienošanas, šķīdumi jāsamaisa.

Pēc 20 minūtēm mēra šķīdumu absorbcijas ķivetē, kuras optiskā ceļa garums 5 cm, spektrofotometrā ieregulējot 580 nm lielu viļņa garumu. Absorbcijas mērīšanu veic pret „tukšo” paraugu.

Konstruē kalibrēšanas grafiku šķīdumu absorbcijai atkarībā no alumīnija jonu masas koncentrācijas (skat. 2.6. att.).



2.6. att. Kalibrēšanas taisne alumīnija jonu noteikšanai

Analīzes gaita

Pirms analizēšanas ūdens paraugu paskābina, 100 mL paraugam pievienojot 0,3 mL koncentrētas slāpekļskābes. Ja šķīduma pH vērtība nav no 1,2 līdz 1,5, tad pievieno nedaudz vairāk skābes.

Analizēšanai ņem 25 mL paskābinātā parauga un ielej 100 mL mērcilindrā. Ja alumīnija saturs paraugā ir pārāk liels, tad to atšķaida ar paskābināto ūdeni. Pie analizējamā šķīduma pievieno reaģentus tādā pašā secībā, kā to dara uzņemot kalibrēšanas taisni un pēc 20 minūtēm mēra šķīduma absorbciju.

Alumīnija jonu koncentrācijas paraugos, kuras apkopotas 3.2. tabulā, nosaka izmantojot kalibrēšanas taisnes vienādojumu.

Krāsainības noteikšana

Analīzes gaita

100 mL mērkolbās iemēra 1,0; 2,0; 3,0 un 4,0 mL krāsainības noteikšanas standartšķīduma, kas atbilst 5,0; 10,0; 15,0 un 20,0 mg/L platīna šķīdumā, un uzpilda līdz atzīmei. Darba standartšķīdumus pārlej Neslera cilindros.

Analizējamo šķīdumu filtrē caur membrānfiltru. Filtrātu ielej Neslera cilindrā. Testējamā šķīduma krāsas intensitāti nosaka salīdzinot ar pagatavotajiem platīna darba standartšķīdumiem, skatoties no augšas pret baltu fonu.

Iegūtie analizējamo ūdens paraugu krāsainības rezultāti apkopoti 3.2. tabulā.

Duļķainība

Analīzes gaita

Rūpīgi samaisa analizējamo ūdens paraugu, iepilda to ķīvetē, turot to aiz kakliņa. Ķīvetei uzliek vāciņu, ievieto turbidimetra ķīvešu turētāja ligzdā un mēra ūdens parauga duļķainību, NDV. Patieso duļķainību aprēķina izmantojot kalibrēšanas taisnes vienādojumu:

$$D_i = 0,9683 \cdot D + 0,1941$$

kur D_i – turbidimetra uzrādītā duļķainība, NDV;

D – analizējamā šķīduma duļķainība, NDV.

Kalibrēšanas taisni iegūst, mērot „HACH” firmas formazīna suspensijas standartšķīdumus.

Iegūtie ūdens paraugu duļķainības rezultāti apkopoti 3.2. tabulā.

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. Fluorīdjonu saturs analizējamajos ūdens paraugos

Fluorīdjonu daudzums tika noteikts vienā upes un deviņos dzeramā ūdens paraugos ar vienu potenciometrisku (JSE) un divām spektrofotometriskām (Lantāna – alizarīnkompleksa un SPADNS) metodēm. Iegūtos fluorīdjonu noteikšanas rezultātus var redzēt 3.1. tabulā un 3.1. att.

3.1. tabula

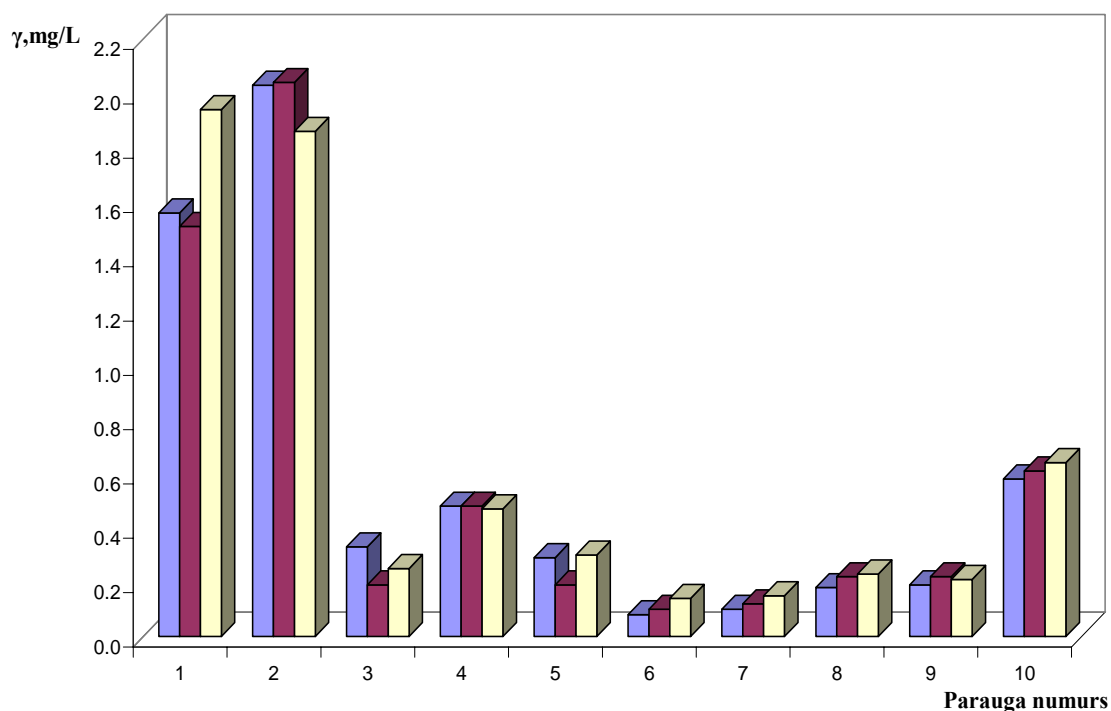
Fluorīdjonu masas koncentrācijas analizējamajos ūdens paraugos

Nr.	Paraugs	La-Alizarīn- kompleksa metode	JSE	SPADNS
		y, mg/L		
1	Minerālūdens „Stelpes”	1.56 ± 0.01	1.51 ± 0.05	1.94 ± 0.01
2	Minerālūdens „Borjomi”	2.03 ± 0.02	2.04 ± 0.06	1.86 ± 0.02
3	Mārupe	0.33 ± 0.006	0.19 ± 0.005	0.25 ± 0.003
4	Tukums	0.48 ± 0.004	0.48 ± 0.01	0.47 ± 0.008
5	Upes „Daugava” ūdens	0.29 ± 0.006	0.19 ± 0.006	0.30 ± 0.003
6	Attīrīšanas stacija „Daugava”	0.08 ± 0.002	0.10 ± 0.003	0.14 ± 0.08
7	„AŪKK” laboratorija	0.10 ± 0.002	0.12 ± 0.007	0.15 ± 0.007
8	6.tramvaja galapunkts	0.18 ± 0.002	0.22 ± 0.007	0.23 ± 0.01
9	Garkalnes pagasta padome	0.19 ± 0.004	0.22 ± 0.008	0.21 ± 0.002
10	Artēziskā aka Jaunciema gatvē	0.58 ± 0.007	0.61 ± 0.03	0.64 ± 0.01

Pēc iegūtajiem rezultātiem var secināt, ka Rīgā un tās apkaimē ūdens paraugos ir mazs fluorīdjonu saturs, robežās no 0,1 līdz 0,6 mg/L. Savukārt minerālūdeņos noteikto fluorīdu masas koncentrācijas atbilst tiem fluorīdjonu daudzumiem, kuri norādīti uz to etiķetēm: „Stelpes” (1,0 – 1,5 mg/L), „Borjomi” (mazāks par 5 mg/L).

Izvērtējot iegūto mērījumu standartnovirzes, var secināt, ka visām pētītajām metodēm ir laba rezultātu atkārtotamība, kā arī var novērot sakarību: palielinoties fluorīdjonu masas koncentrācijai šķīdumos, palielinās arī standartnovirzes, bet relatīvās kļūdas nepārsniedz 3 % lantāna – alizarīnkompleksa metodei, 6% - JSE un SPADNS metodēm.

Lai iegūtie dati būtu pārskatāmi, tika konstruēta diagramma (skat. 3.1. att.), kurā ir redzamas izskaitļotās fluorīdjonu masas koncentrācijas ūdens paraugos, izmantojot dažādas noteikšanas metodes.



3.1. att. Fluorīdu masas koncentrācijas paraugos: ■ Lantāna – alizarīnkompleksona metode, ■ JSE un ■ SPADNS metode.

Aplūkojot 3.1 attēlu, var redzēt, ka pirmā un otrā parauga fluorīdjonu masas koncentrācijas, kas noteiktas ar SPADNS metodi, atšķiras no pārējo metožu iegūtajiem datiem, attiecīgi par 25 % un 10 %. Savukārt, trešajā un piektajā paraugā iegūtās fluorīdu masas koncentrācijas, kuras noteiktas ar spektrofotometriskajām metodēm, ir palielinātas no 32 % līdz 74 %, salīdzinot ar JSE metodi.

Lai noteiktu atšķirīgo rezultātu cēloņus, tika noteikta varbūtējie traucējošie faktori: duļķainība, krāsainība, alumīnija un dzelzs saturs analizējamajos ūdens paraugos (skat. 3.2. tabulu).

3.2. tabula

Traucējošo faktoru noteikšana analizējamajos paraugos

Nr.	Paraugs	Alumīnijs	Dzelzs	Krāsa	Duļķainība
		γ, mg/L	γ, mg/L	mg(Pt)/L	NDV
1	Minerālūdens „Stelpes”	<0.01	<0.01	5	0.23
2	Minerālūdens „Borjomi”	<0.01	<0.01	5	0.28
3	Mārupe	<0.01	1,76	20	17.77
4	Tukums	<0.01	0.01	5	0.33
5	Upes „Daugava” ūdens	<0.01	0.52	50	1.93
6	Attīrīšanas stacija „Daugava”	0.05	<0.01	5	0.08
7	„AŪKK” laboratorija	0.04	0.15	5	0.14
8	6.tramvaja galapunkts	<0.01	0.23	15	0.50
9	Garkalnes pagasta padome	<0.01	0.18	10	0.44
10	Artēziskā aka Jaunciema gatvē	<0.01	<0.01	5	0.22

Latvijā dabiskas izcelsmes ūdeņos alumīnija saturs ir ļoti niecīgs, mazāks par spektrofotometriskās alumīnija jonu noteikšanas robežu (<0,01 mg/L). Par to liecina iegūtās alumīnija masas koncentrācijas analizējamajos šķīdumos. Tikai sestajā un septītajā paraugā tika konstatēti alumīnija joni, kuri dzeramajā ūdenī nonāk ūdens attīrīšanas stacijas „Daugava” darbības rezultātā, kur Daugavas upes ūdeni attīrot lieto $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, kā koagulantu. Alumīnija joni ir tik mazā daudzumā, ka praktiski neietekmē kvantitatīvu fluorīdjonu noteikšanu, jo neveidojas alumīnija fluorīda kompleksi, un to ietekmi var neņemt vērā.

Kā redzams 3.2. tabulā, daudzu paraugu sastāvā ir dzelzs, kas varētu ietekmēt fluorīdjonu noteikšanu, jo varētu veidoties bezkrāsaini dzelzs fluorīda kompleksi. Palielināts dzelzs saturs ir konstatēts trešajā un piektajā ūdens paraugos. Šo paraugu fluorīdu masas koncentrācijām vajadzētu samazināties salīdzinājumā pret ar JSE iegūto rezultātu, bet diagrammā ir novērojams pretējs efekts: pēc spektrofotometriskajām metodēm iegūtie fluorīdjonu daudzumi ir lielāki. Tas ir saistīts ar šajos paraugos paaugstināto duļķainību un krāsainību, ko izraisa arī dzelzs (III) jonu klātbūtne vai Daugavas upes ūdenī esošās humusvielas. Šīs traucējošās ietekmes varētu novērst vispirms mērot paša parauga absorbciju vai lietojot šādu šķīdumu kā salīdzināšanas šķīdumu. Pētījuma rezultāti ir parādīti 3.3. tabulā.

3.3. tabula

Fluorīdjonu saturs paraugos pēc krāsainības un duļķainības traucējošās ietekmes novēršanas

Nr.	Paraugš	La-Alizarīn-kompleksa metode	SPADNS	JSE
		γ, mg/L		
3	Mārupe	0.25	0.22	0.19
5	Upes "Daugava" ūdens	0.23	0.25	0.19

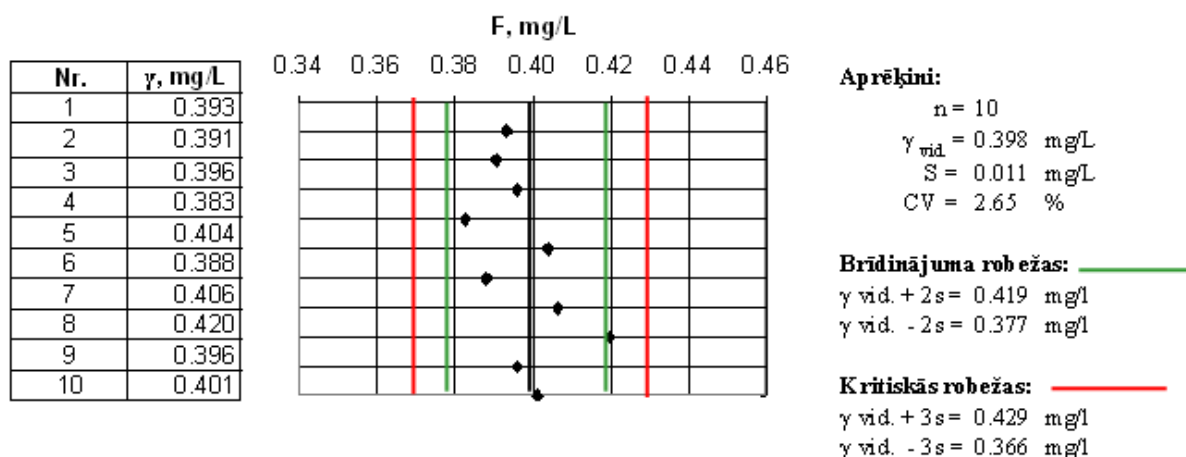
Ņemot vērā paša parauga absorbciju (trešais un piektais ūdens paraugs), kas traucē spektrofotometrisko noteikšanu, izdevās iegūt rezultātus, kuri ir palielināti vairs tikai par 15 līdz 32 %, salīdzinot ar JSE metodi. Iegūtie rezultāti ir apmierinoši, jo fluorīdu saturs šajos paraugos ir mazs.

Kā jau iepriekš tika pieminēts, tad minerālūdens paraugos (1 un 2) ar SPADNS metodi iegūtās fluorīdu masas koncentrācijas ir atšķirīgas salīdzinot ar JSE un lantāna – alizarīnkompleksa metožu iegūtajiem rezultātiem. To varētu izskaidrot ar to, ka samērā lielais minerālvielu saturs (skat. 1. pielikums) traucē fluorīdjonu spektrofotometrisko noteikšanu. Tāpēc ūdens paraugos ar lielu mineralizācijas pakāpi, fluorīdjonus ieteicams noteikt ar JSE. Ja tomēr nepieciešams noteikt fluorīdjonus ar spektrofotometriskajām metodēm, tad pirms šādu paraugu analizēšanas, tie ir jāpārdestilē (skat. 1.9. nodaļu).

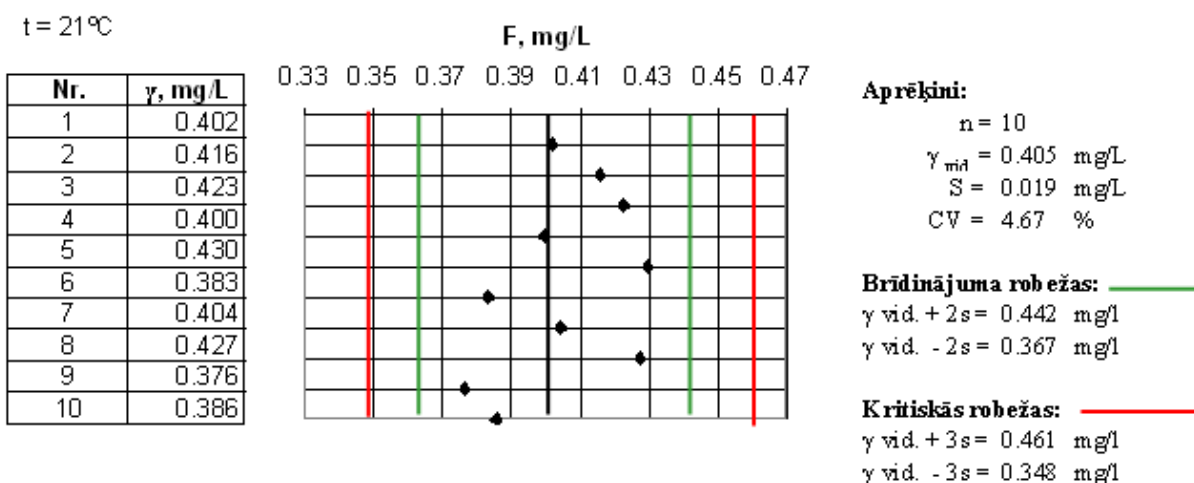
3.2. Fluorīdjonu noteikšanas rezultātu iekšējā kvalitātes kontrole

Tā kā „AŪKK” laboratorijā fluorīdjonu koncentrācijas dzeramā ūdens paraugos nosaka samērā reti, tad izdevīgāk ir izmantot spektrofotometriskās metodes, nevis noteikt fluorīdu daudzumu ar jonselektīvo elektrodu. Tā izmaksas būs salīdzinoši dārgākas, jo kā viens no trūkumiem ir jonselektīvā elektroda ekspluatācijas laiks, kas samazinās neatkarīgi no tā vai to bieži lieto, vai reti.

Fluorīdjonu noteikšanas rezultātu iekšējā kvalitātes kontrole tika veikta lantāna – alizarīnkompleksa un SPADNS spektrofotometriskajām metodēm (skat. 3.2. un 3.3. att.).



3.2. att. Lantāna – alizarīnkompleksa metodes rezultātu iekšējā kvalitātes kontrole, $\gamma = 0,4 \text{ mg(F)/L}$



3.3. att. SPADNS metodes rezultātu iekšējā kvalitātes kontrole, $\gamma = 0,4 \text{ mg(F)/L}$

Spektrofotometrisko metožu pareizība un precizitāte tika pārbaudīta, pagatavojot 10 fluorīdjonu kontrolšķīdumus, $\gamma = 0,4 \text{ mg(F)/L}$. No iegūtajiem rezultātiem tika aprēķināts katras metodes vidējais rezultāts. Abām metodēm vidējās fluorīdjonu masas koncentrācijas

bija līdzīgas, bet rezultātu izklīdes SPADNS metodei ir ievērojami lielākas. To apstiprina aprēķinātās standartnovirzes, SPADNS metodei tā ir gandrīz divas reizes lielāka. Tas ir tāpēc, ka metode ir ļoti jutīga pret temperatūras maiņām gan analizējamajā šķīdumā, gan apkārtējā vidē. Līdz ar to arī relatīvā standartnovirze SPADNS metodei ir lielāka, sasniedz apmēram 4,7%, bet lantāna – alizarīnkompleksa metodei tikai 2,6%.

Tika aprēķinātas arī rezultātu brīdinājuma un kritiskās robežas, pēc kurām var spriest par metožu rezultātu iekšējā kvalitātes sistēmu, ko praktiski lieto strādājot ikdienā laboratorijā. Aprēķinātās robežas ļauj spriest par reaģentu tīrību, mērtrauku, mērinstrumentu vai cilvēku radītajām kļūdām.

3.3. Atgūstamība

Atgūstamība ir svarīgs lielums, pēc kura var spriest, vai metode ir piemērota konkrēta veida paraugu analīzei, šajā gadījumā - dzeramais ūdens.

Gan SPADNS, gan lantāna – alizarīnkompleksa metodes ir piemērotas dzeramā ūdens analīzei (skat. 3.4. un 3.5. tabulas).

3.4. tabula

Lantāna – alizarīnkompleksa metodes atgūstamība

Paraugs	γ , mg/L	Piedeve, 0,2 mg(F)/L	Atgūs- tamība, %	Piedeve, 0,4 mg(F)/L	Atgūs- tamība, %
6.tramvaja galapunkts	0.18	0.36	92.50	0.57	97.49
Artēziskā aka Jaunciema gatvē	0.58	0.78	98.50	0.97	99.25

3.5. tabula

SPADNS metodes atgūstamība

Paraugs	γ , mg/L	Piedeve, 0,2 mg(F)/L	Atgūs- tamība, %	Piedeve, 0,4 mg(F)/L	Atgūs- tamība, %
6.tramvaja galapunkts	0.23	0.45	107.50	0.66	104.69
Artēziskā aka Jaunciema gatvē	0.64	0.86	112.50	1.06	105.19

No tabulām 3.3. un 3.4. var secināt, ka atgūstamība ūdens paraugos, lietojot lantāna – alizarīnkompleksa metodi ir nedaudz mazāka par 100 %, bet nav mazāka par 92%. Tā kā fluorīdjonu saturs analizētajos ūdens paraugos, nosakot ar SPADNS metodi, ir nedaudz palielināti (skat. 3.1.att.), arī atgūstamība visos gadījumos ir lielāka par 100%, bet nepārsniedz 112,5%. Tas saistīts ar metodes specifiku, jo SPADNS metodei mēra paraugam pievienotā krāsas veidojošā reaģenta krāsas intensitātes samazināšanos, palielinoties fluorīdjonu daudzumam, kas varētu dot neprecīzus rezultātus Lantāna – alizarīnkompleksa metodei mēra

trīskāršā kompleksa šķīduma absorbciju, kas rodas palielinoties fluorīdu jonu daudzumam šķīdumā.

SECINĀJUMI

1. Fluorīdjonu satura noteikšanai Rīgas dzeramā ūdens paraugos piemērotākā ir lantāna – alizarīnkompleksa spektrofotometriskā metode masas, koncentrāciju diapazonā no 0,1 līdz 1,0 mg/L.
2. Ūdens paraugiem, kuros duļķainība nepārsniedz 1 NDV un krāsainība 15 mg(Pt)/L, fluorīdjonus ar lantāna – alizarīnkompleksa metodi var noteikt nepārsniedzot relatīvo kļūdu 3%.
3. Nezināmas izcelsmes dzeramā ūdens paraugos vai paraugos ar lielu mineralizācijas pakāpi fluorīdjonus vislabāk noteikt ar fluorīdjonu jonoselektīvo elektrodu vai ar spektrofotometriskajām metodēm, sākumā tos pārdestilējot.

LITERATŪRAS AVOTI

1. **Jansons E., Bergmanis U., Meirovics I., Vītols P.** *Ķīmija. Rokasgrāmata skolniekiem*. Rīga: Zvaigzne, 1994. 608 lpp.
2. **Fawell J., Bailey K., Chilton J., Dahi E., Fewtrell L., Magara Y.** *Fluoride in Drinking – water*. London: World Health Organization, IWA Publishing, 2006. 131 p.
3. *Dzeramā ūdens obligātās nekaitīguma un kvalitātes prasības, monitoringa un kontroles kārtība* [tiešsaiste]. MK noteikumi Nr. 235, 29.04.2003, Rīga : Ministru kabinets [atsauce 11.05.2010]. Pieejams:
<http://www.likumi.lv/doc.php?id=75442&from=off>
4. *Fluorīdi zobu kariesa profilaksē. Pielikums* [tiešsaiste]. Ogres rajona pašvaldība, 10.03.2008., [atsauce 11.05.2010]. Pieejams:
<http://www.ogre.lv/lv/sodien/zinas/r/1614/fluoriidi-zobu-kariesa-profilakse>
5. **Eglīte M.** *Darba medicīna*. Rīga: b.i., 2000. 671. lpp.
6. *Руководство по контролю качества питьевой воды*. 2-е издание, том 1, рекомендации. Женева: Всемирная организация здравоохранения, 1994. 257 с.
7. **A. D. Eaton, L. S. Clesceri, E. W. Rice, A. E. Greenberg.** *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21th Edition. American Water Works Association. 2005. p. 1368
8. **J. A. Arancibia, A. Rullo, A. C. Olivieri, S. Di Nezio, M. Pistonesi, A. Lista, B. S. Fernandez Band.** *Fast spectrophotometric determination of fluoride in ground waters by flow injection using partial least-squares calibration*. 2004, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 512, Issue 1, p.157-163.
9. **P. Kumar Rakshit.** *Studies on estimation of fluoride and defluoridation of drinking water*. Project report. Bangalore: Indian Institute of Science. 2004. p.55.
10. **Ю. Ю. Лурье** *Аналитическая химия промышленных сточных вод*. Москва: Химия, 1984. 448 с.
11. **Osipovs S.** *Ūdens analīzes praktikums. Spektrofotometriskās metodes*. Daugavpils: DU akadēmiskais apgāds „Saule”, 2006. 117 lpp.
12. **З. Марченко.** *Фотометрические определение элементов*. Москва: Мир, 1971. 501 с.
13. **Leo M. L. Nollet.** *Handbook of water analysis*. Second edition. United States of America: CRC Press, 2007. p. 769.

14. **R. Sai Sathish, U. Sujith, G. Nageswara Rao, C. Janardhana.** *Fluoride ion detection by 8-hydroxyquinoline–Zr(IV)–EDTA complex.* 2006, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Vol. 65, Issues 3-4, p. 565-570.
15. **H. Matsunaga, C. Kanno, H. Yamada, Y. Takahashi, T. M. Suzuki.** *Fluorometric determination of fluoride ion by reagent tablets containing 3-hydroxy-2-sulfoflavone and zirconium (IV) ethylenediamine tetraacetate.* 2006, Talanta, Vol. 68, Issue 3, p. 1000-1004.
16. **O. A. Zaporozhets, L. Ye Tsyukalo.** *Determination of fluoride and oxalate using the indicator reaction of Zr(IV) with methylthymol blue adsorbed on silica gel.* 2007, Analytica Chimica Acta, Vol. 597, Issue 1, p.171-177.
17. **H. Parham, N. Rahbar.** *Solid phase extraction–spectrophotometric determination of fluoride in water samples using magnetic iron oxide nanoparticles.* 2009, Talanta, Vol. 80, Issue 2, p. 664-669.
18. **J. Nishimoto, T. Yamada, M. Tabata.** *Solvent extraction and fluorometric determination of fluoride ion at ppb level in the presence of large excess of aluminium (III) and iron (III) by using an expanded porphyrin, sapphyrin.* 2001, Analytica Chimica Acta, Vol. 428, Issue 2, p.201-208.
19. **C.-Q. Zhu, J.-L. Chen, H.Zheng, Y.-Q. Wu, J.-G. Xu.** *A colorimetric method for fluoride determination in aqueous samples based on the hydroxyl deprotection reaction of a cyanine dye.* 2005, Analytica Chimica Acta Vol. 539, Issues1-2, p. 311-316.
20. **K. Shimimada, T. Shimoda, H. Kokusen, S. Nakano.** *Automatic microdistillation flow-injection system for the spectrophotometric determination of fluoride.* 2005, Talanta, Vol. 66, Issue 1, p.80-85.
21. **P. D. Tzanavaras, D. G. Themelis.** *Simultaneous flow-injection determination of fluoride, monofluorophosphate and orthophosphate ions using alkaline phosphatase immobilized on a cellulose nitrate membrane and an open-circulation approach.* 2002, Analytica Chimica Acta Vol. 467, Issues1-2, p. 83-89.
22. **Jansons E.** *Analītiskās ķīmijas teorētiskie pamati.* Rīga: LU Akadēmiskais apgāds, 2006. 307 lpp.
23. **Vīksna A.** *Instrumentālās analītiskās metodes., Jonometrija un tās lietošanas iespējas.* 5.tēma, Lekciju materiāls, Rīga. 2006. 17 lpp.
24. **G. Somer, S. Kalayci, I. Basak.** *Preparation of a new solid state fluoride ion selective electrode and application.* 2010, Talanta, Vol. 680, Issue 3, p.1129-1132.

25. **N. D. Danielson.** *Encyclopedia of physical science and technology. Analytical chemistry. Liquid chromatography.* Third edition. Miami University, 2001, p. 673-700
26. **D. Harvey.** *Modern analytical chemistry.* United states of america: Mc Graw-Hill Companies. 2000, p. 781.
27. **Vīksna A.** *Instrumentālās analītiskās metodes., Instrumentālo metožu attīstības perspektīvas.,* 8.tēma, Lekciju materiāls, Rīga. 2006. 8 lpp.
28. **R. P. W. Scott.** *Ion Chromatography [tiešsaiste].* Library4science.com. [atsauce 11.05.2010]. Pieejams:
<http://www.chromatography-online.org/ion-chromatography/contents.html>
29. **X. R. Xu, H. B. Li, J.-D. Gu, K.J. Paeng.** *Determination of Fluoride in Water by Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography using F^- - La^{3+} -Alizarin Complexone Ternary Complex.* 2004, Chromatographia, Vieweg Verlag, Vol. 59, Issues 11-12, p. 745-747.
30. Brīvpieejas enciklopēdija Wikipedia. *X-ray fluorescence* [tiešsaite]. [Atsauce 11.05.2010]. Pieejams: http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_fluorescence
31. **Michael Cullen.** *Atomic Spectroscopy in Elemental Analysis.* Blackwell Publishing. 2004. p. 328
32. **G. Tarsoly, M. Ovari, Gy. Zaray.** *Determination of fluorine by total reflection X-ray fluorescence spectrometry.* 2010, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Vol. 65, Issue 4, p. 287-290.
33. **E. Asav, E. Yorganci, E. Akyilmaz.** *An inhibition type amperometric biosensor based on tyrosinase enzyme for fluoride determination.* 2009, Talanta, Vol. 78, Issue 2, p. 553-556.
34. **M. Kovacs, M. h. Nagy, J. Borszeki, P. Halmos.** *Indirect determination of fluoride in aqueous samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry following precipitation of CeF_3 .* 2009, Journal of fluorine Chemistry, Vol. 130, Issue 6, p. 562-566.

PIELIKUMI

1. pielikums. Minerālūdeņu „Borjomi” un „Stelpes” ķīmiskais sastāvs

Natūralus minerālais vanduo "BORJOMI" Natūralai priekšrotas angļies divdeģinio
Dabīgais minerālūdens "BORJOMI" Dabīgi piesātināts ar oģskābe gāzi

**Looduslīkult karboniseeritud
looduslīk mineraalvesi "BORJOMI"**

Bendra ištīrpusiū medžiagiū koncentracija: 5,5 - 6,7 g/l
Kopēja mineralizācija: 5,5 - 6,7 g/l
Mineraalainete sisaldus: 5,5 - 6,7 g/l

Chemine sudētis | Ķimiskais sastāvs | Keemiline koostis mg/l:

KATIJONAI	KATIJONI	KATIOONID
Na ⁺	Naatrium	1305 - 1650
K ⁺	Kaalium	15 - 45
Ca ²⁺	Kaltsium	20 - 150
Mg ²⁺	Magneesium	20 - 150

ANIJONAI	ANJONI	ANIOONID
HCO ₃	Hūdrokarbonaādid	3660-4270
Cl ⁻	Kloor	350 - 435
SO ₄ ²⁻	Sulfaādid	< 50
F ⁻	Fluoriid	< 5,0
Ba	Barium	< 1,0

Geriausias išt: Žūreiti ant kambūlio.
Derigs līdz: skatīt uz koriķa.
Parim enne: vaata koriģit.

Tūris: **1,0 L**
Tilpums: **CP2BAL9**
Maht:

1890
ESTABLISHED

BORJOMI®

ბორჯომი

Turi fluoriido daugiau kaip 1,5 mg/l: netinkamas reguliariai vartoti kūdikiams ir vaikams iki 7 metų amžiaus.
Sastāvā fluoriidi vairāk kā 1,5 mg/l: nav piemērots lietošanai zīdaiņu un bērnu, kas jaunāki par 7 gadiem, uzturā.
Sisaldab fluoriidi ūtē 1,5 mg/l: ei sobi pīdevaiks kasutamiseks imikutele ja alla 7-aasta vanuste lelaste.

საპროდუქციოს სარეგისტრაციო ცენტრი • PRODUCED IN GEORGIA

LATVIJAS FIRMA MINERĀLŪDENS
RAŽOTNE

DABĪGAIS STELPES MINERĀLŪDENS

*Dabīgiem minerālsāļiem bagāts ūdens.
Satur kalciju, magniju, fluoru un selēnu.
Derīgs izmantošanai diētās ar
samazinātu nātrija saturu.*

negāzēts

LV Ar minerālsāļiem bagāts ūdens. Satur kalciju, magniju, fluoru un selēnu. Derīgs izmantošanai diētās ar samazinātu nātrija saturu. Pēc Valsts zāļu aģentūras atzinuma veicina kuņģa, žultspūšļa un urīnizvadceļu darbību. Uzglabāt sausā, vēsā vietā, t° no +5°C līdz +25°C. Nesasaldēt. Aizsargāt no tiešiem saules stariem. Derīguma termiņu skatīt uz pudeles. Ieguves vieta: Stelpes avots, Bauskas rajons, Latvija.

MINERĀLU SATURS ŪDENĪ / CHEMINĒ SUDĒTIS MINERAALNE KOOSTIS / COCTAB MIHEPAJIOB (mg/l) MINERAL COMPOSITION (mg/l)				
Ca ²⁺ 350-520	Mg ²⁺ 30-60	Na ⁺ 3-9	K ⁺ 5-18	Se 0,005-0,01
HCO ₃ 200-270	So ₄ 800-1290	Cl ⁻ 3-10	F ⁻ 1-1,5	
Mineralizācija / Mineralizācija / Mineralainene Минерализация / Mineralization: 1550-2150 mg/l				

Iepildīts / Supilstytā / Villitūd / Наполнено / Bottled at:
Latvijas Pirmā minerālūdens ražotne,
Stelpes pagasts, Bauskas rajons, LV-3925, Latvija.
SIA "Mežotne LDA".
Tālr. +371 20221156, fakss +371 63945737,
e-mail: stelpes@stelpes.lv

»»|||««
1,5 l

design by **stand Art house**

Apliecinājums

Ar šo es apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Rīga, 2010. g. 21. maijs

Paraksts:

Bakalaura darbs izstrādāts

SIA „Rīgas ūdens” AŪKK laboratorijā un LU Ķīmijas fakultātē

Autors

Ķīmijas

fakultātes students

St. apl. Nr. es06057

.....

Edgars Selickis

2010. g. 21. maijā.

Darba vadītāja

Asoc. Prof. Silvija Pastare

.....

LU Ķīmijas fakultāte

Recenzents

pētn. Vita Rudoviča

.....

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē

2010. g. 21. maijā.

Pieņēma sekretāre.

Aizstāvēts ķīmijas bakalaura pārbaudījuma komisijas sēdē

2010.g.ar atzīmi.

Protokols Nr. _____

Bakalaura pārbaudījumu

komisijas sekretāre

.....

Ķīm. maģ. lekt. Zenta Balcerbule