

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ  
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**



**УТВЕРЖДАЮ**

Директор ФБУ «Федеральный центр  
испытаний и оценки техногенного  
риска»

*С.А. Хахалин*  
С.А. Хахалин

«08» ноября 2011 г.

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ**

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ  
ДОЛИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФОРМ ФТОРА  
(ФТОРИД-ИОНОВ) В ПРОБАХ ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ  
ПОЧВ МЕТОДОМ ПРЯМОЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ**

**ПНД Ф 16.1.54-2008**

**ФР.1.31.2009.05747**

**Методика допущена для целей государственного  
экологического контроля**

**МОСКВА 2008 г.  
(издание 2011 г.)**

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Директор

Филиала «ЦЛАТИ по Енисейскому региону»

ФБУ «ЦЛАТИ по СФО» – г. Красноярск



Л.Е. Березова

Методика рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия (ФБУ «ФЦАО»).

Главный инженер ФБУ «ФЦАО», к.х.н.

В.С. Талисманов

#### Разработчик:

Филиал «ЦЛАТИ по Енисейскому региону»

ФБУ «ЦЛАТИ по СФО» – г. Красноярск

Адрес: 660055, Россия, г. Красноярск, ул. Джембульская, д. 10

Тел. (391) 224 58 85, факс: (391) 224 23 97

E-mail: metodist@clati-er.ru

## ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой доли водорастворимых форм фтора (фторид-ионов) в пробах водной вытяжки почв методом прямой потенциометрии.

Диапазон измерений массовой доли фтора (фторид-ионов) от 1,0 до 200 млн<sup>-1</sup>.

Если массовая доля фтора (фторид-ионов) в анализируемой пробе превышает 200 млн<sup>-1</sup>, то требуется разбавление водной вытяжки.

Мешающее влияние гидроксид-ионов, ионов железа (III) и алюминия (III) устраняют в ходе анализа введением буферного раствора с рН = 5,5. Определению фтора (фторид-ионов) мешают катионы, образующие прочные фторидные комплексы (тория, циркония, церия и лантана).

## 1 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Значения показателя точности измерений<sup>1</sup> - расширенной относительной неопределенности измерений по настоящей методике при коэффициенте охвата  $k=2$  приведены в таблице 1. Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении.

**Таблица 1 - Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений**

Диапазон измерений, млн <sup>-1</sup>	Суммарная стандартная относительная неопределенность, и, %	Расширенная относительная неопределенность <sup>2</sup> , $U$ , при коэффициенте охвата $k=2$ , %
От 1,0 до 5,0 вкл.	20	40
Св. 5,0 до 50 вкл.	15	30
Св. 50 до 200 вкл.	11	22

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

<sup>1</sup> В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п.3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений.

<sup>2</sup> Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности  $P=0,95$ .

## 2 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на прямом определении фтора (фторид-ионов) в пробах водной вытяжки почв с использованием фторидных ионселективных электродов. Действие электрода основано на свойстве мембраны трифторлантавана создавать потенциал, зависящий от активности фторид-ионов в анализируемом растворе. Потенциал фторидного электрода измеряют по отношению к электроду сравнения.

## 3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ, МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, оборудование, реактивы, материалы.

### 3.1 Средства измерений, оборудование и материалы

- Ионмер, функционирующий в режиме измерения концентраций ионов (типа ионмер-кондуктометр АНИОН 4151) или лабораторный рН-метр-милливольтметр любого типа (диапазон измерения преобразователя в режиме измерения активности от минус 2 ед.рХ. до 20 ед.рХ., предел допускаемого значения абсолютной погрешности  $\pm 0,03$  ед.рХ)
- Электрод ионселективный «ЭЛИС-13F» по ТУ 4215-015- 35918409-2002 или другого типа с аналогичными характеристиками
- Электрод вспомогательный лабораторный хлорсеребряный ЭВЛ-1М1, ЭВЛ-1М3 по ТУ 25-05.2181-77
- Весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 210 г, по ГОСТ Р 53228-2008
- Сушильный шкаф электрический с регулятором температуры с погрешностью не более  $\pm 2^{\circ}\text{C}$
- Печь муфельная лабораторная типа СНОЛ по ТУ 16-531.651
- Колбы мерные 2-25-2, 2-50-2, 2-100-2, 2-200-2, 2-250-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770-74
- Пипетки 1-2-2-1, 1-2-2-5, 1-2-2-10, 1-2-2-20, 1-2-2-25 по ГОСТ 29227-91
- Цилиндры 2-50-2, 2-100-2 по ГОСТ 1770-74
- Чашки фарфоровые вместимостью 50 см<sup>3</sup>, 100 см<sup>3</sup> по ГОСТ 9147-80
- Стаканы полиэтиленовые или полипропиленовые вместимостью 50 см<sup>3</sup>, 250 см<sup>3</sup> по ТУ 229-018-23050963-99
- Банки полиэтиленовые с закручивающимися крышками для хранения проб и реактивов вместимостью 500 см<sup>3</sup>, 1000 см<sup>3</sup>
- Мешалка магнитная ММ-5 по ТУ 25-11-834-73

- Истиратель почв ЛДИ-60
- Встряхиватель проб или перемешивающее устройство
- Ступка и пестик фарфоровые (или агатовые) ГОСТ 9147-80
- Сита почвенные с размером ячеек 1 мм по ГОСТ 6613-86
- Дозаторы переменного объема «Колор», «Biohit»
- Аквадистиллятор АДЭ-5, по ТУ 9452-002-22113860-00
- Влагомер весовой МХ-50, фирма «A&D Co.LTD», Япония
- Государственный стандартный образец состава раствора фторид-ионов, ГСО 8125 с массовой концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup>, относительная погрешность аттестованного значения ( $\pm 1$ ) %.

**Примечания:**

1. Допускается применение других типов средств измерений, вспомогательного оборудования, посуды и материалов, технические и метрологические характеристики которых не хуже указанных выше.

2. Средства измерений должны быть поверены в установленном порядке.

**3.2 Реактивы и материалы**

- Натрий хлористый, чда, по ГОСТ 4233-77
- Натрий фтористый, чда, по ГОСТ 4463-76
- Натрий уксуснокислый трехводный, хч, по ГОСТ 199-78
- Натрий лимоннокислый трехзамещенный 5,5-водный, чда, по ГОСТ 22280-76
- Кислота уксусная (ледяная), хч, по ГОСТ 61-75
- Калий хлористый, чда, по ГОСТ 4234-77
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

**Примечания:**

1. Все реактивы, используемые для анализа должны быть квалификации х.ч. или ч.д.а.

2. Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в т. ч. импортных.

**4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ  
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

При выполнении измерений необходимо соблюдать следующие требования безопасности.

4.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ.

4.2 При работе с электроустановками необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

4.3 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

4.4 Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности в соответствии с инструкциями, прилагаемыми к приборам. Организация обучения работающих безопасности труда проводится по ГОСТ 12.0.004-90.

4.5 Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88.

## **5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА**

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты, владеющие техникой потенциометрического анализа, изучившие инструкцию по эксплуатации иономеров, освоившие методику и получившие удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

## **6 УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ**

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха  $(20 \pm 5)$  °С;
- относительная влажность не более 80 % при  $t=25$ °С;
- атмосферное давление  $(84-106)$  кПа  $(630-800)$  мм рт.ст.);
- частота переменного тока  $(50 \pm 1)$  Гц;
- напряжение в сети  $(220 \pm 22)$  В.

## **7 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ**

Отбор проб почв и подготовку ее к анализу проводят по ГОСТ 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа» и ГОСТ 17.4.3.01-83 «Почвы. Общие требования к отбору проб». Пробы отбирают в полиэтиленовые емкости с плотно завинчивающейся крышкой, хранят в холодильнике не более 10 суток.

## 8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

### 8.1 Приготовление растворов

**8.1.1 Приготовление насыщенного раствора хлористого калия для заполнения вспомогательного электрода**

Навеску 60 г хлористого калия переносят в стакан и растворяют в 200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды (температура воды 50-60 °С), затем раствор охлаждают до температуры (20±5) °С.

**8.1.2 Приготовление буферного раствора БРОИС рН=5,5±0,1 (Буфер регулировки общей ионной силы)**

Натрий хлористый прокаливают в фарфоровой чашке в муфельной печи при температуре (500±5) °С в течение 30-40 минут. Навеску 58,50 г натрия хлористого (прокаленного), 0,26 г натрия лимоннокислого (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>\*5,5 H<sub>2</sub>O) и 102,00 г натрия уксуснокислого (NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>\*3 H<sub>2</sub>O) количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, затем добавляют 15,0 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты. Раствор перемешивают и доводят дистиллированной водой до метки. Значение рН=(5,5±0,1) проверяют потенциометрически.

Срок хранения не более 1 месяца.

**8.1.3 Приготовление градуировочных растворов из навески фторида натрия**

**8.1.3.1 Приготовление раствора фторида натрия с молярной концентрацией 10<sup>-2</sup> моль/дм<sup>3</sup> (0,01 Н) или 190,0 мг/дм<sup>3</sup>**

Фторид натрия предварительно высушивают до постоянной массы при температуре (105±5) °С. Навеску 0,0419 г фторида натрия (результат записывают с точностью до четвертого десятичного знака) количественно переносят в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup>, растворяют и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Хранят раствор в холодильнике, в полиэтиленовой герметичной посуде не более 3-х месяцев.

**8.1.3.2 Приготовление раствора фторида натрия с молярной концентрацией 10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup> (0,001 Н) или 19,00 мг/дм<sup>3</sup>**

Пипеткой вместимостью 25 см<sup>3</sup> отбирают 25 см<sup>3</sup> раствора фторида натрия с молярной концентрацией 10<sup>-2</sup> моль/дм<sup>3</sup> (0,01 Н), вносят в мерную

колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки.

Раствор используют свежеприготовленный.

**8.1.3.3 Приготовление раствора фторида натрия с молярной концентрацией 10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup> (0,0001 Н) или 1,90 мг/дм<sup>3</sup>**

Пипеткой вместимостью 25 см<sup>3</sup> отбирают 25 см<sup>3</sup> раствора фторида натрия с молярной концентрацией 10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup> (0,001 Н), вносят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки.

Раствор используют свежеприготовленный.

**8.1.3.4 Приготовление раствора фторида натрия с молярной концентрацией 2·10<sup>-5</sup> моль/дм<sup>3</sup> (0,00002 Н) или 0,380 мг/дм<sup>3</sup>**

Пипеткой вместимостью 20 см<sup>3</sup> отбирают 40 см<sup>3</sup> раствора фторида натрия с молярной концентрацией 10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup> (0,0001 Н), вносят в мерную колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup> и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки.

Раствор используют свежеприготовленный

**8.1.3.5 Приготовление раствора фторида натрия с молярной концентрацией 10<sup>-5</sup> моль/дм<sup>3</sup> (0,00001 Н) или 0,190 мг/дм<sup>3</sup>**

Пипеткой вместимостью 25 см<sup>3</sup> отбирают 25 см<sup>3</sup> раствора фторида натрия с молярной концентрацией 10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup> (0,0001 Н), вносят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки.

Раствор используют свежеприготовленный.

**8.1.4 Приготовление градуировочных растворов из ГСО состава раствора фторид-ионов**

**8.1.4.1 Приготовление раствора № 1 фторид-ионов с концентрацией 190,0 мг/дм<sup>3</sup> (0,01 Н)**

Для приготовления используют флакон (ампулу) ГСО содержащую не менее 5 см<sup>3</sup> раствора состава фторид-ионов. В мерную колбу на 25 см<sup>3</sup> вносят пипеткой или дозатором 4,75 см<sup>3</sup> содержимого раствора флакона (ампулы) ГСО с концентрацией 1,00 мг/см<sup>3</sup> и доводят до метки бидистиллированной водой. Хранят раствор в холодильнике, в полиэтиленовой герметичной посуде не более 3-х месяцев.



**8.1.4.2 Приготовление раствора № 2 фторид-ионов с концентрацией 19,0 мг/дм<sup>3</sup> (0,001 Н)**

В мерную колбу на 50 см<sup>3</sup> вносят пипеткой или дозатором 5,0 см<sup>3</sup> раствора № 1 с концентрацией 190,0 мг/дм<sup>3</sup> и доводят до метки бидистиллированной водой.

Раствор используют свежеприготовленный.

**8.1.4.3 Приготовление раствора № 3 фторид-ионов с концентрацией 1,90 мг/дм<sup>3</sup> (0,0001 Н)**

В мерную колбу на 50 см<sup>3</sup> вносят пипеткой или дозатором 5,0 см<sup>3</sup> раствора № 2 с концентрацией 19,0 мг/дм<sup>3</sup> и доводят до метки бидистиллированной водой.

Раствор используют свежеприготовленный.

**8.1.4.4 Приготовление раствора № 4 фторид-ионов с концентрацией 1,14 мг/дм<sup>3</sup> (0,00006 Н)**

В мерную колбу на 50 см<sup>3</sup> вносят пипеткой или дозатором 3,0 см<sup>3</sup> раствора № 2 с концентрацией 19,0 мг/дм<sup>3</sup> и доводят до метки бидистиллированной водой.

Раствор используют свежеприготовленный.

**8.1.4.5 Приготовление раствора № 5 фторид-ионов с концентрацией 0,380 мг/дм<sup>3</sup> (0,00002 Н)**

В мерную колбу на 50 см<sup>3</sup> вносят пипеткой или дозатором 1,0 см<sup>3</sup> раствора № 2 с концентрацией 19,0 мг/дм<sup>3</sup> и доводят до метки бидистиллированной водой.

Раствор используют свежеприготовленный.

**8.1.4.6 Приготовление раствора № 6 фторид-ионов с концентрацией 0,190 мг/дм<sup>3</sup> (0,00001 Н)**

В мерную колбу на 50 см<sup>3</sup> вносят пипеткой или дозатором 5,0 см<sup>3</sup> раствора №3 с концентрацией 1,90 мг/дм<sup>3</sup> и доводят до метки бидистиллированной водой.

Раствор используют свежеприготовленный.

**8.2 Подготовка фторид-селективного электрода**

8.2.1 Перед началом работы с электродом необходимо убедиться в отсутствии механических повреждений корпуса и мембраны электрода.

8.2.2 Снять защитный колпачок с мембраны и выдержать электрод в растворе NaF с концентрацией 10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup> в течении 20-30 минут.

8.2.3 Перед измерениями в анализируемом растворе электрод промыть дистиллированной водой, просушить фильтровальной бумагой, после чего приступить к калибровке и измерениям.

8.2.4 Между измерениями электрод выдерживают в растворе NaF с концентрацией  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. При длительных перерывах электрод хранят сухим, закрыв мембрану защитным колпачком.

*Примечание.* Подготовку электрода к работе проводить строго в соответствии с паспортом и инструкцией по эксплуатации электрода.

### 8.3 Подготовка вспомогательного электрода ЭВЛ-1МЗ1

8.3.1 Перед эксплуатацией вспомогательного электрода ЭВЛ-1МЗ1 удаляют пробку из корпуса электрода, промывают электрод дистиллированной водой и заливают насыщенным при 20°C раствором хлористого калия.

8.3.2 Перед работой выдерживают электрод в течение 48 часов в насыщенном растворе хлористого калия. Хранят вспомогательный электрод в насыщенном растворе KCl

### 8.4 Проверка крутизны характеристики фторидного электрода

Для проверки крутизны характеристики фторидного электрода измеряют потенциал электрода в паре стандартных растворов, концентрация фторидов в которых меняется на порядок: (0,19 - 1,90), (1,90-19,00), (19,00-190) мг/дм<sup>3</sup> при температуре (20±5) °C.

Подготовленный к измерениям электрод промывают дистиллированной водой до значения ЭДС не более 200 мВ. После этого дважды промывают анализируемым раствором, затем измеряют значение потенциала  $E_1$  и  $E_2$  в паре стандартных образцов фторидов (0,19-1,90; 1,90-19,00; 19,00-190) при условиях измерения, приведенных в п. 8.6. Особенно тщательно следует промыть электрод в тех случаях, когда он сначала используется для измерения фторид-ионов в растворах с высокой, а затем, с низкой концентрацией.

Крутизну характеристики электрода, S мВ/pF, рассчитывают по формуле

$$S = E_1 - E_2 / pF_1 - pF_2; \quad (1)$$

где:  $E_1, E_2$  – значения ЭДС для первого и второго растворов фтористого натрия, мВ;

$pF_1, pF_2$  – отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации фторид-ионов в первом и втором растворах, в ед. pF.

Полученное значение  $S$  сравнивают с расчетным значением при данной температуре.

Расчетное значение крутизны фторидной характеристики электрода  $S_p$ , мВ/pF

$$S_p = 54,197 + 0,1984 \cdot t; \quad (2)$$

где: 54,197 – крутизна фторидной характеристики при 0°C, мВ/pF;  
0,1984 – температурный коэффициент крутизны фторидной характеристики;

$t$  – температура раствора, °C.

### 8.5 Подготовка прибора

Подготовку иономера или pH-метра к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора. Перед началом работы иономер и магнитную мешалку заземляют. Измерительный электрод подключают к гнезду «ИЗМ» прибора непосредственно или с помощью переходных штекеров. Вспомогательный электрод подключают к гнезду «ВСП». Автоматически компенсатор подключают к гнезду «термокомпенсатор». Прибор включают в сеть и прогревают в течение времени, предусмотренного инструкцией по эксплуатации.

### 8.6 Установление градуировочной характеристики

Для установления градуировочной характеристики в полиэтиленовые стаканчики вместимостью 50 см<sup>3</sup> пипеткой наливают по 10 см<sup>3</sup> раствора фторид-ионов, подготовленного по п. 8.1.3 или 8.1.4, добавляют по 10 см<sup>3</sup> буферного раствора и измеряют потенциалы растворов от меньшей концентрации фторид-ионов к большей. Для этого стакан со смесью устанавливают на магнитную мешалку и при перемешивании раствора погружают в него отмытые дистиллированной водой электроды. Перемешивая раствор с помощью магнитной мешалки, добиваются удаления пузырьков с торцевой поверхности электрода. Глубина погружения электродов и скорость перемешивания должны быть одинаковыми при всех измерениях. Температура градуировочных растворов не должна отличаться более чем на 1°C. Измерения проводят последовательно в каждом растворе. Показания прибора записывают после установления постоянного значения потенциала.

Значения молярной концентрации фторид-ионов (моль/дм<sup>3</sup> и мг/дм<sup>3</sup>) в растворах, используемых для построения градуировочной характеристики и соответствующие значения pF приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Значения концентрации фторид-ионов и соответствующие значения рF

мг/дм <sup>3</sup>	моль/дм <sup>3</sup>	рF
0,190	$1 \cdot 10^{-5}$	5,0
0,380	$2 \cdot 10^{-5}$	4,7
1,14	$6 \cdot 10^{-5}$	4,2
1,90	$10^{-4}$	4,0
19,0	$10^{-3}$	3,0
190,0	$10^{-2}$	2,0

По результатам измерений строят градуировочный график зависимости потенциала электрода (мВ) от значений рF. Для этого по оси абсцисс откладывают значение рF градуировочных растворов, а по оси ординат соответствующие им средние из трех измерений значения потенциалов (мВ). При применении иономеров позволяющих вносить параметры градуировочных растворов в память прибора руководствуются процедурой градуировки описанной в руководстве по эксплуатации (паспорте) к иономеру.

### 8.7 Проверка стабильности градуировки

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал или при смене реактивов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3-х образцов из приведенных в п. п. 8.1.3 или 8.1.4).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца для градуировки следующего условия:

$$|\bar{X} - C| \leq 1,96 \cdot C \cdot 0,01 \cdot u_I(\text{ГОЕ}) \quad (3)$$

где  $\bar{X}$  - результат контрольного измерения массовой концентрации фторидов в образце для градуировки, мг/дм<sup>3</sup>;

C - аттестованное значение массовой концентрации фторидов в образце для градуировки, мг/дм<sup>3</sup>;

$u_I(\text{ГОЕ})$  - стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, %.

При проведении контроля стабильности градуировочной характеристики в лаборатории используют либо приведенные в бюджете неопределенности стандартные отклонения промежуточной прецизионности, либо установленные в лаборатории, при выполнении следующего условия:

$$u_r < u_I(\text{ГОЕ}) < u_R,$$

где  $u_R$  - стандартное отклонение (СКО) воспроизводимости, приведенное в бюджете неопределенности;

$u_I$  (тоб) - стандартное отклонение (СКО) промежуточной прецизионности, приведенное в бюджете неопределенности;

$u_{Rr}$  - СКО внутрилабораторной прецизионности, установленное в лаборатории при внедрении методики измерений.

Значения  $u_r$  и  $u_R$ ,  $u_I$  (тоб) приведены в приложении А.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного стандартного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики проверяют крутизну характеристики электрода и строят новый градуировочный график.

## 8.8 Определение влажности пробы

### 8.8.1 Подготовка чашек для взвешивания

Фарфоровую чашку для взвешивания высушивают в сушильном шкафу при  $t = (105 \pm 2)^\circ\text{C}$  в течение  $(2 \pm 0,1)$  часов. Далее чашку переносят в эксикатор, нижняя часть которого заполнена хлористым кальцием, для охлаждения в течение  $(30 \pm 1)$  минут, после чего нумеруют, взвешивают, результат взвешивания записывают с точностью до второго десятичного знака. Затем чашку снова ставят на  $(30 \pm 1)$  минут в сушильный шкаф. Охлаждение и взвешивание повторяют. Чашку считают доведенной до постоянной массы, если разница двух последующих взвешиваний не превышает 0,02 г.

### 8.8.2 Определение влажности пробы

Для пересчета массы навески на абсолютно сухую пробу определяют содержание гигроскопической влаги. Для этого берут 3 навески пробы по 1г, помещают в предварительно подготовленные фарфоровые чашки и высушивают при  $t = (105 \pm 5)^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу до постоянной массы.

$$g = \frac{P - P_{\text{сух}}}{P} * 100 \quad (4)$$

где  $g$  – содержание гигроскопической влаги, %;

$P$  – масса пробы, взятой для полного высушивания, г;

$P_{\text{сух}}$  – масса полностью высушенной пробы, г.

При выполнении условия:  $|g_{\text{max}} - g_{\text{min}}| \leq 12\%$  вычисляют  $g_{\text{ср.}}$ :

$$g_{\text{ср}} = \frac{g_1 + g_2 + g_3}{3} \quad (5)$$

Определяют коэффициент пересчета на абсолютно-сухую пробу:

$$K = \frac{100}{100 + g_{\text{ср.}}}, \quad \text{где} \quad (6)$$

$g_{\text{ср.}}$  - содержание гигроскопической влаги, %.

Точная масса (кг) навески абсолютно сухой пробы почвы, взятой для анализа рассчитывается по формуле:

$$m_{\text{абс.сух}} = \frac{m * K}{1000} \quad (7)$$

где  $m$  – масса пробы, взятая для анализа

$K$  – коэффициент пересчета (формула 6).

**Примечание** Определение влажности возможно определять инструментально, используя «Влагомер весовой МХ-5».

## 9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Почву, высушенную до воздушно-сухого состояния, просеивают через сито с ячейками 1 мм и растирают в агатовой (или фарфоровой) ступке до состояния пудры. 10 г почвы помещают в полиэтиленовый стакан, добавляют 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Содержимое стаканчика встряхивают в течение 15 мин и оставляют стоять на ночь. Затем перемешивают содержимое стаканчика круговым движением, центрифугируют, отбирают 10 см<sup>3</sup> аликвоты в полиэтиленовый стакан, добавляют 10 см<sup>3</sup> буферного раствора. Стакан с анализируемой пробой устанавливают на магнитную мешалку и при перемешивании раствора погружают в него отмытые дистиллированной водой электроды. Перемешивая раствор с помощью магнитной мешалки, добиваются удаления пузырьков с торцевой поверхности электрода. Глубина погружения электродов, скорость перемешивания, температура анализируемой пробы должны быть такими же, как и при градуировке. Показания прибора снимают после установления постоянного значения потенциала. По градуировочному графику находят содержание фторид-ионов (водорастворимых) в пробе. Температура анализируемой воды не должна отличаться от температуры градуировочных растворов более чем на ( $\pm 1$ )<sup>0</sup>С.

## 10 ОБРАБОТКА (ВЫЧИСЛЕНИЕ) РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую долю фторид - ионов  $X$  (млн<sup>-1</sup>) в пересчете на массу навески абсолютно-сухой почвы вычисляют по формуле:

$$X = C * V / b * K; \quad (8)$$

где:  $C$  - содержание фторидов, найденное по графику, мг/дм<sup>3</sup>;  
 $V$  - объем раствора пробы, см<sup>3</sup>;

$b$  - масса воздушно-сухой навески пробы, взятая для анализа, г;  
 $K$  - коэффициент пересчета массы навески воздушно-сухой пробы  
 в абсолютно - сухую, определенный по п. 8.8

Для двух параллельных определений получают два значения концентрации  $X_1$  и  $X_2$  и рассчитывают среднее арифметическое:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2} \quad (9)$$

За результат измерения массовой концентрации определяемого компонента в пробе принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать предела повторяемости ( $r$ ):

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot r \cdot \bar{X} \quad (10)$$

Значения предела повторяемости для двух результатов параллельных определений приведены в таблице 3.

При невыполнении условия (10) необходимо дополнительно получить еще два результата параллельных определений. Если при этом расхождение ( $X_{max} - X_{min}$ ) результатов четырех параллельных определений равно или меньше критического диапазона ( $CR_{0,95}$ ), то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов четырех параллельных определений. Значения критического диапазона для четырех результатов параллельных определений приведены в таблице 3. Если расхождение ( $X_{max} - X_{min}$ ) больше  $CR_{0,95}$ , то в качестве окончательного результата измерения может быть принята медиана результатов четырех параллельных определений. Кроме того, целесообразно выяснить причины появления неприемлемых результатов параллельных определений.

Таблица 3 - Диапазон измерений, значение предела повторяемости, критического диапазона при доверительной вероятности  $P=0,95$

Диапазон измерений, мгл <sup>-1</sup>	Предел повторяемости (относительное значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), г, %	Критический диапазон (относительное значение допустимого расхождения четырех результатов параллельных определений), $CR_{0,95}$ , %
от 1,0 до 5,0 вкл.	28	36
св. 5,0 до 50 вкл.	20	25
св. 50 до 200 вкл.	14	18

## 11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений регистрируют в протоколе, который оформляют в соответствии с ГОСТ Р ИСО МЭК 17025-2009.

Результат измерений массовой концентрации определяемого компонента  $\bar{X}$  млн<sup>-1</sup>, представляют в виде (при подтвержденном в лаборатории соответствии аналитической процедуры требованиям настоящего документа):

$$\bar{X} \pm U,$$

где  $\bar{X}$  – результат измерений, полученный в соответствии с процедурами раздела;

$U$  – расширенная неопределенность при  $k = 2$ , млн<sup>-1</sup>, вычисляемая по формуле:

$$U = 0,01 \cdot U_{\text{отн.}} \cdot \bar{X}$$

где  $U_{\text{отн.}}$  – расширенная неопределенность (в относительных единицах) при  $k = 2$  (таблица 1), %.

Допустимо результат измерений представлять в виде:

$$\bar{X} \pm U_n, \text{ млн}^{-1},$$

при условии  $U_n < U$ , где  $U_n$  – значение расширенной неопределенности, установленное при реализации настоящего метода в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений в лаборатории.

**Примечание.** При необходимости (в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6, раздел 5.2) для результата измерения  $\bar{X}$  указывается количество параллельных определений и способ установления результата измерений.

## 12 ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 4.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6 и МИ 2881.

Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с 5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.



Таблица 4 - Диапазон измерений, значение предела воспроизводимости при доверительной вероятности  $P=0,95$ 

Диапазон измерений, млн <sup>-1</sup>	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях) R, %
от 1,0 до 5,0 вкл.	56
св. 5,0 до 50 вкл.	39
св. 50 до 200 вкл.	28

### 13 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

#### 13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений;
- контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения (СКО) повторяемости, СКО промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности и правильности.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений и алгоритмы контрольных процедур, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

13.2 Оперативный контроль процедуры измерений проводят на основе контроля промежуточной прецизионности и точности.

13.2.1 Контроль промежуточной прецизионности осуществляют путем сравнения результатов измерений массовой концентрации определяемого компонента в пробе, полученных в условиях промежуточной прецизионности. Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела промежуточной прецизионности  $u_{I(ТОВ)}$ , выраженного в единицах измеряемых содержаний

$$|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \leq 0,01 \cdot u_{I(ТОВ)} \cdot 2,8 \cdot \bar{X}, \quad (11),$$

где  $\bar{X}_1$ ,  $\bar{X}_2$  – результаты полученные в условиях промежуточной прецизионности, млн<sup>-1</sup>;

$\bar{X}$  – среднее арифметическое значение результатов измерений полученных в условиях промежуточной прецизионности,  $\text{млн}^{-1}$ ;

$u_1$  (тоже) – стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, %.

При невыполнении условия (11) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (11) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам и устраняют их.

### 13.2.2 Контроль точности с использованием метода добавок

Отбирают две аликвоты по 10  $\text{см}^3$  водной вытяжки почв после центрифугирования (п.9) и к одной из них делают добавку фторид-иона. Величина добавки должна составлять 50-150 % от содержания фторид-ионов в почве. Пробы анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа исходной рабочей пробы  $\bar{X}$ , и рабочей пробы с добавкой -  $\bar{X}'$ .

Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры  $K_k$  с нормативом контроля  $K$ .

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле:

$$K_k = | \bar{X}' - \bar{X} - C |, \quad (12)$$

где  $\bar{X}'$  – результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого компонента в пробе с известной добавкой,  $\text{млн}^{-1}$ ;

$\bar{X}$  – результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого компонента в рабочей пробе,  $\text{млн}^{-1}$ ;

$C$  – величина добавки,  $\text{млн}^{-1}$ .

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле;

$$K = \sqrt{U_{л,\bar{X}'}^2 + U_{л,\bar{X}}^2}, \quad (13)$$

где  $U_{л,\bar{X}'}$ ,  $U_{л,\bar{X}}$  – значение показателя точности, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации определяемого компонента в рабочей пробе с добавкой и в рабочей пробе соответственно,  $\text{млн}^{-1}$ :

$$U_{л,\bar{X}'} = 0,01 \cdot U_{отн,\bar{X}'} \bar{X}',$$

$$U_{л,\bar{X}} = 0,01 \cdot U_{отн,\bar{X}} \bar{X}.$$

$U_{отн,\bar{X}'}$ ,  $U_{отн,\bar{X}}$  – значения характеристик погрешности результатов анализа установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации определяемого компонента в

рабочей пробе с добавкой и в рабочей пробе соответственно, в относительных процентах.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, при выполнении условия:

$$K_x \leq K, \quad (14)$$

При невыполнении условия (14) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (14) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам и устраняют их.



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДПОЛЬЗОВАНИЯ  
(РОСНДРОТНАДЗОР)  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ЦЕНТРА АДАПТАЦИИ И ОЦЕНКИ  
ТЕХНОЛОГИЧНОГО ПОТЕНЦИАЛА  
(ФЦАО)

## СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерения

№ 022/01.00301-2010/2011

Методика измерения массовой доли водорастворимых форм фтора (фторид-ионов) в пробах водной вытяжки почв методом прямой потенциометрии, предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава почв,

разработанная Физиком «ИПАНИ по Южносибирскому региону», ФБУ «ИПАНИ по СФО», г. Красноярск, 660055, г. Красноярск, ул. Дзержинская, д. 10

и содержащаяся в ЦИЛ, Ф. 16-1.54-2008 «Методика измерения массовой доли водорастворимых форм фтора (фторид-ионов) в пробах водной вытяжки почв методом прямой потенциометрии», 2011, на 10 листах.

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики (метода) измерения и экспериментальных исследований.

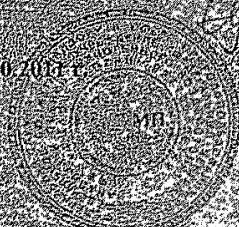
В результате аттестации методики (метода) измерения установлено, что методика (метод) измерения соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 2 листах.

Директор ФБУ «ФЦАО»

С. А. Хахалин

Дата выдачи: 25.10.2011 г.



125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1, тел.: (495) 944-79-44; www.fcad.ru

## ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 022/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой доли водорастворимых форм фтора (фторид-ионов) в пробах водной вытяжки почв методом прямой потенциометрии на 2 листах

1 Показатели точности измерений<sup>1</sup> приведены в таблице 1

Таблица 1 - Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мгл <sup>-1</sup>	Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u$ , %	Расширенная относительная неопределенность <sup>2</sup> , $U$ , при коэффициенте охвата $k=2$ , %
От 1,0 до 5 включ.	20	40
Св. 5 до 50 включ.	15	30
Св. 50 до 200 включ.	11	22

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации фторид-ионов

Таблица 2 - Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации фторид-ионов

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность		
		(от 1,0 – 5) мгл <sup>-1</sup>	(от 5- 50) мгл <sup>-1</sup>	(от 50 -200) мгл <sup>-1</sup>
Приготовление градуировочных растворов, $u_1$ , %	B	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и бидистиллированной воды, $u_2$ , %	B	2,3	1,8	1,8
Подготовка проб к анализу, $u_3$ , %	B	2,3	2,3	2,3
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости <sup>3</sup> , $u_r$ ( $\sigma_r$ ), %	A	10	7	5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, $u_t$ ( $\sigma_{tot}$ ), %	A	17	12	8,5
Стандартное отклонение измерений, полученных в условиях воспроизводимости, $u_R$ ( $\sigma_R$ ), %	A	20	14	10
Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u$ , %		20	15	11
Расширенная относительная неопределенность, $U$ , при коэффициенте охвата $k=2$ , %		40	30	22
Примечания. 1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений. 2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.				

<sup>1</sup> В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п.3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений.

<sup>2</sup> Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности  $P=0,95$ .

<sup>3</sup> Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях промежуточной прецизионности.

## ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

к свидетельству № 022/01.00301-2010/2011 об аттестации  
методики измерений массовой доли водорастворимых форм фтора  
(фторид-ионов) в пробах водной вытяжки нитрат методом прямой потенциометрии  
на 2 листах

3 Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Таблица 3 - Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Наименование операции	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Значение норматива при вероятности $P=0,95, \%$		
		(от 1,0 – 5) млн <sup>-1</sup>	(от 5- 50) млн <sup>-1</sup>	(от 50 -200) млн <sup>-1</sup>
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений относенный к среднему арифметическому	$r$		
		28	20	14
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух измерений, полученных в условиях воспроизводимости, относенный к среднему арифметическому	$R^1$		
		56	39	28

Начальник отдела ФБУ «ФЦАО»  
Эксперт-метролог (Сертификат № RUM 02.33.00389,  
дата выдачи: 24.11.2009 г.)



Т.Н. Попова

<sup>4</sup> Результаты измерений на идентичных образцах исследуемого объекта, полученные двумя лабораториями, будут различаться с превышением предела воспроизводимости ( $R$ ) в среднем не чаще одного раза на 20 случаев при нормальном и правильном использовании методики измерений. Это проверено по экспериментальным данным, полученным в десяти лабораториях, при разработке данной методики.