ФГБУ «ЦЛАТИ по СФО»
Филиал «ЦЛАТИ по Енисейскому региону»
ФГБУ «ЦЛАТИ по СФО» - г. Красноярск

УТВЕРЖДАЮ
Директор филиала
_____ Л.Е. Березова
«___» _____ 2017 г.

Количественный химический анализ почв

Методика измерений
массовой доли водорастворимых форм фторидов в пробах почв
методом прямой потенциометрии

ФР.1.31.2017.27474

(М 3-2017)

Красноярск 2017

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит:

Филиалу «ЦЛАТИ по Енисейскому региону» ФГБУ «ЦЛАТИ по СФО» - г. Красноярск

Настоящее издание методики введено в действие взамен ПНД Ф 16.1.54-2008 (издание 2011 г.) «Методика измерений массовой доли водорастворимых форм фтора (фторид-ионов) в пробах водной вытяжки почв методом прямой потенциометрии» и действует до выхода нового издания.

Методика аттестована Федеральным государственным унитарным предприятием «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»)
Свидетельство об аттестации № 222.0166/RA.RU.311866/2017 от 12.07.2017

ЦЛАТИ по Енисейскому региону г. Красноярск

Разработчик:
Филиал «ЦЛАТИ по Енисейскому региону»
ФГБУ «ЦЛАТИ по СФО» - г. Красноярск
Адрес: 660055, г. Красноярск, ул. Джамбульская, 10
Тел. 8(391) 224 22 83, факс 224 23 97
E-mail: gost.e-ecolog.ru

СОДЕРЖАНИЕ МЕТОДИКИ

		Лист
1	Назначение и область применения	4
2	Требования к показателям точности измерений	4
3	Метод измерений	5
4	Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам и реактивам	5
5	Требования безопасности, охраны окружающей среды	6
6	Требования к квалификации операторов	7
7	Требования к условиям измерений	7
8	Отбор и хранение проб	7
9	Подготовка к выполнению измерений	7
10	Выполнение измерений	13
11	Обработка результатов измерений	13
12	Оформление результатов измерений	14
13	Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в двух лабораториях	15
14	Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории	15
15	Приложение № 1	18

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой доли водорастворимых форм фторидов в пробах почв методом прямой потенциометрии. Диапазон измерений массовой доли фторид-ионов в пробах почв от 1,0 до 190 млн$^{-1}$ (мг/кг).

Определению фторидов мешают катионы, образующие прочные фторидные комплексы (тория, циркония, церия и лантана), гидроксид-ионы, ионы железа (III) и алюминия (III). Мешающее влияние устраняют в ходе анализа введением буферного раствора с pH–5,5.

Данная методика предназначена для применения в санитарно-промышленных, экоаналитических испытательных лабораториях.

2 ТРЕБОВАНИЯ К ПОКАЗАТЕЛЯМ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

2.1 Нормы погрешности измерений

В соответствии с «Перечнем измерений, относящихся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений и выполняемых при осуществлении деятельности в области охраны окружающей среды и обязательных требований к ним, в том числе показателей точности» (утвержденным Приказом Минприроды от 7 декабря 2012 № 425) предельно допустимая погрешность измерений массовой доли органических и неорганических веществ в пробах почв, грунтов, донных отложений, отходов $\delta_{\text{д}} = \pm (5...80)$ %.

2.2 Приписанные характеристики погрешности измерений и ее составляющих

Методика измерений обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Таблица 1 -Диапазон измерений, значения характеристики погрешности и ее составляющих

Диапазон измерений, млн$^{-1}$	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_{\text{пв}}$ %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_{\text{во}}$ %	Показатель точности (границы в которых находится относительная погрешность при вероятности P=0,95), ±δ, %
от 1,0 до 5,0 вкл.	10	20	40
св. 5,0 до 50,0 вкл.	7	14	30
св. 50,0 до 190 вкл.	5	10	22

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- проверке квалификации лабораторий;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики измерений в конкретной лаборатории.

3 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

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

4 ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, СТАНДАРТНЫМ ОБРАЗЦАМ И РЕАКТИВАМ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений (СИ), вспомогательные устройства, стандартные образцы и реактивы:

4.1 Средства измерений

Иономер, функционирующий в режиме измерения концентраций ионов (типа иономер-кондуктометр АНИОН 4151) или лабораторный pH-метр-милливольтметр любого типа, номер в Государственном реестре СИ, допущенных к применению в РФ (далее Государственный реестр) № 20802-06:

- диапазон измерения преобразователя в режиме измерения активности от минус 2 ед.pX. до 14 ед.pX., предел допускаемого значения абсолютной погрешности ± 0,02 ед.pX;
- диапазон измерения ЭДС электродных систем (окислительно-восстановительный потенциал Eh) ± 2000 мВ, погрешность измерения ±2 мВ.

Электрод ионоселективный «ЭЛИС-131F» по ТУ 4215-015- 35918409-2002 или другого типа с аналогичными характеристиками, номер в Государственном реестре СИ № 23273-02.

Электрод вспомогательный лабораторный хлорсеребряный ЭВЛ -1М1, ЭВЛ-1М3 по ТУ 25-05.2181-77, номер в Государственном реестре СИ № 2189-09.

Весы лабораторные специального класса точности утвержденного типа, ГОСТ Р 53228-2008, с наибольшим пределом взвешивания 210 г.

Колбы мерные: 2-100-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770-74.

Пипетки градуированные 1-2-2-2, 1-2-2-5, 1-2-2-10 по ГОСТ 29227-91.

Пипетки с одной меткой 1-2-2, 1-2-10, 1-2-20 по ГОСТ 29169-91.

Цилиндр мерный 2-25-2, 2-250-2 по ГОСТ 1770 – 74.

Сита почвенные с размером ячеек 1 мм по ГОСТ 6613-86.

Дозаторы пипеточные типа ДПАОП по ТУ 9452-003-33189998-2002, номер в Государственном реестре СИ № 24107.

Влагомер весовой МХ-50, фирма «A&D Co.LTD», Япония, номер в Государственном реестре СИ № 40496-09.

Термометр жидкостной стеклянный утвержденного типа, ГОСТ 28498, диапазон измерений от 0 °С до 100 °С.

4.2 Вспомогательные устройства

Сушильный шкаф электрический с регулятором температуры с погрешностью не более ±2 ^{0}С.

Печь муфельная лабораторная типа СНОЛ по ТУ 16-531.651-76.

Мешалка магнитная ММ-5 по ТУ 25-11-834-73.

Мельница-ступка Pulverette 2 или истиратель почв ЛДИ-60.

Встряхиватель проб или перемешивающее устройство.

Аквадистиллятор АДЭ-5 по ТУ 9452-002-22213860-00.

Чашки фарфоровые вместимостью 50 $см^3$, 100 $см^3$ по ГОСТ 9147-80.

Стаканы полиэтиленовые или полипропиленовые вместимостью 100 $см^3$, 250 $см^3$ по ТУ 229-018-23050963-99.

Банки полиэтиленовые с закручивающимися крышками, для хранения проб и реактивов вместимостью 500 $см^3$, 1000 $см^3$.

Полиэтиленовые пакеты для хранения проб.

Ступка и пестик фарфоровые по ГОСТ 9147-80 или агатовые по ТУ 25.07-1100-75.

Эксикатор по ГОСТ 25336-82.

Холодильник.

Бумага фильтровальная.

4.3 Реактивы и государственные стандартные образцы

- Натрий хлористый, ч.д.а. по ГОСТ 4233-77
- Натрий уксуснокислый трехводный, х.ч. по ГОСТ 199-78
- Натрий лимоннокислый трехзамещенный 5,5-водный, ч.д.а. по ГОСТ 22280-76
- Кислота уксусная (ледяная), х.ч. по ГОСТ 61-75
- Калий хлористый, ч.д.а. по ГОСТ 4234-77
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
- Государственный стандартный образец состава раствора фторид-ионов, ГСО 8125 с массовой концентрацией 1 $мг/см^3$, относительная погрешность аттестованного значения (±1) %.

Примечания:

1. Допускают использование других средств измерений утвержденных типов и вспомогательных устройств, с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.
2. Допускают использование реактивов аналогичной или более высокой квалификации, изготовленных по другой нормативной документации, в том числе импортных.
3. Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений соблюдают следующие требования безопасности:

5.1 Требования безопасности при работе с вредными веществами по ГОСТ 12.1.007-76.

5.2 Требования безопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

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

5.4 Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией. Допустимые содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должны превышать ПДК, установленные в ГН 2.2.5.1313-03.

5.5 Исполнители должны быть обучены правилам безопасности труда согласно ГОСТ 12.0.004-2015.

5.6 Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности согласно инструкциям, прилагаемым к приборам и используемым при отборе проб и выполнении измерений.

5.7 Утилизацию растворов и проб после выполнения измерений проводят в соответствии с нормативными документами по утилизации растворов и проб, разработанными в организации.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений допускают специалистов с высшим или средним специальным химическим образованием, имеющих опыт работы в химической лаборатории. Специалисты должны пройти соответствующий инструктаж, освоить метод в процессе стажировки и получить удовлетворительные результаты при выполнении процедур оперативного контроля погрешности.

Отбор и подготовку проб может осуществлять специалист, владеющий техникой проведения работ в области аналитической химии и техникой отбора проб.

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

– температура окружающего воздуха (20±5) ^{0}C;
– относительная влажность не более 80% при температуре (20 ± 5)$^\circ$C
– атмосферное давление (84–106) кПа (630–800 мм.рт.ст.);
– частота переменного тока (50±1) Гц;
– напряжение в сети (220±22) В.

8 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 (полиэтиленовые пакеты), хранят в холодильнике не более 10 суток.

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

9.1 Приготовление растворов

9.1.1 Приготовление насыщенного раствора хлористого калия для заполнения вспомогательного электрода

Навеску 63 г хлористого калия переносят в стакан и растворяют в 200 см^3 дистиллированной воды (температура воды 50-60 °С), затем раствор охлаждают до температуры (20±5) °С. Срок хранения не более 6 месяцев.

9.1.2 Приготовление буферного раствора БРОИС pH=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 ($Na_3C_6H_5O_7$*5,5 H_2O) и 102,00 г натрия уксуснокислого ($NaC_2H_3O_2$*3 H_2O) количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды,

затем добавляют 15,0 см^3 ледяной уксусной кислоты. Раствор перемешивают и доводят дистиллированной водой до метки. Значение pH=(5,5±0,1) проверяют потенциометрически. Срок хранения не более 1 месяца.

9.2 Приготовление градуировочных растворов из ГСО состава раствора фторид-ионов

9.2.1 Приготовление раствора № 1 фторид-ионов с концентрацией 190,0 мг/дм^3 (0,01 Н)

Для приготовления используют флакон ГСО состава фторид-ионов. В мерную колбу на 100 см^3 вносят 19 см^3 содержимого раствора флакона ГСО с концентрацией 1,00 мг/см^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Хранят раствор в холодильнике, в полиэтиленовой герметичной посуде не более 3-х месяцев.

9.2.2 Приготовление раствора № 2 фторид-ионов с концентрацией 38,00 мг/дм^3 (0,002 Н)

В мерную колбу на 100 см^3 вносят 20 см^3 раствора № 1 с концентрацией 190,0 мг/дм^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор используют свежеприготовленный.

9.2.3 Приготовление раствора № 3 фторид-ионов с концентрацией 30,00 мг/дм^3 (0,0016 Н)

В мерную колбу на 100 см^3 вносят 16 см^3 раствора № 1 с концентрацией 190,0 мг/дм^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор используют свежеприготовленный.

9.2.4 Приготовление раствора № 4 фторид-ионов с концентрацией 23,00 мг/дм^3 (0,0012 Н)

В мерную колбу на 100 см^3 вносят 12 см^3 раствора № 1 с концентрацией 190,0 мг/дм^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор используют свежеприготовленный.

9.2.5 Приготовление раствора № 5 фторид-ионов с концентрацией 19,0 мг/дм^3 (0,001 Н)

В мерную колбу на 100 см^3 вносят 10 см^3 раствора № 1 с концентрацией 190,0 мг/дм^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор используют свежеприготовленный.

9.2.6 Приготовление раствора № 6 фторид-ионов с концентрацией 1,90 мг/дм^3 (0,0001 Н)

В мерную колбу на 100 см^3 вносят 10 см^3 раствора № 5 с концентрацией 19,0 мг/дм^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор используют свежеприготовленный.

9.2.7 Приготовление раствора № 7 фторид-ионов с концентрацией 1,14 мг/дм^3 (0,00006 Н)

В мерную колбу на 100 см^3 вносят 6,0 см^3 раствора № 5 с концентрацией 19,0 мг/дм^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор используют свежеприготовленный.

9.2.8 Приготовление раствора № 8 фторид-ионов с концентрацией 0,380 мг/дм^3 (0,00002 Н)

В мерную колбу на 100 см^3 вносят 2,0 см^3 раствора № 5 с концентрацией 19,0 мг/дм^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор используют свежеприготовленный.

9.2.9 Приготовление раствора № 9 фторид-ионов с концентрацией 0,190 мг/дм^3 (0,00001 Н)

В мерную колбу на 100 см^3 вносят 10 см^3 раствора № 6 с концентрацией 1,90 мг/дм^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор используют свежеприготовленный.

9.3 Подготовка фторид-селективного электрода

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

9.3.2 Снять защитный колпачок с мембраны и выдержать электрод в растворе NaF с концентрацией 10^{-4} моль/дм^3 в течении 20-30 минут.

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

9.3.4 Между измерениями электрод выдерживают в растворе NaF с концентрацией 10^{-4} моль/дм^3 . 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.

9.4 Подготовка вспомогательного электрода ЭВЛ-1М31

9.4.1 Перед эксплуатацией вспомогательного электрода ЭВЛ-1М31 удаляют пробку из корпуса электрода, промывают электрод дистиллированной водой и заливают насыщенным при 20 °С раствором хлористого калия.

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

9.5 Проверка крутизны характеристики фторидного электрода

Для проверки крутизны характеристики фторидного электрода измеряют потенциал электрода в паре градуировочных растворов, массовая концентрация фторидов в которых меняется на порядок: (0,19 - 1,90), (1,90-19,00), (19,00-38,00) мг/дм^3 при температуре (20±5) °С.

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 градуировочных растворов с массовой концентрацией фторидов (0,19-1,90; 1,90-19,00; 19,00-38,00) при условиях измерения, приведенных в п. 9.6. 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 Sp, мВ/pF

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

где: 54,197 – крутизна фторидной характеристики при 0 °С, мВ/pF;

0,1984 – температурный коэффициент крутизны фторидной характеристики;

t – температура раствора, °С.

Полученное значение S не должно отличаться от расчетного значения Sp на величину, большую, чем 4 мВ/pF. В противном случае электрод промывают заново.

9.6 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». Автоматический компенсатор подключают к гнезду «термокомпенсатор». Прибор включают в сеть и прогревают в течение времени, предусмотренного инструкцией по эксплуатации.

9.7 Установление градуировочной характеристики

Для установления градуировочной характеристики в полиэтиленовые стаканчики наливают по 25 $см^3$ растворов фторид-ионов, подготовленных по п. 9.2, добавляют по 25 $см^3$ 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 °С. Измерения проводят последовательно в каждом растворе. Для каждого раствора измерения проводят 3 раза. Показания прибора записывают после установления постоянного значения потенциала.

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

По результатам измерений строят градуировочный график зависимости разности потенциала электрода (мВ) от значений pF. Для этого по оси абсцисс откладывают значение pF градуировочных растворов, а по оси ординат соответствующие им средние из трех измерений значения потенциалов (мВ).

Массовую концентрацию фторид-ионов для значений pF в диапазоне от 2,7 до 5,00 находят по таблице, приведенной в приложении № 1.

При построении градуировочного графика зависимости разности потенциала электрода (мВ) от значений массовой концентрации фторид-ионов используют полулогарифмическую бумагу.

При использовании полулогарифмической бумаги строится два градуировочных графика – первый градуировочный график в диапазоне от 0,19 мг/дм^3 до 19 мг/дм^3; второй градуировочный график в диапазоне от 19 мг/дм^3 до 38 мг/дм^3.

Оценивание коэффициентов градуировочной зависимости проводят методом наименьших квадратов.

Таблица 2 - Значения массовой и молярной концентрации фторид-ионов и соответствующие значения pF в градуировочных растворах

Массовая концентрация фторид-ионов, мг/дм^3	Молярная концентрация фторид-ионов, моль/дм^3	Значение обратного логарифма активности (концентрации) фторид-ионов, pF
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	$1 \cdot 10^{-4}$	4,0
19,0	$1 \cdot 10^{-3}$	3,0
23,0	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,9
30,0	$1,6 \cdot 10^{-3}$	2,8
38,0	$2 \cdot 10^{-3}$	2,7

Градуировочная характеристика должна быть линейной в каждом поддиапазоне. Проверка линейности проводится по действующим нормативным документам на градуировочные характеристики.

При применении иономеров, позволяющих вносить параметры градуировочных растворов в память прибора, руководствуются процедурой градуировки, описанной в руководстве по эксплуатации (паспорте) к иономеру.

9.8 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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. 9.2.1, 9.2.2).

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

$$|\overline{X} - C| \leq K_{гр} \quad (3)$$

где $\overline{X}$ - результат контрольного измерения массовой концентрации фторид-ионов в образце для градуировки, мг/дм^3;

С – аттестованное значение массовой концентрации фторидов в образце для градуировки, мг/дм^3;

$K_{гр}$ – значение погрешности построения градуировочной характеристики, соответствующее массе фторидов в образце для градуировки и установленное при реализации методики в лаборатории (может быть оценено, например, в соответствии с ГОСТ 12.1.016-97, приложение 3).

Если условия стабильности градуировочной характеристики не выполняются только для одного градуировочного образца, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубый промах.

Если условия стабильности не выполняются для двух или более образцов или при повторном измерении градуировочного образца, то градуировочную характеристику признают нестабильной. В этом случае, 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.

9.9 Определение влажности пробы

9.9.1 Определение влажности пробы гравиметрическим методом

9.9.1.1 Подготовка чашек для взвешивания

Фарфоровую чашку для взвешивания высушивают в сушильном шкафу при температуре (105±5) °С в течение двух часов. Далее чашку переносят в эксикатор, нижняя часть которого заполнена хлористым кальцием, для охлаждения в течение тридцати минут, после чего нумеруют, взвешивают, результат взвешивания записывают с точностью до второго десятичного знака. Затем чашку снова ставят на тридцать минут в сушильный шкаф, Охлаждение и взвешивание повторяют. Чашку считают доведенной до постоянной массы, если разница двух последующих взвешиваний не превышает 0,02 г.

9.9.1.2 Определение влажности пробы

Для пересчета массы навески на абсолютно сухую пробу определяют содержание гигроскопической влаги. Для этого берут 3 навески пробы по 1 г, помещают в предварительно подготовленные фарфоровые чашки и высушивают при температуре (105±5^{0}С в сушильном шкафу до постоянной массы.

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

где g – содержание гигроскопической влаги, %;

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

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

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

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

Определяют коэффициент пересчета на абсолютно-сухую пробу:

$$K = \frac{100 - g_{ср}}{100}, \text{ где} \qquad (6)$$

где $g_{ср.}$ – содержание гигроскопической влаги, %.

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

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

где m – масса пробы, взятая для анализа, г;

К – коэффициент пересчета (формула 6).

9.9.2 Определение влажности пробы инструментальным методом

Определение влажности пробы инструментальным методом проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации влагомера весового-МХ-50 или другого типа с аналогичными характеристиками.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 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 подготовленной пробы помещают в полиэтиленовый стакан, приливают 50 $см^3$ дистиллированной воды.

10.2 Содержимое стаканчика встряхивают в течение 15 мин и оставляют стоять на ночь. Затем перемешивают содержимое стаканчика круговым движением, отбирают 25 $см^3$ аликвоты в полиэтиленовый стакан, добавляют 25 $см^3$ 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 отличатся от температуры градуировочных растворов более чем на (±1) °С.

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую долю фторид – ионов в почве (X, $млн^{-1}$, мг/кг) в пересчете на массу навески абсолютно-сухой почвы вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C * V}{m * K} \qquad (8)$$

где С – содержание фторидов, найденное по графику, $мг/дм^3$;

V – объем раствора пробы по п.10.1, $см^3$;

m – масса воздушно-сухой навески пробы, взятая для анализа, г;

К – коэффициент пересчета массы навески воздушно-сухой пробы в абсолютно-сухую, определенный по п. 9.9;

Для двух параллельных определений получают два значения массовой доли фторид – ионов X_1 и X_2 и рассчитывают среднее арифметическое:

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2} \qquad (9)$$

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

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 \cdot r_o \cdot \overline{X} \qquad (10)$$

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 ($CR_{0,95}$), выраженного в единицах измеряемых содержаний для их среднего значения, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов четырех параллельных определений. Значения критического диапазона для четырех результатов параллельных определений в относительных единицах, %, 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, млн$^{-1}$ (мг/кг)	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r_o, %	Критический диапазон (относительное значение допускаемого расхождения четырех результатов параллельных определений), $CR_{o\,0,95}$, %
от 1,0 до 5,0 вкл.	28	36
св. 5,0 до 50,0 вкл.	20	25
св. 50,0 до 190 вкл.	14	18

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

Результат измерений массовой концентрации определяемого компонента $\overline{X}$ млн$^{-1}$ (мг/кг), представляют в виде (при подтвержденном в лаборатории соответствии аналитической процедуры требованиям настоящего документа):

$$\overline{X} \pm \Delta,\ P=0,95,$$

где $\overline{X}$ – результат измерений, полученный в соответствии с процедурами разделов 10, 11;

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot \overline{X}$. Значение δ приведено в таблице 1.

Численные значения результата анализа должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение показателя точности. Значения показателя точности должны содержать не более двух значащих цифр.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $\overline{X} \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где,

$\overline{X}$ – результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа.

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

13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ В ДВУХ ЛАБОРАТОРИЯХ

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости, выраженного в единицах измеряемых содержаний для их среднего значения. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значения предела воспроизводимости в относительных единицах, %, 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 п. 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$^{-1}$ (мг/кг)	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 50,0 вкл.	39
св. 50,0 до 190 вкл.	28

14 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

14. 1 Общие положения

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

- оперативный контроль процедуры измерений;
- контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения (СКО) повторяемости, СКО 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.

14.2 Оперативный контроль процедуры измерений проводят на основе контроля внутрилабораторной прецизионности и погрешности.

14.2.1 Контроль внутрилабораторной прецизионности осуществляют путем сравнения результатов измерений массовой доли определяемого компонента в пробе, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности. Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела внутрилабораторной прецизионности , выраженного в единицах измеряемых содержаний:

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 \cdot R_{л_0} \cdot \overline{X} \quad (11)$$

где $\overline{X}_1$, $\overline{X}_2$ – результаты, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, млн$^{-1}$ (мг/кг);

$\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов измерений, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности, млн$^{-1}$ (мг/кг);

Rл о – значение предела внутрилабораторной прецизионности в относительных единицах, %, установленное при реализации методики в лаборатории и соответствующее $\overline{\overline{X}}$.

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

14.2.2 Контроль погрешности с использованием метода добавок

Пробу почв готовят в соответствии с п.10, отбирают две аликвоты по 25 см^3 и к одной из них делают добавку, приготовленную из ГСО состава раствора фторид-ионов (п.9.2).

Величина добавки должна соответствовать п. 5.7 РМГ 76 . Пробы анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа исходной рабочей пробы $\overline{X}$, и рабочей пробы с добавкой - $\overline{X}'$.

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \overline{X}' - \overline{X} - C, \qquad (12)$$

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

$\overline{X}$ – результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого компонента в рабочей пробе млн$^{-1}$ (мг/кг);

C – величина добавки, млн$^{-1}$(мг/кг).

Норматив контроля К рассчитывают по формуле;

$$K = \sqrt{\left(\Delta_{л\overline{X}'}\right)^2 + \left(\Delta_{л\overline{X}}\right)^2}, \qquad (13)$$

где $\Delta_{л\overline{X}'}$, $\Delta_{л\overline{X}}$, - значения показателя точности, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации определяемого компонента в рабочей пробе с добавкой и в рабочей пробе соответственно, млн$^{-1}$(мг/кг):

$$\Delta_{л\overline{X}'} = 0{,}01 \cdot \delta_{л\overline{X}'} \cdot \overline{X}',$$

$$\Delta_{л\overline{X}} = 0{,}01 \cdot \delta_{л\overline{X}} \cdot \overline{X}'.$$

$\delta_{л\overline{X}'}$, $\delta_{л\overline{X}}$ - 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 единицах, %.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, при выполнении условия:

$$|K_к| \le K. \qquad (14)$$

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

ПРИЛОЖЕНИЕ № 1

Таблица пересчета pF в мг/дм^3 фторид-ионов

Значение обратного логарифма активности (ковцентрации) фторид-ионов, pF	Массовая концентрация фторид-ионов, мг/дм^3	Значение обратного логарифма активности (концентрации) фторид-ионов, pF	Массовая концентрация фторид-ионов, мг/дм^3	Значение обратного логарифма активности (концентрации) фторид-ионов, pF	Массовая концентрация фторид-ионов, мг/дм^3	Значение обратного логарифма активности (концентрации) фторид-ионов, pF	Массовая концентрация фторид-ионов, мг/дм^3
5,00	0,19	4,42	0,72	3,84	2,76	3,26	10,45
4,98	0,20	4,40	0,76	3,82	2,87	3,24	10,93
4,96	0,21	4,38	0,79	3,80	2,90	3,22	11,46
4,94	0,22	4,36	0,83	3,78	3,15	3,20	11,99
4,92	0,23	4,34	0,87	3,76	3,31	3,18	12,56
4,90	0,24	4,32	0,92	3,74	3,46	3,16	13,15
4,88	0,25	4,30	0,95	3,72	3,63	3,14	13,78
4,86	0,26	4,28	1,00	3,70	3,80	3,12	14,42
4,84	0,27	4,26	1,05	3,68	3,97	3,10	15,09
4,82	0,28	4,24	1,09	3,66	4,16	3,08	15,81
4,80	0,29	4,22	1,15	3,64	4,35	3,06	16,55
4,78	0,32	4,20	1,20	3,62	4,56	3,04	17,33
4,76	0,33	4,18	1,26	3,60	4,77	3,02	18,15
4,74	0,35	4,16	1,31	3,58	4,99	3,00	19,00
4,72	0,36	4,14	1,38	3,56	5,23	2,98	19,90
4,70	0,38	4,12	1,44	3,54	5,47	2,96	20,83
4,68	0,40	4,10	1,51	3,52	5,74	2,94	21,81
4,66	0,42	4,08	1,58	3,50	6,00	2,92	22,84
4,64	0,44	4,06	1,65	3,48	6,29	2,90	23,92
4,62	0,46	4,04	1,73	3,46	6,59	2,88	25,05
4,60	0,48	4,02	1,81	3,44	6,89	2,86	26,23
4,58	0,50	4,00	1,90	3,42	7,22	2,84	27,46
4,56	0,52	3,98	2,00	3,40	7,56	2,82	28,76
4,54	0,55	3,96	2,09	3,38	7,92	2,80	30,11
4,52	0,57	3,94	2,19	3,36	8,30	2,78	31,53
4,50	0,60	3,92	2,28	3,34	8,68	2,76	33,02
4,48	0,63	3,90	2,39	3,32	9,10	2,74	34,57
4,46	0,66	3,88	2,50	3,30	9,52	2,72	36,20
4,44	0,69	3,86	2,62	3,28	9,98	2,70	37,91

ПРИЛОЖЕНИЕ
к свидетельству № 222.0166/RA.RU.311866/2017
об аттестации методики измерений массовой доли водорастворимых форм фторидов = в пробах почв методом прямой потенциометрии

1. Диапазон измерений, значения характеристики погрешности и ее составляющих

Диапазон измерений, млн$^{-1}$	Относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости, $\sigma_{r,o}$, %	Относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости, $\sigma_{R,o}$, %	Границы относительной погрешности при вероятности P=0.95, ±δ, %
от 1,0 до 5,0 вкл.	10	20	40
св. 5,0 до 50,0 вкл.	7	14	30
св. 50,0 до 190 вкл.	5	10	22

Ведущий научный сотрудник ФГУП «УНИИМ», эксперт-метролог
(сертификат № RUM 02.51.335.00771-2) О.Б.Пономарева
12.07.2017

002742

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
(Росстандарт)
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»)
Государственный научный метрологический институт

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 222.0166/RA.RU.311866/2017

Методика измерений массовой доли водорастворимых форм фторидов в пробах почв
наименование методики, включая указание измеряемой величины, шкалы величины (шкалы измерений),
методом прямой потенциометрии,
объекта, диапазона и реализуемый способ измерений и, при необходимости, наименование дополнительных параметров
разработанная Филиалом "ЦЛАТИ по Енисейскому региону" ФГБУ "ЦЛАТИ по СФО" -
наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику
г. Красноярск (660055, г. Красноярск, ул. Джамбульская, 10)

содержащаяся в М 3-2017 "Количественный химический анализ почв. Методика
обозначение и наименование документа, содержащего методику, год утверждения, число страниц
измерений массовой доли водорастворимых форм фторидов в пробах почв методом
прямой потенциометрии, год утверждения - 2017, 17 с.

Аттестация проведена на основе экспериментальных исследований.
теоретических и (или) экспериментальных исследований

Методика измерений аттестована в соответствии с Приказом Минпромторга от 15.12.2015 г. № 4091

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений соответствует метрологическим требованиям, приведенным в Федеральном законе от 26.06.2008 г. № 102-ФЗ "Об обеспечении единства измерений"

Приказе Минпромторга России от 15.12.2015 N 4091, Приказе Минприроды от 7 декабря
другие нормативные правовые акты Российской Федерации, нормативные документы (при наличии)
2012 № 425, ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 л., являющемся неотъемлемой частью настоящего свидетельства.

Директор С.В. Медведевских

Зав. лабораторией О.В.Канаева

Дата выдачи 11.07.2017

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
Тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39, E-mail: [illegible]@uniim.ru

gost.e-ecolog.ru