ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҰЛТТЫҚ СТАНДАРТЫ

СУ САПАСЫ

Фторидтерді анықтау әдісі

КАЧЕСТВО ВОДЫ

Метод определения фторидов

ҚР СТ 2727-2015

Ресми басылым

Қазақстан Республикасы Инвестициялар және даму министрлігі
Техникалық реттеу және метрология комитеті
(Мемстандарт)

Астана

gost.e-ecolog.ru

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҰЛТТЫҚ СТАНДАРТЫ

СУ САПАСЫ

Фторидтерді анықтау әдісі

ҚР СТ 2727-2015

Ресми басылым

Қазақстан Республикасы Инвестициялар және даму министрлігі
Техникалық реттеу және метрология комитеті
(Мемстандарт)

Астана

Алғысөз

1 «Қазақстан метрология институты» республикалық мемлекеттік кәсіпорны **ӘЗІРЛЕП ЕНГІЗДІ**

2 Қазақстан Республикасы Инвестициялар және даму министрлігі Техникалық реттеу және метрология комитеті төрағасының 2015 жылғы 30 қарашадағы №253-од бұйрығымен **БЕКІТІЛІП ҚОЛДАНЫСҚА ЕНГІЗІЛДІ**

3 Осы стандарт ISO 5725-6:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 6. use in practice of accuracy values («Өлшеу әдістері мен нәтижелерінің дәлдігі (дұрыстығы мен прецизиондығы). 6-бөлім. Дәлдік мәндерін тәжірибеде пайдалану») халықаралық құжаттарының талаптарын ескере отырып әзірленген.

Осы стандартта «Техникалық реттеу туралы» Қазақстан Республикасының 2004 жылғы 9 қарашадағы № 603-II Заңының, «Қазақстан Республикасының тілдері туралы» Қазақстан Республикасының 1997 жылғы 11 шілдедегі № 151-I Заңының, «Өлшем бірлігін қамтамасыз ету туралы» Қазақстан Республикасының 2000 жылғы 7 маусымдағы № 53-II Заңының талаптары іске асырылған.

4 БІРІНШІ ТЕКСЕРУ МЕРЗІМІ **2022 жыл**
ТЕКСЕРУ КЕЗЕҢДІЛІГІ **5 жыл**

5 АЛҒАШ РЕТ ЕНГІЗІЛДІ

Осы стандартқа енгізілген өзгерістер туралы ақпарат жыл сайын басылып шығарылатын «Стандарттау жөніндегі нормативтік құжаттар» ақпараттық нұсқаулығында, ал өзгерістер мен түзетулер мәтіні - ай сайын басылып шығарылатын «Ұлттық стандарттар» ақпараттық нұсқаулығында жарияланады. Осы стандарт қайта қаралған (ауыстырылған) немесе күші жойылған жағдайда тиісті ақпарат ай сайын жарияланатын «Ұлттық стандарттар» ақпараттық нұсқаулығында жарияланатын болады.

Осы стандарт Қазақстан Республикасы Инвестициялар және даму министрлігі Техникалық реттеу және метрология комитетінің рұқсатынсыз ресми басылым ретінде толықтай немесе бөлшектеліп басылып шығарыла, көбейтіле және таратыла алмайды

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҰЛТТЫҚ СТАНДАРТЫ

СУ САПАСЫ

Фторидтерді анықтау әдісі

Енгізілген күні 2017-01-01

1 Қолданылу саласы

Осы стандарт су және атмосфералық жауын-шашынның барлық типіне (жаңбыр, бұршақ және қар) олардың сапасын бақылау кезінде, сондай-ақ экологиялық және санитарлық-гигиеналық бақылау мақсатында таралады 1], [2].

Стандарт жаппай концентрация ауқымы сәйкесінше 0,02-ден 2.00 мг/дм^3 -ге дейін және 0,02-ден 1000 мг/дм^3-ге дейін болатын фторидтерді анықтаудың фотометрлік және потенциометрлік әдістерін белгілейді.

Стандарт фотометрлік әдісті іске асыру кезінде боялған суға және жалпы минералдануы 5000 мг/дм^3 асатын суға қолданылмайды.

2 Нормативтік сілтемелер

Осы стандартты қолдану үшін келесі анықтамалық нормативтік құжаттар қажет:

ҚР СТ 2.1-2009 Қазақстан Республикасының Мемлекеттік өлшем бірлігін қамтамасыз ету жүйесі. Терминдер мен анықтамалар.

ҚР СТ 2.10-2009 Қазақстан Республикасының Мемлекеттік өлшем бірлігін қамтамасыз ету жүйесі. Аттестатталған қоспалар. Әзірлеу, аттестаттау және қолдану тәртібі.

ҚР СТ 2.18-2009 Қазақстан Республикасының Мемлекеттік өлшем бірлігін қамтамасыз ету жүйесі. Жобалау әдістері. Әзірлеу, метрологиялық аттестаттау, тіркеу және қолдану тәртібі.

ҚР СТ 1174-2003 Объектілерді қорғауға арналған өрт транспорты. Негізгі түрлері, орналасқан жері және қызмет көрсету ».

ҚР СТ ИСО 5667-10-2013 Судың сапасы. Сынама іріктеу. 10-бөлім. Сарқынды судың үлгісін іріктеу жөніндегі нұсқау.

ҚР СТ ГОСТ Р 51592-2003 Су. Үлгіні іріктеу жөніндегі жалпы талаптар.

ГОСТ ИСО 5725-6-2003 Өлшеу нәтижелері мен әдістердің дәлдігі (дұрыстық және нақтылығы). 6- бөлім: Дәлдік мәндерін тәжірибеде пайдалану.

ГОСТ 8.010-2013 Мемлекеттік өлшем бірлігін қамтамасыз ету жүйесі. Өлшеу әдістері. Негізгі ережелер.

ГОСТ 8.315-97 Мемлекеттік өлшем бірлігін қамтамасыз ету жүйесі. Заттар мен материалдардың қасиеті мен құрамының стандарттық үлгілері. Негізгі ережелер.

ГОСТ 12.1.004-91 Еңбек қауіпсіздігі стандарттарының жүйесі. Өрт қауіпсіздігі. Жалпы талаптар.

ГОСТ 12.1.005-88 Еңбек қауіпсіздігі стандарттарының жүйесі. Жұмыс аймағына қойылатын жалпы санитарлы-гигиеналық талаптар.

ГОСТ 12.1.007-76 Еңбек қауіпсіздігі стандарттарының жүйесі. Зиянды заттар. Жалпы қауіпсіздік талаптары және оларды жіктеу.

ГОСТ 12.1.019-79 Еңбек қауіпсіздігі стандарттарының жүйесі. Электр қауіпсіздігі. Жалпы талаптар және қорғау түрлерінің номенклатурасы.

ГОСТ 17.1.1.01-77 Табиғатты қорғау. Гидросфера. Суды пайдалану және қорғау. Негізгі терминдер мен анықтамалар.

ГОСТ 17.1.5.05-85 Табиғатты қорғау. Гидросфера. Жер үсті және теңіз сулары, мұз және атмосфералық жауын үлгілерін іріктеудегі қойылатын жалпы талаптар.

ГОСТ 61-75 Реактивтер. Сірке қышқылы. Техникалық сипаттамалары.

ГОСТ 199-78 Реактивтер. Натрий ацетаты 3-сулы. Техникалық сипаттамалары.

ГОСТ 1770-74 Өлшенген зертханалық шыны ыдыс. Цилиндр, үйірмелер, құтылар, пробиркалар. Техникалық сипаттамалары.

ГОСТ 3118-77 Реактивтер.Тұз қышқылы. Техникалық сипаттамалары.

ГОСТ 4204-77 Реактивтер. Күкірт қышқылы. Техникалық сипаттамалары.

ГОСТ 4463-76 Реактивтер. Натрий фториді. Техникалық сипаттамалары.

ГОСТ 6709-72 Тазартылған су. Техникалық сипаттамалары.

ГОСТ 12026 -76 Зертханалық сүзгі қағаз. Техникалық сипаттамалары.

ГОСТ 16287-77 ГСП сутегі иондар қызметін анықтау үшін шыны өнеркәсіптік электродтар. Техникалық сипаттамалары.

ГОСТ 17792-72 Күміс хлоридінің 2-санатты қанықкан салыстырмалы электроды.

ГОСТ 22280-76 Реактивтер. Натрий цитраты 5,5-сулы. Техникалық сипаттамалары.

ГОСТ 24104-2001 Зертханалық таразылар. Жалпы сипаттамасы

ГОСТ 25336-82 Шыныдан жасалған зертханалық ыдыс пен жабдықтар. Түрлері, негізгі параметрлері мен өлшемдері.

ГОСТ 27384-2002 Су. Құрамы мен қасиеттерін өлшеу қателігінің нормалары.

ГОСТ 29169-91 Зертханалық шыны ыдыс. Бір белгісі бар тамшуырлар.

ГОСТ 29227-91 Зертханалық шыны ыдыс. Градуирленген тамшуырлар. 1-бөлім. Жалпы талаптар.

РМГ 61-2013 Мемлекеттік өлшем бірлігін қамтамасыз ету жүйесі. Сандық химиялық талдау әдісінің дәлдік, нақтылық, шыншылдық көрсеткіштері. Бағалау әдістері.

РМГ 76-2004 Мемлекеттік өлшем бірлігін қамтамасыз ету жүйесі. Сандық химиялық талдау нәтижелерінің сапасын ішкі бақылау.

Ескертпе - Осы стандартты пайдаланған кезде сілтеме стандарттар ағымдағы жылдағы жай-күйі бойынша жыл сайын басылып шығарылатын «Стандарттау жөніндегі нормативтік құжаттар» ақпараттық сілтемесібойынша және ағымдағы жылда жарияланған тиісті ай сайын басылып шығарылатын ақпараттықсілтемелер бойынша тексерген дұрыс. Егер сілтеме құжат ауыстырылса (өзгертілсе), онда осыстандартты пайдаланған кезде ауыстырылған (өзгертілген)стандартты басшылыққа алу керек. Егер сілтеме құжат ауыстырусыз жойылса, онда оған сілтеме берілген ереже осы сілтемені қозғамайтын бөлікте қолданылады.

3 Терминдер мен анықтамалар

Осы стандартта ҚР СТ 2.1, ҚР СТ 2.18, ГОСТ 8.010, ГОСТ ИСО 5725-6-2003, ГОСТ 17.1.1.01, МСБҰ 61 сәйкес терминдер мен анықтамалар қолданылады.

4 Өлшеу әдістері

4.1 Фтор иондарды анықтаудың фотометриялық әдісі цирконий тұзының (IV) қышқыл ортада қызыл түске боялған кешенді қосылыстарды тудыруына негізделген. Цирконий фтор-иондардың қатысуымен түссіз күрделі иондарға ZrF^{-}_{6} байланысады, соған орай ерітіндінің түсі әлсірейді. Оптикалық тығыздықтың төмендеуі фтор-иондарының құрамына тура пропорционал болып табылады.

Фторидтерді анықтауда сульфат құрамының 200 мг/дм^3 астам, хлоридтың - 2000 мг/дм^3 астам, фосфат пен марганецтың 1 мг/дм^3 -ден астам, алюминийдің - 0,5 мг/дм^3 астам және темірдің (III) - 2,0 мг/дм^3 астам болуы кедергі жасайды..

4.2 Фторид-иондарды анықтаудың потенциометриялық әдісі ерітіндідегі бос фтор-иондарың қызметіне байланысты селективті электрод әлеуетінің өзгеруіне негізделеді.

Өлшеу pH мәнін 5-тен 7 деңгейінде ұстап тұратын және иондық күшінің белгілі бір құнын қолдайтын, сонымен қатар катиондардың жоғары әсерін жойып (мысалы, темірдің және алюминийдің), олардың байланыс кешендерін бұзатын буферлік ерітіндінің (құрамында натрий цитраты бар) қатысуымен жүзеге асырылады.

Анықтауға Cl^{-}, Br^{-}, NO^{3-}, PO_4^{3-}, HCO_3^{-}, SO_3^{2-}, SO_4^{2-} иондары мен өзге иондар кедергі жасамайды.

Анықтауға электродтың жұмыс істеу бетіне пленка қалыптастыратын заттар кедергі болуы мүмкін. Мұндай жағдайларда басқа әдісті пайдалана отырып, фторид- иондары анықтау ұсынылады.

Үлгідегі фторид-иондардың жаппай концентрациясын электрод әлеуеттінің үлкендігіне және фторид-иондардың кері логарифм шамасының құнына (pF) (концентрациясына) байланысты табады.

5 Өлшеу дәлдігіне қойылатын талаптар

5.1 Осы стандартта реттелген өлшеу шарттарын орындау кезінде нақтылық және дәлдік (P=0,95 кезінде және n=2) және (m=2) сипаттамалары 1-кестеде көрсетілген мәннен аспауы қажет.

1-кесте – Өлшеу нәтижелерінің дәлдік және нақтылық сипаттамаларының мәндері

Салыстырмалы мәнде

Фторид-иондар концентрациясының салмақ ауқымы, мг/дм^3	Шектеу		Дәлдік көрсеткіштері (P=0,95, n=2), ±δ*
	қайталанылуы r (n=2)	жаңғырғыштығы, R (m=2)	
Фотометрлік әдіс			
0,02 –ден 0,20 қоса алғанда	0,38	0,45	0,32
0,20 « 2,00 » -ден жоғары	0,18	0,21	0,15
Потенциометрлік әдіс			
0,02-ден 5,00 қоса алғанда	0,15	0,17	0,14
5,0 ден « 1000,0 » жоғары	0,11	0,13	0,10
* Сенімділік деңгейі үшін кеңейтілген белгісіздік мәні шамамен, P=0,95 және k=2 қамту коэффициентіне сәйкес.			

5.2 Талдау нәтижесінің дәлдігі ГОСТ 27384 талаптарына сәйкес келеді.

5.3 Фторидтың массалық концентрациясы 200 мг/дм^3 –ден жоғары үлгілерді өлшеу кезінде оларды бес реттен аспай, тазартылған сумен сұйылтуға рұқсат етіледі.

5.4 Көрсеткіш дәлдігінің (қайталанушылық, жаңғырғыштық) мәнін талдау нәтижелерінің қолайлылығын бағалау барысында қолданады .

Дәлдік көрсеткішінің мәні (қателік шектер/кеңейтілген белгісіздігі) келесіде қолданады:

- зертханада берілетін өлшеу нәтижелерін ресімдеуде;
- өлшеу нәтижелерінің дәлдігін бақылау барысында;

- әдістерді нақты зертханада іске асыруда өлшем нәтижелерін пайдалану мүмкіндігін бағалауда.

6 Өлшеу жағдайларына қойылатын талаптар

Талдауларды орындау кезінде келесі талаптар сақталуы тиіс:

– ауа температурасы (20±5) °С;

– атмосфералық қысым 84,0-ден бастап 106,7 кПа-ға (630 бастап 800 мм рт.ст.) дейін;

– ауа ылғалдылығы температура 25 °С кезінде 80% артық емес.

7 Фторид-иондарды анықтаудың фотометриялық әдісі

7.1 Фторид-иондарды фотометриялық әдіспен өлшеулерді орындау кезінде 7.1.1 - 7.1.3. бойынша өлшеу құралдарын, қосалқы құрылғыларды, материалдарды, реактивтер мен ерітінділерді қолданады.

7.1.1 Өлшеу құралдары

± 1% - дан аспайтын қателігімен 540 нм толқын ұзындығы кезінде өткізу коэффициентін өлшеуді қамтамасыз ететін фотоколориметр немесе спектрофотометрдің кез-келген түрі.

Дәлдік дәрежесі жоғары зертханалық таразылар ГОСТ 24104 сәйкес.

Өлшемді құтылар 2-50 (100, 1000)-2 ГОСТ 1770 сәйкес.

Градуирленген тамшуырлар 2-2-2-5, 2-2-2-10 ГОСТ 29227 сәйкес.

Бір белгісі бар тамшуырлар 2-2-1, 2-2-2, 2-2-5, 2-2-10, 2-2-25, 2-2-50 ГОСТ 29169 сәйкес.

Өлшемді цилиндрлер 1-100(500, 1000) ГОСТ 1770 сәйкес.

Массалық концентрациясы 1,0 мг/см^3 және салыстырмалы қателігі ±1 % фторид-ион ерітіндісі құрамының стандартты үлгілері (ХСУ, МСУ) .

7.1.2 Қосымша жабдықтар мен материалдар

Қыздыру температурасын 105°С–қа дейін қамтамасыз ететін жалпы зертханалық мақсаттағы кептіру шкафы.

Сыйымдылығы кем дегенде 200 см^3 болатын, бұрандалы қақпағы бар полиэтиленнен жасалған бөтелкелер.

Құты В-36-80 ШТС, В-56-110 ГОСТ 25336 сәйкес.

Шыныдар В-1-1000 ШТС ГОСТ 25336 сәйкес.

Полиэтилен/полипропиленнен жасалған сыйымдылығы 100, 1000 см^3 шыныдар.

Жалпыланған индикаторлы қағаз.

Зертханалық сүзгі қағаз ГОСТ 12026 сәйкес.

«Ақ таспа» қағаз фильтрі қолданыстағы нормативтік құжаттар бойынша.

7.1.3 Реактивтер мен ерітінділер

Цирконий (IV) хлорокисі, 8-сулы, т.ү.т., массалық концентрациясы 0,06 г/дм^3 болатын ерітінді.

Натрий фториді ГОСТ 4463 сәйкес, т.ү.т.,массалық концентрациясы 1, 10, 100 мг/дм^3 болатын фтор иондарының ерітіндісі.

Ксиленді қызғылт түсті, т.ү.т., массалық концентрациясы 2 г/дм^3 болатын ерітінді.

Тұз қышқылы ГОСТ 3118 сәйкес, х.т. және 1:4 сұйылтылған.

Тазартылған су ГОСТ 6709 сәйкес.

Ескертпе - өзге де өлшеу құрылғыларының түрлерін соның ішінде, ыдыстарды, керек-жарақтарды, реагенттер және әртүрлі нормативті-техникалық құжаттама негізінде жасалған материалдарды, метрологиялық және/немесе техникалық немесе соған ұқсас сипаттамалары бар импорттық құралдарды пайдалануға болады.

7.2 Өлшеуді орындауға дайындық

7.2.1 Өлшеуді орындауға дайындақ кезінде келесі жұмыстар жүргізіледі.

7.2.1.1 Сынамаларды іріктеу және сақтау

Су үлгілерін іріктеуді ГОСТ 17.1.5.05 немесе ҚР СТ ГОСТ 51592, ҚР СТ ИСО 5667-10 сәйкес өткізеді.

Үлгілерді көлемі 200 см^3 -ден кем емес полиэтиленді шыныға жинайды, консервілемейді.

Үлгілерді 1 айдан көп мерзімге сақтамайды.

7.2.1.2 Шыны дайындау

Талдауға қолданылатын зертханалық шыныны мұқият ыстық ағын сумен, содан кейін 1:4 сұйылтылған тұз қышқылымен жуады және тазартылған сумен кемінде бес рет шайқайды. Шыны дайындау кезінде:

- концентратталған күкірт және азот қышқылын қолдануға рұқсат етіледі;
- соданы, сілтілерді, жуғыштың барлық түрлерін, хром қоспасын қолдануға тыйым салынады.

7.2.1.3 Ерітінділерді дайындау

7.2.1.3.1 Массалық концентрациясы 0,06 г/дм^3 болатын цирконий хлорқышқылы ерітіндісін дайындау.

Салмағы 0,06 г цирконий хлорокисінің бір бөлігін сыйымдылығы 1000 см^3 өлшенген құтыға орналастырып, 40 см^3 су құяды да, араластырады, сосын 500 см^3 тұз қышқылын қосып, осы сумен таңбаға жеткізеді де мұқият араластырады.

Ерітіндіні сақтау мерзімі - 6 ай.

7.2.1.3.2 Массалық концентрациясы 2 г/дм^3 болатын ксиленді қызғылт ерітіндіні дайындау.

Салмағы 0,2 г ксиленді қызғылттың аспасын сыйымдылығы 100 $см^3$ өлшенген құтыға орналастырып, сумен таңбаға жеткізеді, мұқият араластырады. Ерітіндіні сүзіп алып, қараңғы шыны ыдыста сақтайды.

Ерітіндіні сақтау мерзімі - 1 ай.

7.2.1.3.3 Фторид-иондарының ерітіндісін дайындау

Массалық концентрациясы 100 мг/дм3 болатын А фторид-иондарының ерітіндісін келесідей дайындайды: (100-105) °С температурада тұрақты салмаққа дейін кептірілген, салмағы 0,2211 г натрий фторидінің бір бөлігін, сыйымдылығы 1000 $см^3$ өлшенген құтыға орналастырады, сосын 300 $см^3$ суда ерітеді де, осы сумен ерітінді көлемін таңбаға жеткізеді, мұқият араластырады.

Ерітіндіні қақпағы нық жабылған полиэтилен/полипропилен шыныларында сақтайды.

А ерітіндісін сақтау мерзімі - 3 ай.

Массалық концентрациясы 10 мг/дм3 болатын Б фторид-иондарының ерітіндісін келесідей дайындайды: 10 $см^3$ *Б* ерітіндісін сыйымдылығы 100 $см^3$ өлшенген құтыға орналастырып, сумен ерітінді көлемін таңбаға жеткізеді де, араластырады, полиэтилен (полипропилен) ыдысына ауыстырып, нық етіп жабады.

Б ерітіндісінің жаңадан дайындалғанын қолданады.

Массалық концентрациясы 1 мг/дм3 болатын В фторид-иондарының ерітіндісін келесідей дайындайды: 10 $см^3$ *В* ерітіндісін сыйымдылығы 100 $см^3$ өлшенген құтыға орналастырып, сумен ерітінді көлемін таңбаға жеткізіп араластырады, полиэтилен (полипропилен) ыдысына ауыстырып, нық етіп жабады.

В ерітіндісінің жаңадан дайындалғанын қолданады.

Ескертпе - фторид-иондарының А-В ерітіндісін массалық концентрациясы 1,0 мг/см3 және салыстырмалы дәлдігі ±1 % болатын стандарт үлгілерін (ХСҮ, МСҮ санатты) 10 рет сұйылту арқылы дайындауға болады.

7.2.1.4 Өлшеу құралдарының дайындығы және өлшем жүргізу тәртібі олардың қолдану нұсқаулықтарына сәйкес қамтамасыз етіледі. Барлық құралдар салыстырып тексерілген болуы тиіс.

7.2.1.5 Градуирлеу кестесін құру

Фторид-иондары 0,0; 0,01; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 мг/$дм^3$ сәйкес келетін 0,0; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 $см^3$ *В ерітіндісін,* сыйымдылығы 50 $см^3$ болатын өлшенген алты құтыға қатарынан енгізеді. Ерітіндіні сумен таңбаға жеткізеді, араластырады және сыйымдылығы 100 $см^3$ болатын арнайы өлшенген құтыға ауыстырады, 10 $см^3$ цирконий хлороксидін қосады да араластырады, содан кейін 2,0 $см^3$ ксиленді қызғылт ерітіндісін қосып қайта араластырады.

Дайын болған ерітіндінің түсі қанығырақ болып шығуы үшін, оны бөлме температурасында 20 минут көлемінде ұстайды.

Содан кейін ерітінділерді толқын ұзындығы 540 нм, ал қабат қалыңдығы 3 см болатын кюветте «нөлдік ерітіндіге» (фторид-иондар ерітіндісінің массалық концентрациясы 0 мг/дм^3) қатысты фотометрлейді.

Нәтижесінде алынған оптикалық тығыздық мәні бойынша (ось ординаты) және соның мәніне сәйкес келетін мг/дм^3 (абсцисса осі) фтор құрамынан градуирлеу кестесін құрады.

Әрбір баған үшін үш ерітінді түрін дайындайды және оптикалық тығыздықтың орташа құнын анықтайды.

Градуирлеу кестесін кем дегенде тоқсанына бір рет, сонымен қатар реагенттердің ауысуы кезінде, жөндеу жұмыстары немесе өлшеу құралдарын ауыстырған жағдайда тексереді.

7.3 Талдауды орындау тәртібі

7.3.1 Үлгідегі фторид-иондардың массалық концентрациясын өлшеу кезінде келесі операциялар орындалады.

Су үлгісін мұқият араластырады және «ақ таспа» сүзгісі арқылы сүзіп алады. Сүзіндінің бірінші бөлігін лақтырады.

Әмбебап индикатор қағазда судың pH анықтайды. pH үлкендігі 5 тен 8 pH бірлікке дейін ауқымында болуы тиіс .

Содан кейін сыйымдылығы 100 см^3 болатын өлшенген құтыға тамшуыр арқылы 5-тен 50см^3 дейінгі су үлгісін (V_a) таңдап салады. Үлгі аликвотының көлеміне байланысты $V_B = 50 - V_a$ шамада есептелген тазартылған су; 10 см^3 цирконий хлороксидін қосады және араластырады. 2 см^3 ксиленді қызғылт ерітіндісін қосады да араластырады.

Дайын болған ерітіндінің түсі қанығырақ болып шығуы үшін, оны бөлме температурасында 20 минут көлемінде ұстайды.

Содан кейін ерітінділерді толқын ұзындығы 540 нм, ал қабат қалыңдығы 3 см болатын кюветте «нөлдік ерітіндіге» қатысты фотометрлейді.

7.3.2 Фторид-иондардың (Х, мг/дм^3) үлгідегі массалық концентрациясын градуирлеу кестесін бойынша табады.

7.4 Өлшеу нәтижелерін өңдеу

Өлшеу нәтижелерін өңдеуді келесі тәсіл арқылы орындайды.

Фторид-иондардың судағы массалық концентрациясын, X, мг/дм^3, келесі формуламен табады:

$$X = \frac{C \cdot V}{V_a}, \qquad (1)$$

мұнда C - фтордың үлгідегі массалық концентрациясы, калибрлеу бағаны бойынша табылған, мг/дм^3;

V – үлгі ерітіндісінің көлемі, 50 $см^3$;

V_a - үлгі аликвотының көлемі, (10-нан 50 $см^3$ дейін).

8 Фторид-иондарды анықтаудың потенциометрлік әдісі

8.1 Фторид-иондарды потенциометрлік әдіспен анықтау кезінде ккелесі өлшеу құралдарын, керек-жарақтарды, материалдарды, реактивтер мен ерітінділерді қолданады.

8.1.1 Өлшеу құралдары

Рұқсат етілген қателік шегі ±1,0-ден көп емес немесе pH-метр-милливольтметр өлшеу қателігі pH±0,05 бірлікті әмбебап иономердің кез-келген түрі, соның ішінде:

- электрод әлеуетінің ауытқуы кемінде ±6 мВ/pF болатын фторселективті электрод;
- салыстырмалы күмісхлоридті электрод ГОСТ 17792 сәйкес.
- шыны электрод ГОСТ 16287 сәйкес.

Дәлдік дәрежесі жоғары зертханалық таразылар ГОСТ 24104 сәйкес.

Өлшемді құтылар 2-100-2 ГОСТ 1770 сәйкес.

Градуирлеу тамшуырлары 2-2-2-1, 2-2-2-5, 2-2-2-10 ГОСТ 29228 сәйкес.

Бір белгісі бар тамшуырлар 2-2-2, 2-2-5, 2-2-10, 2-2-20, 2-2-25 ГОСТ 29169 сәйкес.

Өлшемді цилиндрлер 1-50 ГОСТ 1770 сәйкес.

Массалық концентрациясы 1,0 мг/$см^3$ және салыстырмалы қателігі ±1 % фторид-ион ерітіндісі құрамының стандартты үлгілері(ХСУ, МСУ) .

8.1.2 Қосымша жабдықтар мен материалдар

Айналу жылдамдығын 400-ден 1200 а/мин дейін қамтамасыз ететін магниттік араластырғыш.

Шыныдар В(Н)-1-1000- ШТС ГОСТ 25336 сәйкес.

Полиэтилен/полипропиленнен жасалған сыйымдылығы 50, 100 $см^3$ шыныдар.

Сыйымдылығы 100, 250, 500, 1000 $см^3$ болатын, бұрандалы қақпағы бар полиэтиленнен жасалған бөтелкелер.

«ақ таспа» қағаз фильтрі [1] бойынша.

Медициналық кенелер.

8.1.3 Реактивтер мен ерітінділер

Тұз қышқылы ГОСТ 3118 сәйкес, х.т. және 1:4 сұйылтылған.

Сірке қышқылы ГОСТ 61 сәйкес, т.ұ.т.

Лимонқышқылды 5,5-сулы натрий ГОСТ 22280 сәйкес, т.ұ.т.

Сіркеқышқылды 3-сулы натрий ГОСТ 199 сәйкес, т.ұ.т.

Натрий фториді ГОСТ 4463 сәйкес, т.ұ.т., массалық концентрациясы 100; 10; 1,0; 0,1 мг/$дм^3$ фтор иондарының ерітіндісі.

8.2.1.3.1 бойынша жасалған pH 5,0-5,5 буферлік ерітінді.

Тазартылған су ГОСТ 6709 сәйкес, нақты электр өткізгіштігі 5×10^{-4} См/м-ден артық емес.

Ескертпе - өзге де өлшеу құрылғыларының түрлерін соның ішінде, ыдыстарды, керек-жарақтарды, реагенттер және әртүрлі нормативті-техникалық құжаттама негізінде жасалған материалдарды, метрологиялық және/немесе техникалық немесе соған ұқсас сипаттамалары бар импортталатын құралдарды пайдалануға болады.

8.2 Талдауды орындауға дайындық

8.2.1 Талдауды орындауға дайындық кезінде келесі жұмыстар атқарылады.

8.2.1.1 Үлгілерді іріктеу және сақтау 7.2.1.1 бойынша

8.2.1.2 Шыны дайындау 7.2.1.2 бойынша

8.2.1.3 Ерітінділерді дайындау

8.2.1.3.1 pH 5.0-5.5 қосылған буферлі ерітіндіні дайындау

Сірке қышқылды 3-сулы натрийдің бір бөлігін сыйымдылығы 61,5 г болатын өлшенген құтыға орналастырады, (100-150) $см^3$ тазартылған суда ерітеді, 0,28 г лимон қышқыл натрийін, 15 $см^3$ сірке қышқылын қосады, осы сумен ерітінді көлемін белгіге дейін жеткізеді де араластырады. pH ерітіндісінің үлкендігін pH-метрі арқылы бақылап отырады.

Ерітіндіні сақтау мерзімі - 3 ай.

8.2.1.3.2 Фтор-иондарының ерітіндісін дайындау

Массалық концентрациясы 1000 мг/дм3 болатын F-1 фтор-иондарының ерітіндісін келесідей дайындайды: (100–105) °С температурада тұрақты салмаққа дейін кептірілген, салмағы 0,2211 г натрий фторидінің бір бөлігін, сыйымдылығы 100 $см^3$ өлшенген құтыға орналастырады, сосын суда ерітеді де, осы сумен ерітінді көлемін белгіге дейін жеткізеді және араластырады.

Ерітіндіні нық жабылған полиэтилен / полипропилен шыныларында сақтайды.

F-1 ерітіндісін сақтау мерзімі – 1 жыл.

Массалық концентрациясы 100 мг/дм3 болатын F-2 фторид-иондарының ерітіндісін келесідей дайындайды: 10 $см^3$ F-1 ерітіндісін сыйымдылығы 100 $см^3$ болатын өлшенген құтыға орналастырады, сосын pH 5.0-5.5 қосылған 50 $см^3$ буферлі ерітіндісін қосады, осы сумен ерітінді көлемін белгіге дейін жеткізеді, араластырады да, полиэтиленнен жасалған ыдысқа ауыстырып, аузын нық етіп жабады.

F-2 ерітіндісін сақтау мерзімі – 3 ай.

Массалық концентрациясы 10 мг/дм3 болатын F-3 фторид-иондарының ерітіндісін келесідей дайындайды: 10 $см^3$ F-2 ерітіндісін сыйымдылығы 100 $см^3$ болатын өлшенген құтыға орналастырады, сосын pH 5.0-5.5 қосылған 50 $см^3$ буферлі ерітіндісін қосады, осы сумен ерітінді көлемін таңбаға жеткізеді, араластырады да, полиэтиленнен жасалған ыдысқа ауыстырып, аузын нық етіп жабады.

F-3 ерітіндісінің жаңадан дайындалғанын қолданады.

Массалық концентрациясы 1 мг/дм3 болатын F-4 фторид-иондарының ерітіндісін келесідей дайындайды: 10 $см^3$ F-3 ерітіндісін сыйымдылығы 100 $см^3$ болатын өлшенген құтыға орналастырады, сосын pH 5.0-5.5 қосылған 50 $см^3$ буферлі ерітіндісін қосады, осы сумен ерітінді көлемін белгіге дейін жеткізеді, араластырады да, полиэтиленнен жасалған ыдысқа ауыстырып, аузын нық етіп жабады.

F-4 ерітіндісінің жаңадан дайындалғанын қолданады.

Массалық концентрациясы 0,1 мг/дм3 болатын F-5 фторид-иондарының ерітіндісін келесідей дайындайды: 10 $см^3$ F-4 ерітіндісін сыйымдылығы 100 $см^3$ болатын өлшенген құтыға орналастырады, сосын pH 5.0-5.5 қосылған 50 $см^3$ буферлі ерітіндісін қосады, осы сумен ерітінді көлемін белгіге дейін жеткізеді, араластырады да полиэтиленнен жасалған ыдысқа ауыстырып, аузын нық етіп жабады.

F-5 ерітіндісінің жаңадан дайындалғанын қолданады.

Ескертпе - фтор-иондарының F-2 – F-5 ерітіндісін массалық концентрациясы 1,0 мг/см3 және салыстырмалы дәлдігі ±1 %, еріткішке 1:1 бойынша қатысты pH 5.0-5.5 қосылған буферлік ерітіндіні араластырумен болатын стандарт үлгілерін (ХСҮ, МСҮ санатты) 10 рет сұйылту арқылы дайындауға болады.

8.2.1.4 Өлшеу құралдарының дайындығы және өлшем жүргізу тәртібі оларды қолдану нұсқаулықтарына сәйкес қамтамасыз етіледі. Барлық құралдар салыстырып тексерілген болуы тиіс.

8.2.1.5 Градуирлеу кестесінің құрылысы

Фторид-иондарының массалық концентрациясы 0,1; 1,0; 10; 100 мг/$дм^3$ - не сәйкес келетін F-5, F-4, F-3, F-2 ерітіндісін сыйымдылығы 50 $см^3$ болатын төрт шыныға қатарынан енгізеді.

Содан кейін кіші концентрациясынан үлкенге дейін магниттік араластырғышқа кезекпен орналастыру арқылы Е1, Е2, Е3, Е4 градуирлеу ерітінділерінің шамасын өлшейді.

2 минуттық үздіксіз араластырудан кейін иономер/pH-метрлік нұсқаулыққа сәйкес ион-селективті электродтың, мВ шамасын өлшейді.

Көрсеткіштерді шамасының тұрақты мәндерін қалыптасқаннан кейін жазады.

Әрбір градуирлеу ерітіндісі үшін мүмкіндіктің үш пареллельді өлшеуді жүргізеді. Олардың орташа арифметикалық нәтижесін қолданады.

Алынған деректер бойынша градуирлеу кестесін құрады, абсцисса осі арқылы F-5 −F-2 ерітінділі фтор-иондарының концентрациясы, ординат осі арқылы - олардың өлшеу шамасының мәні, мВ, сызылады.

Градуирлеу кестесінің құру кезеңділігі – үш айда бір рет, сонымен қатар реактивтер партиясының өзгеруі, жөндеу жұмыстары, өлшем құралдарын ауыстырған жағдайларда өткізіледі.

Ескертпе - Өлшеу нәтижелерін есептеуді орындау үшін есептеу формуласына кіретін бір немесе бірнеше айнымалы өлшеу нәтижелеріне негізделетін кестелерді қолдануға рұқсат етіледі.

8.2.1.6 Фтор селективті электродтың градиентін (S) анықтау.

Градуирлеу кестесін құру нәтижесі бойынша ,1 және 1,0 мг/дм^3; 1,0 және 10 мг/дм^3 және 10 және 100 мг/дм^3 массалық концентрация шамаларының арасындағы айырмашылығы 8.2.1.4 бойынша градуирлеу кестесінің құру нәтижелері негізінде анықталады.

Фтор-иондардың массалық концентрациясы 10 мг / дм^3 кем болса S1 градиентін (мВ) келесі формуламен есептейді:

$$S1 = \frac{|E_1 - E_2| + |E_2 - E_3|}{2} \quad (2)$$

мұнда E_1 – фтор-иондардың массалық концентрациясы 0,1 мг/дм^3, мВ болатын F-5 ерітіндісінің әлеуеті;

E_2 - фтор-иондардың массалық концентрациясы 1,0 мг/дм^3, мВ болатын F-4 ерітіндісінің әлеуеті;

E_3 - фтор-иондардың массалық концентрациясы 10 мг/дм^3, мВ болатын F-3 ерітіндісінің әлеуеті.

Фтор-иондардың массалық концентрациясы 100 мг / дм^3 кем болса S2 градиентін (мВ) келесі формуламен есептейді:

$$S2 = \frac{|E_2 - E_3| + |E_3 - E_4|}{2} \quad (3)$$

мұнда Е4 – фтор-иондардың массалық концентрациясы 100 мг/дм^3, мВ болатын F-2 ерітіндісінің шамасы;

Электрод (градиент (S) фтор сипаттамаларының күштілік шамасы 52 – ден 64 мВ/pF дейінгі ауқымында болуы тиіс. Градиентті анықтау жиілігі - үлгілерін әрбір партиясынан болады.

8.3 Өлшеуді орындау тәртібі

8.3.1 Судағы фторид-иондардың массалық концентрациясын потенциометрлік әдіспен өлшеу кезінде келесі операциялар орындалады.

Су үлгісін мұқият араластырады және «ақ таспа» сүзгісі арқылы сүзіп алады. Сүзіндінің бірінші бөлігін алып тастайды.

Әрбір өлшеу екі параллельді анықтау арқылы жүзеге асырылады.

8.3.1.1 Тамшуыр арқылы көлемі (5-25) $см^3$ болатын аликвотты үлгінің бір бөлігін алады да сыйымдылығы 50 $см^3$ өлшенген құтыға орналастырады, тамшуырмен 25 $см^3$ болатын pH 5.0-5 қосылған буферлік ерітіндіні қосады, белгіге дейін сумен жеткізіп, араластырады.

Дайын болған үлгі ерітіндісін сыйымдылығы 50 $см^3$ болатын полиэтиленді/ полипропиленді шыныға құяды,15 мин шамасында тұндырады да магниттік араластырғышқа орналастырады. 8.2.1.4 тізбегінде көрсетілген сияқты ерітінді үлгісіне өлшеу жүйесіндегі электродтарды енгізеді және 2 минут үздіксіз араластыру негізінде ион-селективті электродтың, мВ , шамасын өлшейді. Көрсеткіштерді шаманың тұрақты мәндері қалыптасқаннан кейін жазады.

Өлшеу аяқталғаннан кейін электродты үш қайта ауыстырып, тазартылғын сумен шаяды.

Электродтың бетінде қалған ылғалды сүзгіш қағазбен сүртіп алады.

8.3.1.2 Егер үлгідегі фторид-иондардың концентрациясы 0,2 мг/$дм^3$ кем немесе тең болған жағдайда, келесі әрекеттерді орындайды: 25 $см^3$ үлгіні сыйымдылығы 50 $см^3$ болатын полиэтиленді шыныға орналастырады, фторид-иондардың массалық концентрациясы 10 мг/$дм^3$ болатын 0,5 $см^3$ *Ғ-3* ерітіндісін және 25 $см^3$ буферлік ерітіндісін тамшуыр арқылы қосады да, магниттік араластырғышқа орнатады. Ары қарай 8.3.1.1. бойынша өлшеу жүзеге асырылады.

8.4 Өлшеу нәтижелерін өңдеу

Өлшеу нәтижелерін өңдеуді келесі тәсіл арқылы орындайды.

Фтор-иондардың ерітіндідегі массалық концентрациясын, X, мг/$дм^3$, келесі формуламен табады:

$$X = \frac{C_x \cdot K \cdot V}{V_1} \qquad (4)$$

мұнда C_x – градуирлеу кестесі бойынша табылған фторидтердің талданатын ерітіндідегі көлемі, мг/$дм^3$;

V – үлгі ерітіндісінің көлемі, 50 $см^3$ тең, 8.3.1.1 бойынша;

V_1 – талданатын ерітіндінің аликвотты бөлігі, өлшеу үшін таңдалған, $см^3$;

К – үлгіні сұйылту коэффициенті (егер үлгі сұйылтылған жоқ болса, онда К=1).

9 Талдау нәтижелерінің сапасын бақылау

9.1 Өлшеу нәтижелерінің сапасын бақылау өз кезегінде өлшеу рәсімінің жедел басқаруын және МСБҰ 76 сәйкес өлшеу нәтижелерінің тұрақтылығын толығымен қамтиды.

9.2 Талдау рәсімінің операциялық бақылауы біріңғай бақылау рәсімдерінің жүзеге асырылу кезіндегі қайталануын бағалау негізінде жүргізіледі.

9.2.1 Осы стандартқа сәйкес өндірілген, жұмыс үлгілерін өлшеу нәтижелерінің әркайсысы үшін қайталану бақылауы жүргізіледі.

9.2.2 Қайталану бақылауының рәсімі қайталануы шектелетін жұмыс үлгісіндегі, фторид-иондарының концентрациясын *(X_1* және *X_2)* анықтау барысында екі параллельді нәтижелер арасындағы абсолютті айырмашылықты салыстыруды көздейді, *r,* мг/дм^3 :

$$|X_1 - X_2| \le r \cdot \overline{X_n}, \qquad (5)$$

мұнда $\overline{X_n}$ - фторид-иондардың судағы екі паралельді анықтама нәтижелерінің орташа арифметикалық мәні, мг/дм^3.

Қайталану шегінің мәні, r, салыс.бірл., 1-кестеде көрсетілген.

(5) шартты орындау кезінде екі өлшем нәтижелері қолайлы болып табылады және қорытынды ретінде екеуінің ортақ орташа мәнін қолданады.

Ескертпе – ГОСТ ИСО 5725-6 5-бөліміне сай өлшеу нәтижелерінің қолайлылығын тексеру әдістерін қолдануға рұқсат етіледі.

9.2.3 Егер (5) шарт орындалмаса, өлшеу рәсімі қайталанады (үлгі ерітіндісі жарамды болғанг жағдайда). Қайталану шегінен қайтадан асып кетсе, қанағаттанарлықсыз нәтижелерге әкелетін себептерді анықтайды да, оларды жояды.

9.3 Талдау рәсімінің жедел бақылауын жеке алынған бақылау рәсімін жүзеге асыру кезіндегі бағалау негізінде жүргізеді.

9.3.1 Екі зертханада алынған өлшеу нәтижелерінің X_1 және X_2 арасындағы абсолютті айырмашылық қосылу шегінен аспауы қажет *R,* мг/дм^3.

$$|X_1 - X_2| \le R \cdot \overline{\overline{X}}, \qquad (6)$$

мұнда $\overline{\overline{X}}$ - жаңғырту жағдайында алынған судағы фторид-иондардың екі анықтамасы нәтижелерінің орташа арифметикалық мәні, мг/дм^3.

Жаңғырту шегінің мәні, R, салыс.бірл., 1-кестеде көрсетілген.

9.3. 2 Екі өлшем нәтижелері (6) шартты орындау кезінде қолайлы болып табылады және қорытынды ретінде екеуінің ортақ орташа мәнін (қажет болған жағдайда) қолданады.

Ескертпе – ГОСТ ИСО 5725-6 5-бөліміне сай өлшеу нәтижелерінің қолайлылығын тексеру әдістерін қолдануға рұқсат етіледі.

9.3.3 Егер (6) шарт орындалмаса, өлшеу рәсімі қайталанады (үлгі ерітіндісінің жарамды болуы шарт). Қосылу шегінен R қайта асқан жағдайда, қанағаттанарлықсыз нәтижелерге әкелетін себептерді анықтайды да, оларды жояды.

9.3.4 Жаңғыртудың жедел бақылауы кем дегенде айына бір рет өткізіледі.

9.4 Қателіктің жедел бақылауы

9.4.1 Талдау нәтижесі қателігінің жедел бақылауын қосу әдісін қолдана отырып, $K_к$ жеке алынған бақылау процедурасының нәтижесін $K_к$ бақылау нормативімен салыстыру арқылы өткізеді.

9.4.2 Бақылау үшін сынама ретінде судың жұмыс үлгісі алынады. Бақылау үшін алынған су үлгісінің көлемі әдістеме бойынша талдау жүргізуге қажетті екі еселенген көлемге сәйкес болуы тиіс. Үлгі бөліктерінің біріне анықтау әдісіне қарай іске асырылған фторид-иондардың Б (В) немесе (F-3-F-2) ерітіндісінің қоспасын салады .

9.4.3 Қоспа мөлшері фторид-иондардың бастапқы үлгісіндегі құрамнан 50 % –дан 100 % -ға дейін болуы тиіс. Қоспа көлемі ерітінді үлгісінің 5 % көлемінен аспауы қажет. Егер бастапқы үлгідегі фторид-иондардың құрамы өлшеу ауқым шекарасынан кем болса, онда қоспа мөлшері төменгі өлшеу ауқым шекарасынан 2-3 рет асуы қажет.

9.4.4 Бақылау рәсімінің нәтижесін $K_к$ келесі формуламен есептейді:

$$K_k = \overline{X}^{/} - \overline{X} - C_д \qquad (7)$$

мұнда $\overline{X}$ – жұмыс үлгісіндегі фторид-иондардың массалық концентрациясын бақылау рәсімінің нәтижесі ,мг/дм^3;

$\overline{X}^{/}$ –белгілі қоспадағы фторид-иондардың массалық концентрациясын бақылау рәсімінің нәтижесі ,мг/дм^3;

$C_д$ – фторид-иондар қоспасының мөлшері, мг/дм^3.

9.4.5 Бақылау нормативін $K_д$ келесі формуламен есептейді:

$$K_д = \sqrt{\Delta^2_{\overline{X}^{/}} + \Delta^2_{\overline{X}}} \qquad (8)$$

мұнда $\Delta_{\overline{X}}$ және $\Delta_{\overline{X}'}$ - талдау нәтижелерінің дәлдік көрсеткіштері (Р = 0,95 ықтималдығы үшін абсолютті өлшеу қателігінің шекарасы), 1-кестеге сәйкес, жұмыс үлгісіндегі және қоспа үлгісіндегі фтор-иондардың құрамына тиесілі,сәйкес, мг/дм^3.

9.4.6 Бақылау рәсімінің сапалығын келесі жағдайды орындаған кезде қанағаттанарлық деп таниды.

$$K_к \le K_д \qquad (9)$$

Егер теңсіздік (9) орындалмаса, онда бақылау рәсімін қайта жүргізеді. Белгіленген жағдайдың орындалмауы қайталанса қанағаттанарлықсыз нәтижелерге әкелетін себептерді анықтайды және оларды жою үшін шаралар қабылдайды.

9.4.7 Талдау нәтижесі қателігінің жедел бақылауын айына кемінде бір рет жүргізеді.

9.5 Талдау нәтижелері тұрақтылығын бақылауды бақылау картасы арқылы жүзеге асырады. Бақылау картасын жобалау және талдау ГОСТ ИСО 5725-6 сәйкес жүргізіледі.

Ескертпе – өлшеу рәсімдерінің оперативті бақылауын ГОСТ 8.315 сәйкес келетін СҮ немесе ҚР СТ 2.10, МСБҰ 76 сәйкес келетін аттестацияланған қоспаларды (АҚ) пайдалана отырып жүргізу рұқсат етіледі.

10 Өлшеу нәтижелерін ұсыну нысаны

10.1 Өлшеу нәтижесі, оның пайдаланылуын көздейтін құжаттарда келесі түрде ұсынылуы мүмкін:

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ P=0,95}, \qquad (10)$$

мұнда $\overline{X}$ – өлшеу нәтижесі (n=2), мг/дм^3;

Δ – өлшеудің дәлдік көрсеткішінің мәні (n = 2 үшін, Р=0,95 ықтималдығындағы абсолютті қателік шекарасы) $\overline{X}$ мәндері үшін, мг/дм^3.

Дәлдік көрсеткішінің мәндері, Δ, салыс.бірл, 1-кестеде көрсетілген.

10.2 Өлшеу нәтижесі, оның пайдаланылуын көздейтін құжаттарда келесі түрде ұсынылуы мүмкін:

$$\overline{X} \pm U \quad \text{үшін} \quad P=0,95, k=2, \qquad (11)$$

мұнда $\overline{X}$ – өлшеу нәтижесі (n=2), мг/дм^3;

U – сенім деңгейі үшін өлшеу нәтижелерінің $\overline{X}$ кеңейтілген белгісіздік мәні, шамамен, P=0,95 және қамту коэффициенті k=2, мг/дм^3 .

Кеңейтілген белгісіздік мәні, U, салыс.бірл, көрсеткіш дәлдігіне сәйкес келеді, Δ, салыс.бірл.,1-кестеге сәйкес.

10.3 Талдау нәтижелерінің сандық мәндері қателік/белгісіздік сипаттамаларының мәндері, екіден көп емес мәнді сандармен сондай разряд санымен бірдей аяқталуы тиіс.

11 Қоршаған ортаны қорғау және қауіпсіздік талаптары

11.1 Фторид-иондардың массалық концентрациясын анықтау кезінде келесі талаптарды ұстанады:

- химиялық заттармен жұмыс істеу кезіндегі қауіпсіздік шаралары ГОСТ 12.1.007 сәйкес;
- электр қондырғыларымен жұмыс істеу кезінде электр қауіпсіздігі ГОСТ12.1.019 сәйкес;
- жұмыс орнындағы ауа құрамындағы зиянды заттардың мөлшері барынша рұқсат етілген концентрациядан аспауы тиіс ГОСТ 12.1.005 сәйкес;
- зертхана бөлмесі өрт қауіпсіздігі талаптарына сәйкес болуы тиіс ГОСТ 12.1.004 сәйкес және өртке қарсы жабдықтар болуы қажет ҚР СТ 1174 сәйкес;

11.2 Ерітінді қалдықтарын кәсіпорынның белгіленген тәртіптеріне сәйкес кәдеге жаратады.

11.3 Реактивтер мен ерітінділерге қатысты жұмыстардың барлығын желдеткіш қосылған шкафта өткізеді.

11.4 Экологиялық қауіпсіздік бойынша қосымша талаптар қойылмайды.

12 Оператордың біліктілігіне қойылатын талаптар

Өлшеулерді орындау және олардың нәтижесін өңдеуді орындау үшін тиісті жоғары немесе арнайы орта химиялық білімі бар және химиялық зертханада жұмыс тәжірибесі бар, оқыту процесінде талдау әдісін жетік меңгерген және оң нәтижемен өлшеу дәлдігін бақылау рәсімдерінен өткен мамандар жіберіледі.

Библиография

[1] «Қазақстан Республикасының Экологиялық кодексі» Қазақстан Республикасының 2007 жылғы 9 қаңтардағы № 212-III Кодексі (06.15.2015 ж. өзгерістер мен толықтыруларымен).

[2] Санитарлық ереже «Су көздеріне, тұрмыстық ауыз су мақсатында орналасқан су орындарына, ауыз сумен жабдықтау және мәдени-тұрмыстық су пайдалану орындары мен су қорғау объектілеріне қойылатын санитарлы-эпидемиологиялық талаптар» Қазақстан Республикасының Ұлттық экономика министрінің 2015 жылғы 15 наурыздағы №209 бұйрығымен бекітілген.

ӘОЖ 621.3.089.6 **МСЖ 13.060.01**

Түйінді сөздер: су сапасы, фотометрлік әдіс, потенциометрлік әдіс, фторид-иондар

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

КАЧЕСТВО ВОДЫ

Метод определения фторидов

СТ РК 2727-2015

Издание официальное

**Комитет технического регулирования и метрологии
Министерства по инвестициям и развитию Республики Казахстан
(Госстандарт)**

Астана

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Республиканским государственным предприятием «Казахстанский институт метрологии»

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Председателя Комитета технического регулирования и метрологии Министерства по инвестициям и развитию Республики Казахстан от 30 ноября 2015г. № 253-од

3 Настоящий стандарт разработан с учетом требований международного стандарта ISO 5725-6:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 6. use in practice of accuracy values («Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике»).

В настоящем стандарте реализованы положения Закона Республики Казахстан «О техническом регулировании» № 603-II от 9 ноября 2004 года, Закона Республики Казахстан «Об обеспечении единства измерений» №53-II от 7 июня 2000 года, Закона Республики Казахстан «О языках в Республике Казахстан» № 151-I от 11 июля 1997 года

4 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ **2022 год**
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ **5 лет**

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Нормативные документы по стандартизации», а текст изменений и поправок – в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты».

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Комитета технического регулирования и метрологии Министерства по инвестициям и развитию Республики Казахстан

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

КАЧЕСТВО ВОДЫ

Метод определения фторидов

Дата введения 2017-01-01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на все типы вод и атмосферные осадки (дождь, град, снег) при контроле их качества, в том числе для целей экологического и санитарно-гигиенического контроля [1], [2].

Стандарт устанавливает фотометрический и потенциометрический методы определения фторидов в диапазоне массовых концентраций от 0,02 до 2,00 мг/дм^3 и от 0,02 до 1000 мг/дм^3, соответственно.

Стандарт не распространяется на окрашенные воды и воды с общей минерализацией более 5000 мг/дм^3 при реализации фотометрического метода.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные нормативные документы:

СТ РК 2.1-2009 Государственная система обеспечения единства измерений Республики Казахстан. Термины и определения.

СТ РК 2.10-2009 Государственная система обеспечения единства измерений Республики Казахстан. Смеси аттестованные. Порядок разработки, аттестации и применения.

СТ РК 2.18-2009 Государственная система обеспечения единства измерений Республики Казахстан. Методики выполнения измерений. Порядок разработки, метрологической аттестации, регистрации и применения.

СТ РК 1174-2003 Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды, размещение и обслуживание».

СТ РК ISO 5667-10-2013 Качество воды. Отбор проб. Часть 10. Руководство по отбору проб сточных вод.

СТ РК ГОСТ Р 51592-2003 Вода. Общие требования к отбору проб.

ГОСТ ИСО 5725-6-2003 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике.

ГОСТ 8.010-2013 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. Основные положения.

ГОСТ 8.315-97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования.

ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

ГОСТ 12.1.019-79 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

ГОСТ 17.1.1.01-77 Охрана природы. Гидросфера. Использование и охрана вод. Основные термины и определения.

ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков.

ГОСТ 61-75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия.

ГОСТ 199-78 Реактивы. Натрий уксуснокислый 3-водный. Технические условия.

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия.

ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия.

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия.

ГОСТ 4463-76 Реактивы. Натрий фтористый. Технические условия.

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 12026 -76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия.

ГОСТ 16287-77 Электроды стеклянные промышленные для определения активности ионов водорода ГСП. Технические условия.

ГОСТ 17792-72 Электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный образцовый 2-го разряда.

ГОСТ 22280-76 Реактивы. Натрий лимоннокислый 5,5-водный. Технические условия.

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования.

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.

ГОСТ 27384-2002 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств.

ГОСТ 29169-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой.

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.

РМГ 61-2013 Государственная система обеспечения измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки.

РМГ 76-2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.

Примечание - При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных нормативных документов и классификаторов по ежегодно издаваемому информационному указателю «Нормативные документы по стандартизации» по состоянию на текущий год и соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим Стандартом следует руководствоваться замененным (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применяются термины и определения по СТ РК 2.1, СТ РК 2.18, ГОСТ 8.010, ГОСТ ИСО 5725-6-2003, ГОСТ 17.1.1.01, РМГ 61.

4 Методы анализа

4.1 Фотометрический метод определения фторид-ионов основан на способности соли циркония (IV) образовывать с ксиленоловым оранжевым в кислой среде окрашенное в красный цвет комплексное соединение. Цирконий в присутствии фторид-ионов связывается в бесцветные комплексные ионы ZrF^{-}_{6} при этом окраска раствора ослабляется. Уменьшение оптической плотности пропорционально содержанию фторид-ионов.

Определению фторидов мешают сульфаты при содержании свыше 200 мг/дм^3, хлориды - свыше 2000 мг/дм^3, фосфаты и марганец - свыше 1 мг/дм^3, алюминий - свыше 0,5 мг/дм^3 и железо (III) - свыше 2,0 мг/дм^3.

4.2 Потенциометрический метод определения фторид-ионов основан на изменении потенциала ион-селективного электрода в зависимости от активности свободных фторид-ионов в растворе.

Измерение проводят в присутствии буферного раствора (содержащего в своем составе натрий лимоннокислый), поддерживающего значение pH на уровне от 5 до 7 и определенное значение ионной силы, а так же устраняющего влияние высоковалентных катионов (например, железа и алюминия), разрушая их комплексные соединения.

Определению не мешают ионы Cl^-, Br^-, NO^{3-}, PO_4^{3-}, HCO_3^-, SO_3^{2-}, SO_4^{2-} и другие анионы.

Определению могут мешать вещества, образующие пленку на рабочей поверхности электрода. В таких случаях целесообразно для определения фторид-ионов использовать другую методику.

Массовую концентрацию фторид-ионов в пробе находят, исходя из градуировочной зависимости величины электродного потенциала от значения обратного логарифма активности (pF) (концентрации) фторид-ионов.

5 Требования к точности результатов анализа

5.1 При соблюдении регламентируемых настоящим стандартом условий проведения измерений характеристики точности (при P=0,95 и n=2) и прецизионнности (m=2) не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Значения характеристик прецизионности и точности результатов анализа

В относительных единицах

Диапазон массовых концентраций фторид-ионов, мг/дм^3	Предел		Показатель точности (P=0,95, n=2), ±δ*
	повторяемости r (n=2)	воспроизводимости, R (m=2)	
Фотометрический метод			
от 0,02 до 0,20 включ.	0,38	0,45	0,32
св. 0,20 « 2,00 »	0,18	0,21	0,15
Потенциометрический метод			
от 0,02 до 5,00 включ.	0,15	0,17	0,14
св. 5,0 « 1000,0 »	0,11	0,13	0,10
* Соответствует значению расширенной неопределенности для уровня доверия, примерно, *P*=0,95 и коэффициенте охвата *k*=2			

5.2 Точность результатов анализа удовлетворяет требованиям ГОСТ 27384.

5.3 При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией фторидов свыше 200 мг/дм^3 допускается разбавление проб дистиллированной водой не более чем в пять раз.

5.4 Значения показателей прецизионности (повторяемости, воспроизводимости) используют при оценке приемлемости результатов анализа.

Значения показателя точности (границы погрешности/расширенной неопределенности) используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- контроле точности результатов анализа;
- оценке возможности использования результатов анализа при реализации методики в конкретной лаборатории.

6 Требования к условиям анализа

При выполнении анализа соблюдают следующие условия:

- температура воздуха (20±5) °С;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт.ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при температуре 25 °С.

7 Фотометрический метод определения фторид-ионов

7.1 При выполнении измерений фторид-ионов фотометрическим методом применяют средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, реактивы и растворы, приведенные в 7.1.1 - 7.1.3.

7.1.1 Средства измерений

Фотоколориметр или спектрофотометр любого типа, обеспечивающий измерение коэффициента пропускания при длине волны 540 нм с погрешностью не более ±1 %.

Весы лабораторные высокого класса точности по ГОСТ 24104.

Колбы мерные 2-50 (100, 1000)-2 по ГОСТ 1770.

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

Пипетки с одной отметкой 2-2-1, 2-2-2, 2-2-5, 2-2-10, 2-2-25, 2-2-50 по ГОСТ 29169.

Цилиндры мерные 1-100(500, 1000) по ГОСТ 1770.

Стандартные образцы (МСО, ГСО) состава раствора фторид-ионов с массовой концентрацией 1,0 мг/см^3 и относительной погрешностью ±1 %.

7.1.2 Вспомогательное оборудование и материалы

Шкаф сушильный общелабораторного назначения, обеспечивающий температуру нагрева до 105 °С.

Бутыли из полиэтилена с завинчивающейся крышкой вместимостью не менее 200 см^3.

Емкости из темного стекла с герметично закрывающейся крышкой вместимостью 100 см^3.

Воронка В-36-80 ХС, В-56-110 по ГОСТ 25336.

Стаканы В-1-1000 ТХС по ГОСТ 25336.

Стаканы из полиэтилена/полипропилена вместимостью 100, 1000 $см^3$.

Бумага индикаторная универсальная.

Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026.

Фильтры бумажные беззольные «белая лента» по действующему нормативному документу.

7.1.3 Реактивы и растворы

Цирконий (IV) хлорокись, 8-водная, ч.д.а., раствор с массовой концентрацией 0,06 $г/дм^3$.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463, ч.д.а., растворы ионов фтора с массовой концентрацией 1, 10, 100 $мг/дм^3$.

Ксиленоловый оранжевый, ч.д.а, раствор с массовой концентрацией 2 $г/дм^3$.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, х.ч. и разбавленная 1:4.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Примечание - Допускается применять другие типы средств измерений, посуду, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы, изготовленные по иной нормативно-технической документации, в том числе импортные, с аналогичными или лучшими метрологическими и/или техническими характеристиками.

7.2 Подготовка к выполнению измерений

7.2.1 При подготовке к анализу проводят следующие работы.

7.2.1.1 Отбор и хранение проб

Отбор проб воды проводят согласно ГОСТ 17.1.5.05 или СТ РК ГОСТ Р 51592, СТ РК ISO 5667-10.

Пробы отбирают в полиэтиленовую посуду объемом не менее 200 $см^3$, не консервируют.

Хранят пробы не более 1 мес.

7.2.1.2 Подготовка посуды

Лабораторную посуду, используемую для анализа, тщательно моют горячей водопроводной водой, затем соляной кислотой, разбавленной 1:4, и промывают не менее пяти раз дистиллированной водой.

При подготовке посуды:

- допускается использовать концентрированную серную или азотную кислоту;
- запрещается использовать соду, щелочи, все виды синтетических моющих средств, хромовую смесь.

7.2.1.3 Приготовление растворов

7.2.1.3.1 Приготовление раствора хлорокиси циркония с массовой концентрацией 0,06 г/дм^3

Навеску хлорокиси циркония массой 0,06 г помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, добавляют 40 см^3 воды, перемешивают, затем добавляют 500 см^3 соляной кислоты, доводят до метки этой же водой и тщательно перемешивают.

Срок годности раствора - 6 мес.

7.2.1.3.2 Приготовление раствора ксиленолового оранжевого с массовой концентрацией 2 г/дм^3

Навеску ксиленолового оранжевого массой 0,2 г помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки водой, тщательно перемешивают. Раствор фильтруют и хранят в емкость из темного стекла.

Срок годности раствора – 1 мес.

7.2.1.3.3 Приготовление растворов фторид-ионов

Раствор А фторид-ионов с массовой концентрацией 100 мг/дм^3 готовят следующим образом: навеску натрия фтористого массой 0,2211 г, предварительно высушенного до постоянной массы при температуре (100–105) °С, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, растворяют в 300 см^3 воды, доводят объём раствора до метки этой же водой и перемешивают.

Раствор хранят в герметично закрытой полиэтиленовой/ полипропиленовой посуде.

Срок годности раствора А - 3 мес.

Раствор Б фторид-ионов с массовой концентрацией 10 мг/дм^3 готовят следующим образом: 10 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят объём до метки водой, перемешивают, переносят в емкость из полиэтилена (полипропилена), герметично закрывают.

Раствор Б применяют свежеприготовленный.

Раствор В фторид-ионов с массовой концентрацией 1 мг/дм^3 готовят следующим образом: 10 см^3 раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят объём до метки водой, перемешивают, переносят в емкость из полиэтилена (полипропилена), герметично закрывают.

Раствор В применяют свежеприготовленный.

Примечание - Допускается готовить растворы А-В фторид-ионов путем последовательного 10-кратного разведения стандартных образцов (категории МСО, ГСО) с массовой концентрацией 1,0 мг/см^3 и относительной погрешностью не более 1 %.

7.2.1.4 Подготовку средств измерений к работе и порядок измерений обеспечивают согласно их руководству по эксплуатации. Все средства измерений должны быть поверены.

7.2.1.5 Построение градуировочного графика

В шесть мерных колб вместимостью 50 $см^3$ вводят последовательно 0,0; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 $см^3$ *раствора В*, что соответствует 0,0; 0,01; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 $мг/дм^3$ фторид-ионов. Раствор в колбах доводят до метки водой, перемешивают и переносят в соответствующие мерные колбы вместимостью 100 $см^3$, добавляют по 10 $см^3$ раствора хлорокиси циркония и перемешивают, затем добавляют по 2,0 $см^3$ раствора ксиленолового оранжевого и снова перемешивают.

Приготовленные растворы выдерживают при комнатной температуре в течение 20 мин для развития окраски.

Затем растворы фотометрируют относительно «*нулевого раствора*» (раствора фторид-ионов с массовой концентрацией 0 $мг/дм^3$) в кювете с толщиной слоя 3 см при длине волны 540 нм.

По найденным значениям оптических плотностей (ось ординат) и соответствующим им значениям содержания фтора в $мг/дм^3$ (ось абсцисс) строят градуировочный график.

Для каждого графика готовят по три серии растворов и определяют среднее значение оптических плотностей.

Градуировочный график проверяют не менее одного раза в квартал, а также в случае смены реактивов, ремонта или замены средства измерений.

7.3 Порядок выполнения анализа

7.3.1 При выполнении определения массовой концентрации фторид-ионов в пробах воды выполняют следующие операции.

Пробу воды тщательно перемешивают и фильтруют через фильтр «белая лента». Первую порцию фильтрата отбрасывают.

Устанавливают pH воды по универсальной индикаторной бумаге. Величина pH должна находиться в диапазоне от 5 до 8 ед. pH.

Затем в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ отбирают пипеткой от 5 до 50 $см^3$ пробы воды (V_a). В зависимости от объема аликвоты пробы добавляют дистиллированной воды из расчета $V_B = 50 - V_a$; 10 $см^3$ раствора хлорокиси циркония и перемешивают. Добавляют 2 $см^3$ раствора ксиленолового оранжевого и снова перемешивают.

Приготовленные растворы выдерживают при комнатной температуре в течение 20 мин для развития окраски.

Затем растворы фотометрируют относительно «*нулевого раствора*» в кювете с толщиной слоя 3 см при длине волны 540 нм.

7.3.2 Массовую концентрацию фторид-ионов (X, $мг/дм^3$) в пробе находят по градуировочному графику.

7.4 Обработка результатов анализа

Обработку результатов анализа выполняют следующим способом.

Массовую концентрацию фторид-ионов в воде, X, мг/дм^3, находят по формуле:

$$X = \frac{C \cdot V}{V_a}, \quad (1)$$

где C - массовая концентрация фтора в пробе, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;

V - объем раствора пробы, 50 см^3;

V_a - объем аликвоты пробы, (от 10 до 50 см^3).

8 Потенциометрический метод определения фторид-ионов

8.1 При выполнении анализа массовой концентрации фторид-ионов потенциометрическим методом применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, реактивы и растворы.

8.1.1 Средства измерений

Иономер универсальный любого типа с пределом допускаемой погрешности не более ±1,0 мВ или pH-метр-милливольтметр (далее pH-метр) с погрешностью измерений не более ±0,05 ед. pH, в комплекте:

- электрод фторселективный с отклонением потенциала электрода не более ±6 мВ/pF;
- электрод сравнения хлорсеребряный по ГОСТ 17792.
- электрод стеклянный по ГОСТ 16287.

Весы лабораторные высокого класса точности по ГОСТ 24104.

Колбы мерные 2-100-2 по ГОСТ 1770.

Пипетки градуированные 2-2-2-1, 2-2-2-5, 2-2-2-10 по ГОСТ 29228.

Пипетки с одной отметкой 2-2-2, 2-2-5, 2-2-10, 2-2-20, 2-2-25 по ГОСТ 29169.

Цилиндры мерные 1-50 по ГОСТ 1770.

Стандартные образцы (МСО, ГСО) состава раствора фторид-ионов с массовой концентрацией 1,0 мг/см^3 и относительной погрешностью 1 %.

8.1.2 Вспомогательное оборудование и материалы

Мешалка магнитная, обеспечивающая скорость вращения от 400 до 1200 об./мин.

Стаканы В(Н)-1-1000-ТХС по ГОСТ 25336.

Стаканы из полиэтилена/полипропилена вместимостью 50, 100 см^3.

Бутыли из полиэтилена с завинчивающейся крышкой вместимостью 100, 250, 500, 1000 см^3.

Фильтры бумажные беззольные «белая лента» по [1].

Пинцет медицинский.

8.1.3 Реактивы и растворы

Кислота соляная по ГОСТ 3118, х.ч. и разбавленная 1:4.

Кислота уксусная по ГОСТ 61, ч.д.а.

Натрий лимоннокислый 5,5-водный по ГОСТ 22280, ч.д.а.

Натрий уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 199, ч.д.а.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463, ч.д.а., растворы ионов фтора с массовой концентрацией 100; 10; 1,0; 0,1 мг/дм^3.

Буферный раствор с pH 5,0-5,5, приготовленный по 8.2.1.3.1.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 с удельной электрической проводимостью не более 5×10^{-4} См/м.

Примечание - Допускается применять другие типы средств измерений, посуду, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы, изготовленные по иной нормативно-технической документации, в том числе импортные, с аналогичными или лучшими метрологическими и/или техническими характеристиками.

8.2 Подготовка к выполнению анализа

8.2.1 При подготовке к анализу проводят следующие работы.

8.2.1.1 Отбор и хранение проб по 7.2.1.1.

8.2.1.2 Подготовка посуды по 7.2.1.2.

8.2.1.3 Приготовление растворов

8.2.1.3.1 Приготовление буферного раствора с pH 5.0-5.5

Навеску натрия уксуснокислого 3-водного массой 61,5 г помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, растворяют в (100-150) см^3 дистиллированной воды, добавляют 0,28 г лимоннокислого натрия, 15 см^3 уксусной кислоты, доводят объем раствора до метки этой же водой и перемешивают. Величину pH раствора контролируют с помощью pH-метра.

Срок годности раствора - 3 мес.

8.2.1.3.2 Приготовление растворов фторид-ионов

Раствор F-1 фторид-ионов с массовой концентрацией 1000 мг/дм^3 готовят следующим образом: навеску натрия фтористого массой 0,2211 г, предварительно высушенного до постоянной массы при температуре (100–105) °С, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в воде, доводят объём раствора до метки этой же водой и перемешивают.

Раствор хранят в герметично закрытой полиэтиленовой (полипропиленовой) посуде.

Срок годности раствора *F-1* – 1 год.

Раствор F-2 фторид-ионов с массовой концентрацией 100 мг/дм^3 готовят следующим образом: 10 см^3 раствора F-1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 50 см^3 буферного раствора с pH 5.0-5.5, доводят объём до метки этой же водой, перемешивают, переносят в емкость из полиэтилена (полипропилена), герметично закрывают.

Срок годности раствора *F-2* – 3 мес.

Раствор F-3 фторид-ионов с массовой концентрацией 10 мг/дм^3 готовят следующим образом: 10 см^3 раствора F-2 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 50 см^3 буферного раствора с pH 5.0-5.5, доводят объём до метки водой, перемешивают, переносят в емкость из полиэтилена (полипропилена), герметично закрывают.

Раствор F-3 применяют свежеприготовленный.

Раствор F-4 фторид-ионов с массовой концентрацией 1,0 мг/дм^3 готовят следующим образом: 10 см^3 раствора F-3 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 50 см^3 буферного раствора с pH 5.0-5.5, доводят объём до метки водой, перемешивают, переносят в емкость из полиэтилена (полипропилена), герметично закрывают.

Раствор F-4 применяют свежеприготовленный.

Раствор F-5 фторид-ионов с массовой концентрацией 0,1 мг/дм^3 готовят следующим образом: 10 см^3 раствора F-4 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 50 см^3 буферного раствора с pH 5.0-5.5, доводят объём до метки водой, перемешивают, переносят в емкость из полиэтилена (полипропилена), герметично закрывают.

Раствор F-5 применяют свежеприготовленный.

Примечание - Допускается готовить растворы F-2 – F-5 фторид-ионов путем последовательного 10-кратного разведения стандартных образцов (категории МСО, ГСО) с массовой концентрацией 1,0 мг/см^3 и относительной погрешностью не более 1 % с добавлением буферного раствора с pH 5,0-5,5 из расчета 1:1 по отношению к растворителю (воде).

8.2.1.4 Подготовку средств измерений к работе и порядок измерений обеспечивают согласно их руководству по эксплуатации, средства измерений должны быть поверены.

8.2.1.5 Построение градуировочного графика

В четыре стакана вместимостью 50 см^3 вносят последовательно, по 50 см^3 растворов F-5, F-4, F-3, F-2 с массовой концентрацией фторид-ионов 0,1; 1,0; 10; 100 мг/дм^3, соответственно.

Затем измеряют потенциал Е1, Е2, Е3, Е4 градуировочных растворов, поочередно устанавливая их на магнитную мешалку от меньшей концентрации к большей.

Через 2 мин при непрерывном перемешивании согласно инструкции по эксплуатации иономера/pH-метра измеряют потенциал ион-селективного электрода, мВ.

Показания записывают после установления постоянного значения потенциала.

Для каждого градуировочного раствора проводят по три параллельных измерения потенциала. За результат принимают их среднее арифметическое.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовую концентрацию фторид-ионов (мг/дм^3) растворов F-5 –F-2, по оси ординат - значения их измеренных потенциалов, мВ.

Периодичность построения градуировочного графика - один раз в три месяца, а также в случае смены партии реактивов, ремонта, замены средства измерения.

Примечание - Допускается для выполнения вычислений результатов анализа использовать таблицы, основанные на зависимости результата от одной или нескольких переменных величин, входящих в формулу расчёта.

8.2.1.6 Определение градиента (S) фторселективного электрода

По результатам построения градуировочного графика по 8.2.1.4 определяют разность потенциалов между градуировочными образцами с массовыми концентрациями 0,1 и 1,0 мг/дм^3; 1,0 и 10 мг/дм^3 и 10 и 100 мг/дм^3.

Градиент S1 (мВ) при массовой концентрации фторид-ионов меньше 10 мг/дм^3 рассчитывают по формуле:

$$S1 = \frac{|E_1 - E_2| + |E_2 - E_3|}{2} \qquad (2)$$

где E_1 – потенциал раствора F-5 с массовой концентрацией фторид–ионов 0,1 мг/дм^3, мВ;

E_2 – потенциал раствора F-4 с массовой концентрацией фторид–ионов 1,0 мг/дм^3, мВ;

E_3 – потенциал раствора F-3 с массовой концентрацией фторид–ионов 10 мг/дм^3, мВ.

Градиент S2 (мВ) при массовой концентрации фторид–ионов меньше 100 мг/дм^3 рассчитывают по формуле:

$$S2 = \frac{|E_2 - E_3| + |E_3 - E_4|}{2} \qquad (3)$$

где E_4 – потенциал раствора F-2 с массовой концентрацией фторид–ионов 100 мг/дм^3, мВ.

Величина крутизны фторидной характеристики электрода (градиент (S), должна быть в пределах от 52 до 64 мВ/pF.

Периодичность определения градиента – с каждой серией проб.

8.3 Порядок проведения анализа

8.3.1 При выполнении измерений массовой концентрации фторид-ионов в воде потенциометрическим методом выполняют следующие операции.

Пробу воды тщательно перемешивают и фильтруют через фильтр «белая лента». Первую порцию фильтрата отбрасывают.

При каждом измерении выполняют по два параллельных определения.

8.3.1.1 Отбирают пипеткой аликвотную часть пробы объемом (5-25) $см^3$ и помещают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, добавляют пипеткой 25 $см^3$ буферного раствора с pH 5,0-5,5, доводят до метки водой, перемешивают.

Подготовленный раствор пробы переливают в полиэтиленовый/ полипропиленовый стакан вместимостью 50 $см^3$, выдерживают, примерно, 15 мин и устанавливают на магнитную мешалку. Аналогично 8.2.1.4 в раствор пробы опускают электроды измерительной системы и через 2 мин при непрерывном перемешивании измеряют потенциал ион-селективного электрода, мВ. Показания записывают после установления постоянного значения потенциала.

По окончании измерения электроды отмывают дистиллированной водой, при ее трехкратной замене.

Остатки влаги с поверхности электродов удаляют фильтровальной бумагой.

8.3.1.2 Если измеренная концентрация фторид-ионов в пробе равна или менее 0,2 $мг/дм^3$, то поступают следующим образом: 25 $см^3$ пробы помещают в полиэтиленовый стаканчик вместимостью 50 $см^3$, добавляют пипеткой 0,5 $см^3$ раствора *F-3* с массовой концентрацией фторид-ионов 10 $мг/дм^3$ и 25 $см^3$ буферного раствора, устанавливают на магнитную мешалку. Далее проводят измерение согласно 8.3.1.1.

8.4 Обработка результатов анализа

Обработку результатов измерений выполняют следующим способом.

Массовую концентрацию фторид-ионов в анализируемом растворе, X, $мг/дм^3$, вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C_x \cdot K \cdot V}{V_1} \qquad (4)$$

где C_x – количество фторидов в анализируемом растворе, найденное по градуировочному графику, $мг/дм^3$;

V – объем раствора пробы по 8.3.1.1, равный 50 $см^3$;

V_1 – аликвотная часть анализируемого раствора, отобранная для измерения, $см^3$;

К – коэффициент разбавления пробы (если пробу не разбавляли, то К=1).

9 Контроль качества результатов анализа

9.1 Контроль качества результатов анализа включает в себя оперативный контроль процедуры измерений и контроль стабильности результатов анализа согласно РМГ 76.

9.2 Оперативный контроль процедуры измерений проводят на основе оценки повторяемости при реализации отдельно взятой контрольной процедуры.

9.2.1 Контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерения рабочих проб, получаемых в соответствии с настоящим стандартом.

9.2.2 Процедура контроля повторяемости предусматривает сравнение абсолютного расхождения между двумя параллельными результатами определения концентрации фторид-ионов (X_1 и X_2) в рабочей пробе с пределом повторяемости, r, в мг/дм^3:

$$|X_1 - X_2| \le r \cdot \overline{X_n}, \qquad (5)$$

где $\overline{X_n}$ - среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений фторид-ионов в воде, мг/дм^3.

Значения предела повторяемости, r, отн.ед., приведены в таблице 1.

При выполнении условия (5) приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного используют их общее среднее значение.

Примечание - Допускается применять методы проверки приемлемости результатов измерений согласно Разделу 5 ГОСТ ИСО 5725-6.

9.2.3 Если условие (5) не выполнено, процедуру анализа повторяют (при условии пригодности раствора проб). При повторном превышении предела повторяемости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

9.3 Оперативный контроль процедуры анализа проводят на основе оценки воспроизводимости при реализации отдельно взятой контрольной процедуры.

9.3.1 Абсолютное расхождение между результатами измерений X_1 и X_2, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости, R, мг/дм^3:

$$|X_1 - X_2| \le R \cdot \overline{\overline{X}}, \quad (6)$$

где $\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов двух определений фторид-ионов в воде, полученных в условиях воспроизводимости, мг/дм^3.

Значения предела воспроизводимости, R, отн.ед., приведены в таблице 1.

9.3.2 При выполнении условия (6) приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного используют их общее среднее значение (при необходимости).

Примечание - Допускается применять методы проверки приемлемости результатов измерений согласно Разделу 5 ГОСТ ИСО 5725-6.

9.3.3 Если условие (6) не выполнено, процедуру анализа повторяют. При повторном превышении предела воспроизводимости R выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

9.3.4 Оперативный контроль воспроизводимости проводят не реже одного раза в месяц.

9.4 Оперативный контроль погрешности

9.4.1 Оперативный контроль погрешности результатов анализа с применением метода добавок проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля $K_д$.

9.4.2 Образцами для контроля являются рабочие пробы воды. Объем отобранной пробы воды для контроля должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. В одну из частей пробы вносят добавку раствора Б (В) или (F-3 – F-2) фторид-ионов в зависимости от реализуемого метода определения.

9.4.3 Величина добавки должна составлять от 50 % до 100 % от содержания фтоид-ионов в исходной пробе. Объем добавки не должен превышать 5 % объема раствора пробы. Если содержание фторид-ионов в исходной пробе меньше нижней границы диапазона измерений, то величина добавки должна в 2-3 раза превышать нижнюю границу диапазона измерений.

9.4.4 Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_k = \overline{X}^{/} - \overline{X} - C_д \quad (7)$$

где $\overline{X}$ – результат контрольного измерения массовой концентрации фторид-ионов в рабочей пробе, мг/дм^3;

$\overline{X}'$ – результат контрольного определения массовой концентрации фторид-ионов в пробе с известной добавкой, мг/дм^3;

$C_д$ – величина добавки фторид-ионов, мг/дм^3.

9.4.5 Норматив контроля $K_д$ рассчитывают по формуле:

$$K_д = \sqrt{\Delta^2_{\overline{X}'} + \Delta^2_{\overline{X}}} \quad (8)$$

где $\Delta_{\overline{X}}$ и $\Delta_{\overline{X}'}$ – показатели точности результатов анализа (границы абсолютной погрешности измерений для вероятности Р = 0,95), согласно таблице 1, соответствующие содержанию фторид-ионов в рабочей пробе и в пробе с добавкой, соответственно, мг/дм^3.

9.4.6 Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_к \le K_д \quad (9)$$

Если неравенство (9) не выполняется, то процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении данного условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

9.4.7 Оперативный контроль погрешности результатов анализа проводят не реже одного раза в месяц.

9.5 Контроль стабильности результатов анализа проводят по контрольной карте. Построение и анализ контрольной карты проводят в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-6.

Примечание - Допускается проведение оперативного контроля процедуры измерений с применением СО, соответствующих ГОСТ 8.315, или аттестованных смесей (АС), соответствующих СТ РК 2.10, согласно РМГ 76.

10 Форма представления результатов измерений

10.1 Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ P=0,95}, \quad (10)$$

где $\overline{X}$ – результат измерений (n=2), мг/дм^3;

Δ – значение показателя точности измерений (границы абсолютной погрешности при вероятности Р=0,95, для n = 2) для значения $\overline{X}$, мг/дм^3.

Значения показателя точности, Δ, отн.ед., приведены в таблице 1.

10.2 Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

$$\overline{X} \pm U \quad \text{для} \quad P=0,95, k=2, \tag{11}$$

где $\overline{X}$ – результат анализа (n=2), мг/дм^3;

U – значение расширенной неопределенности $\overline{X}$ результата анализа для уровня доверия, примерно, P=0,95 и коэффициента охвата k=2, мг/дм^3.

Значения расширенной неопределенности U, отн. ед., соответствуют показателю точности, Δ, отн.ед., согласно таблице 1.

10.3 Численные значения результата анализа должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности/неопределенности, с числом значащих цифр не более двух.

11 Требования безопасности и охраны окружающей среды

11.1 При выполнении определений массовой концентрации фторид-ионов соблюдают требования:

– техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007;

– электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019;

– содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать предельно допустимых концентраций по ГОСТ 12.1.005;

– помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по СТ РК 1174.

11.2 Отработанные растворы утилизируют в порядке установленном на предприятии.

11.3 Все работы с реактивами и растворами проводят в вытяжном шкафу при включенной вентиляции.

11.4 Дополнительных требований по экологической безопасности не предъявляется.

12 Требования к квалификации оператора

К выполнению анализа и обработке их результатов допускают лиц, имеющих высшее или среднее специальное химическое образование, или опыт работы в химической лаборатории, прошедшие соответствующий инструктаж, освоившие метод анализа и прошедшие процедуры контроля точности результатов анализа с положительным результатом.

Библиография

[1] Кодекс Республики Казахстан от 9 января 2007 года № 212-III «Экологический кодекс Республики Казахстан» (с изменениями и дополнениями по состоянию на 15.06.2015 г.).

[2] Санитарные правила «Санитарно-эпидемиологические требования к водоисточникам, местам водозабора для хозяйственно-питьевых целей, хозяйственно-питьевому водоснабжению и местам культурно-бытового водопользования и безопасности водных объектов», утвержденные Приказом Министра национальной экономики Республики Казахстан от 16 марта 2015 года № 209.

УДК 621.3.089.6 **МКС 13.060.01**

Ключевые слова: качество воды, фотометрический метод, потенциометрический метод, фторид-ионы

Басуға _____ ж. қол қойылды Пішімі 60х84 1/16
Қағазы офсеттік. Қаріп түрі «KZ Times New Roman»,
«Times New Roman»
Шартты баспа табағы 1,86. Таралымы ____ дана. Тапсырыс ____

«Қазақстан стандарттау және сертификаттау институты»
республикалық мемлекеттік кәсіпорны
010000, Астана қаласы, Орынбор көшесі, 11 үй,
«Эталон орталығы» ғимараты
Тел.: 8 (7172) 79 33 24

gost.e-ecolog.ru