МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

Р У К О В О Д Я Щ И Й  Д О К У М Е Н Т

РД
52.24.533–
2017

# МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФТОРИДОВ В ВОДАХ
## Методика измерений фотометрическим методом с лантан-ализаринкомплексоном в присутствии ацетона

Ростов-на-Дону
2017

gost.e-ecolog.ru

## Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд хим. наук (руководитель разработки), Ю.А. Андреев, канд. хим. наук (ответственный исполнитель) Н.С. Тамбиева, О.А. Михайленко

3 СОГЛАСОВАН с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 31.01.2017 и Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 06.02.2017

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 08.02.2017

ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 02.03.2017 № 83

5 АТТЕСТОВАН ФГБУ «ГХИ».
Свидетельство об аттестации методики измерений № 533.RA.RU.311345−2016 от 27.06.2016

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» от 13.02.2017 за номером РД 52.24.533−2017

7 ВЗАМЕН Методики измерений «Фотометрическое определение фторид-ионов в природных водах с лантан-ализаринкомплексоном в присутствии ацетона» / Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. − С. 143-145

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2027 год
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ – 10 лет

© Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2017

## Содержание

1 Область применения ..... 1
2 Нормативные ссылки ..... 1
3 Требования к показателям точности измерений ..... 2
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам ..... 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства ..... 3
4.2 Реактивы и материалы ..... 4
5 Метод измерений ..... 4
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды ..... 5
7 Требования к квалификации операторов ..... 5
8 Требования к условиям измерений ..... 5
9 Подготовка к выполнению измерений ..... 6
9.1 Отбор и хранение проб ..... 6
9.2 Приготовление растворов и реактивов ..... 6
9.3 Приготовление градуировочных растворов ..... 8
9.4 Установление градуировочной зависимости ..... 8
9.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики ..... 9
10 Порядок выполнения измерений ..... 9
11 Обработка результатов измерений ..... 10
12 Оформление результатов измерений ..... 11
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории ..... 12
13.1 Общие положения ..... 12
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости ..... 12
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб ..... 13
13.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок ..... 14
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости ..... 15
Приложение А (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованного раствора фторида натрия AP-F для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации фторидов фотометрическим методом ..... 16

## Введение

Фтор в природе чаще всего встречается в виде плавикового шпата $CaF_2$, селлаита $MgF_2$, криолита $AlF_3 \cdot 3NaF$. Значительные количества его содержатся в фосфорных минералах – фосфорите, апатите.

Основными естественными источниками поступления фтора в водные объекты являются выщелачивание фторсодержащих минералов, а также вулканические выбросы. Антропогенное загрязнение водных объектов фтором обусловлено их выносом со сточными водами ряда промышленных (химического, металлургического, стекольного, керамического и др.) и сельскохозяйственных производств. Источником поступления фтора в природные воды являются также атмосферные осадки, куда он попадает при горении топлива, в виде промышленных выбросов, с почвенной пылью.

В водах фтор может присутствовать как в виде свободных фторид-ионов, так и в виде комплексных ионов $[FeF_4]^-$, $[FeF_5]^{2-}$, $[FeF_6]^{3-}$, $[AlF_6]^{3-}$ и др.

Фториды относится к устойчивым компонентам природных вод. На его миграционную способность заметно влияют только ионы кальция, образующие с фторидами малорастворимое соединение. Большое значение имеет режим углекислоты, которая растворяет карбонат кальция. Щелочной характер вод способствует подвижности фторидов. Выщелачиванию фторидов из пород способствуют сульфаты, поэтому для вод с высокой концентрацией сульфатов характерны более высокие концентрации фторидов. Обычно концентрация их в поверхностных водах суши ниже 1 мг/дм$^3$, но в подземных водах может достигать 10 мг/дм$^3$. Внутригодовые колебания концентрации фторидов в природных водах обычно невелики. При отсутствии источников существенного загрязнения фториды в основном поступают в реки с грунтовыми водами. В паводковый период доля питания за счет грунтовых вод уменьшается, поэтому в паводковый период концентрация фторидов всегда ниже, чем в меженный.

Фториды имеют существенное значение для нормального течения физиологических процессов в организме человека и животных; как недостаток, так и избыток фтора в воде оказывают негативное воздействие на многие системы организма, прежде всего костную.

Содержание фторидов в природных водах нормируется. Предельно допустимая концентрация (ПДК) для водных объектов рыбохозяйственного назначения составляет 0,75 мг/дм$^3$, для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения от 0,75 до 1,500 мг/дм$^3$ в зависимости от региона.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

# МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФТОРИДОВ В ВОДАХ. Методика измерений фотометрическим методом с лантан-ализаринкомплексоном в присутствии ацетона

Дата введения – 2017–07–10

## 1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации фторидов в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,020 до 2,000 мг/дм$^3$ фотометрическим методом с лантан-ализаринкомплексоном в присутствии ацетона.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

## 2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

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 17.1.5.04–81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

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

ГОСТ Р 31861–2012 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ Р ИСО 5725–6–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

МИ 2881–2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа

Примечания

1 Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделах 4, А.3 и А.4 (приложение А).

2 При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверять действие ссылочных нормативных документов:

- национальных стандартов - в информационной системе общего пользования - на официальном сайте национального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году;

3 Если ссылочный нормативный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться замененным (измененным) нормативным документом. Если ссылочный нормативный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

## 3 Требования к показателям точности измерений

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

| Диапазон измерения массовой концентрации фторидов<br>X, мг/дм$^3$ | Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости)<br>$\sigma_r$, мг/дм$^3$ | Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости)<br>$\sigma_R$, мг/дм$^3$ | Показатель правильности (границы систематической погрешности)<br>$\pm\Delta_c$, мг/дм$^3$ | Показатель точности (границы погрешности)<br>$\pm\Delta$, мг/дм$^3$ |
|---|---|---|---|---|
| От 0,020 до 0,050 включ. | 0,003 | 0,005 | 0,005 | 0,010 |
| Св. 0,050 до 2,000 включ. | 0,001 + 0,0029·X | 0,003 + 0,020·X | 0,005+0,016·X | 0,008+0,042·X |

Предел обнаружения фторидов 0,006 мг/дм$^3$.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;

– оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

## 4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

### 4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

4.1.1 Фотометр или спектрофотометр любого типа (КФК-3, ПЭ- 300, ПЭ-5400, Unico 1201 и др.).

4.1.2 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г, дискретность отсчета не более 0,0002 г.

4.1.3 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 500 г, дискретность отсчета 0,001 г.

4.1.4 pH-метр или иономер любого типа (pH-150, Экотест-2000, Эксперт-001, Анион-4100 и др.) с электродами для измерения pH.

4.1.5 Государственный стандартный образец состава водных растворов фторид-ионов ГСО 7188-95 или аналогичный с массовой концентрацией фторид-иона 1,00 мг/см$^3$ (далее – ГСО).

4.1.6 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 или 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см$^3$ – 7 шт., 100 см$^3$ – 2 шт., 250 см$^3$ – 2 шт., 500 см$^3$ – 2 шт.

4.1.7 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1 или 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см$^3$ – 2 шт., 2 см$^3$ – 3 шт., 5 см$^3$ – 1 шт.

4.1.8 Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 см$^3$ – 2 шт.

4.1.9 Цилиндры мерные исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см$^3$ – 4 шт., 100 см$^3$ – 2 шт., 250 см$^3$ – 1 шт., 500 см$^3$ – 1 шт.

4.1.10 Колбы конические Кн исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 со стеклянными или пластиковыми пробками вместимостью 50 см$^3$ – 30 шт.

4.1.11 Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336-82 диаметром: 36 мм – 1 шт., 56 мм – 1 шт.

4.1.12 Стаканы В-1, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см$^3$ – 3 шт., 600 см$^3$ – 2 шт.

4.1.13 Стаканчики для взвешивания СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 4 шт.

4.1.14 Чашка выпарительная № 2 по ГОСТ 9147-80.

4.1.15 Посуда стеклянная для хранения растворов вместимостью 500 см$^3$ из светлого и темного стекла.

4.1.16 Посуда полиэтиленовая для хранения проб воды и растворов вместимостью 50, 100, 250, 500 см$^3$.

4.1.17 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

4.1.18 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

4.1.19 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

### 4.2 Реактивы и материалы

При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

4.2.1 Натрий фтористый (фторид натрия), ч.д.а. по ГОСТ 4463-76 (при отсутствии ГСО).

4.2.2 Ализаринкомплексон, ч.д.а. по ТУ 6-09-4547-77.

4.2.3 Лантан азотнокислый, 6-водный (нитрат лантана), ч.д.а. по ТУ 6-09-4676-78.

4.2.4 Натрий уксуснокислый 3-водный (ацетат натрия), ч.д.а. по ГОСТ 199-78.

4.2.5 Натрия гидроокись (гидроксид натрия), ч.д.а. по ГОСТ 4328-77.

4.2.6 Кислота уксусная, х.ч. по ГОСТ 61-75.

4.2.7 Кислота соляная, х.ч. по ГОСТ 3118-77.

4.2.8 Ацетон ос.ч 9-5 по ТУ 2633-039-44493179-00 или ацетон х.ч. по ТУ 2633-018-44493179-98 или ацетон ч.д.а. по ГОСТ 2603-79.

4.2.9 Ацетилацетон, ч.д.а. по ГОСТ 10259-78.

4.2.10 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.11 Хлорид кальция обезвоженный, ч. по ТУ 6-09-4711-81 (для эксикатора).

4.2.12 Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-86.

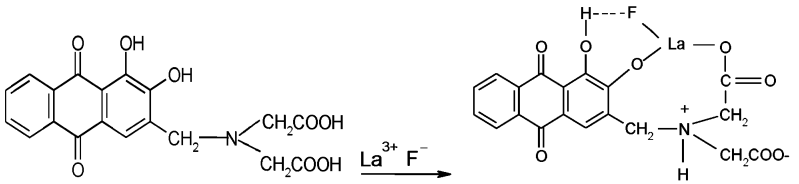
4.2.13 Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам.

4.2.14 Универсальная индикаторная бумага (от pH 0 до 12) по ТУ 2642-054-23050963-2008.

Примечание - Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

## 5 Метод измерений

Метод измерений массовой концентрации фторидов основан на образовании окрашенного в сиренево-синий цвет тройного комплекса ализаринкомплексона, лантана (III) и фторида.




Интенсивность окраски увеличивается в присутствии ацетона. Максимум оптической плотности комплекса наблюдается при 620 нм.

## 6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации фторидов в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в государственных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2-му, 3-му и 4-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных ПДК в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Особых требований по экологической безопасности не предъявляется.

## 7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц со средним профессиональным образованием, имеющие стаж работы в лаборатории не менее 6 мес и освоившие методику.

## 8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С ..... 22 ± 5;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.)..... от 84,0 до 106,7 (от 630 до 800);
- влажность воздуха при температуре 25 °С, %, не более ..... 80;
- напряжение в сети0, В ..... 220 ± 22;
- частота переменного тока в сети питания, Гц ..... 50 ± 1.

## 9 Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

### 9.1 Отбор и хранение проб

Отбор проб для определения фторидов производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 31861. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 31861. Пробы помещают в полиэтиленовую или полипропиленовую посуду. Пробы, содержащие взвешенные вещества, фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм или бумажный фильтр «синяя лента», отбрасывая первую порцию фильтрата. В герметично закрытой посуде пробы допускается хранить в темном месте при комнатной температуре до месяца. Объем отбираемой пробы не менее 50 $см^3$.

### 9.2 Приготовление растворов

#### 9.2.1 Раствор гидроксида натрия, 0,1 моль/$дм^3$

Растворяют 2,0 г гидроксида натрия в 500 $см^3$ дистиллированной воды.

Срок хранения в плотно закрытой полиэтиленовой посуде не более месяца.

#### 9.2.2 Раствор соляной кислоты, 0,5 моль/$дм^3$

Растворяют 21 $см^3$ концентрированной соляной кислоты в 480 $см^3$ дистиллированной воды.

При хранении в склянке с плотно закрытой пробкой срок годности не ограничен.

#### 9.2.3 Раствор ализаринкомплексона

В стакан вместимостью 600 $см^3$ помещают (0,120±0,002) г ализаринкомплексона, добавляют 80 $см^3$ дистиллированной воды и растворяют при периодическом перемешивании стеклянной палочкой примерно 10 мин. Затем порциями по 2 $см^3$ добавляют раствор гидроксида натрия, 0,1 моль/$дм^3$, до полного растворения ализаринкомплексона. После добавления каждой порции раствора гидроксида натрия раствор ализаринкомплексона оставляют примерно на 20 мин, периодически перемешивая. Обычно для полного растворения ализаринкомплексона достаточно добавить 6 $см^3$ раствора гидроксида натрия. При этом на дне стакана не должно оставаться крупинок ализаринкомплексона, просматривающихся

через дно стакана. После растворения ализаринкомплексона приливают 350 см$^3$ дистиллированной воды, добавляют (0,125±0,005) г ацетата натрия, 1,5 см$^3$ раствора соляной кислоты по 9.2.2, и хорошо перемешивают. Проверяют pH раствора по индикаторной бумаге, который должен быть в пределах от 4 до 5. При необходимости корректируют pH, добавляя растворы соляной кислоты или гидроксида натрия. Раствор из стакана переносят в мерную колбу вместимостью 500 см$^3$, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Раствор хранят в темной склянке в холодильнике не более месяца.

### 9.2.4 Раствор нитрата лантана

Навеску нитрата лантана (0,1085±0,0005) г помещают в мерную колбу вместимостью 500 см$^3$, добавляют примерно 250 см$^3$ дистиллированной воды и перемешивают до растворения нитрата лантана. Доводят раствор до метки дистиллированной водой и вновь перемешивают.

Раствор нитрата лантана хранят в склянке в холодильнике не более месяца.

### 9.2.5 Ацетатный буферный раствор, pH 4,3±0,1

В мерную колбу вместимостью 250 см$^3$ помещают (26,25±0,01) г ацетата натрия и растворяют в 150 см$^3$ дистиллированной воды. Добавляют мерным цилиндром 25 см$^3$ уксусной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Проверяют значение кислотности полученного раствора с помощью pH-метра и, в случае необходимости, корректируют добавлением уксусной кислоты или раствора гидроксида натрия.

Раствор хранят в герметичной склянке не более месяца в холодильнике.

### 9.2.6 Смешанный реагент

В склянке темного стекла подходящей вместимости смешивают 2 части (по объему) ацетатного буферного раствора, 10 частей раствора нитрата лантана, 10 частей раствора ализаринкомплексона и 25 частей ацетона (например, 20 см$^3$ ацетатного буферного раствора, 100 см$^3$ раствора нитрата лантана, 100 см$^3$ раствора ализаринкомплексона и 250 см$^3$ ацетона).

Смешанный реагент хранят в склянке темного стекла с плотно закрытой пробкой в холодильнике не более недели.

### 9.3 Приготовление градуировочных растворов

9.3.1 Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией фторидов 1,00 мг/см$^3$. При отсутствии ГСО допускается приготовление градуировочных растворов из аттестованного раствора АР-F с массовой концентрацией фторидов 1,00 мг/см$^3$. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении А.

9.3.2 Для приготовления градуировочного раствора № 1 с массовой концентрацией фторидов 0,100 мг/см$^3$ с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой отбирают 5,00 см$^3$ раствора ГСО или аттестованного раствора, помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см$^3$, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Раствор хранят в полиэтиленовом флаконе при комнатной температуре в течение 3 мес.

Если концентрация фторидов в ГСО не равна точно 1,00 мг/см$^3$, рассчитывают их массовую концентрацию в градуировочном растворе № 1 соответственно концентрации конкретного образца.

9.3.3 Для приготовления градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией фторидов 0,00500 мг/см$^3$ отбирают пипеткой с одной отметкой 5,00 см$^3$ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см$^3$, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

При комнатной температуре раствор хранят в полиэтиленовом флаконе не более месяца.

### 9.4 Установление градуировочной зависимости

При выполнении измерений массовой концентрации фторидов в водах выполняют следующие операции:

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 50 см$^3$ градуированными пипетками вместимостью 1,0; и 5,0 см$^3$ приливают 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 см$^3$ градуировочного раствора № 2, доводят растворы до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация фторидов в полученных образцах составит соответственно 0,020; 0,050; 0,100; 0,200; 0,300; 0,500 мг/дм$^3$. Отбирают цилиндром вместимостью 25 см$^3$ по 15 см$^3$ каждого из полученных образцов, помещают их в сухие конические колбы вместимостью 50 см$^3$ со стеклянной или пластиковой пробкой и проводят определение фторидов в соответствии с разделом 10. Для приготовления холостого опыта используют дистиллированную воду.

Градуировочную зависимость оптической плотности от массовой концентрации фторидов рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают при использовании новой партии ализаринкомплексона, а также при замене измерительного прибора, но не реже 1 раза в год.

### 9.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

9.5.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при приготовлении нового смешанного реагента. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 9.4 (не менее 3).

Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении условия

$$|X_Г - C_Г| \le \sigma_R , \qquad (1)$$

где $X_Г$ – результат контрольного измерения массовой концентрации фторидов в образце, мг/дм$^3$;

$C_Г$ – приписанное образцу значение массовой концентрации фторидов, мг/дм$^3$;

$\sigma_R$ – показатель воспроизводимости для концентрации $C_Г$, мг/дм$^3$ (см.таблицу 1).

Если условие стабильности не выполняется для одного градуировочного образца, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия, выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерение с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять условию (1), устанавливают новую градуировочную зависимость.

9.5.2 При выполнении условия (1) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями массовой концентрации фторидов в образцах. Эта разность должна иметь как положительное, так и отрицательное значение, если же все значения имеют один знак, это говорит о наличии систематического отклонения. В таком случае требуется установить новую градуировочную зависимость.

## 10 Порядок выполнения измерений

10.1. Мерным цилиндром вместимостью 25 см$^3$ отбирают 15 см$^3$ отфильтрованной пробы воды и помещают ее в сухую колбу со стеклянной или пластиковой пробкой вместимостью 50 см$^3$. Отмеривают 15 см$^3$ смешанного реагента цилиндром вместимостью 25 см$^3$, приливают его к пробе, закрывают пробкой и перемешивают. Одновременно с серией проб воды выполняют холостой опыт, используя 15 см$^3$ дистиллированной воды.

Через 40 мин измеряют оптическую плотность пробы в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 620 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами – в диапазоне длин волн от 590 до 630 нм) относительно холостого опыта. Оптическая плотность раствора (относительно одновременно приготовленного холостого опыта) стабильна в течение суток.

10.2 В том случае, когда оптическая плотность пробы выходит за пределы градуировочной зависимости, повторяют измерения после разбавления пробы воды. Для разбавления отбирают пипеткой с одной отметкой аликвоту пробы воды, помещают ее в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Аликвоту для разбавления следует выбирать таким образом, чтобы массовая концентрация фторидов в пробе после разбавления находилась в пределах от 0,20 до 0,50 $мг/дм^3$.

10.3 Наиболее существенное мешающее влияние на результаты определения фторидов оказывает алюминий, образующий с фторид-ионами прочные комплексы. Мешающее влияние алюминия имеет нелинейный характер и зависит от соотношения концентраций алюминия и фторидов. Если массовая концентрация алюминия не превышает 0,04 $мг/дм^3$, либо отношение массовой концентрации растворенного алюминия к массовой концентрации фторидов в анализируемой пробе составляет менее 0,4, влиянием алюминия можно пренебречь во всем диапазоне измеряемых концентраций фторидов.

Мешающее влияние алюминия можно устранить, маскируя его ацетилацетоном, либо введением поправочного коэффициента (при известной концентрации алюминия).

Для устранения влияния алюминия с помощью ацетилацетона в отмеренную для анализа аликвоту пробы приливают пипеткой 0,3 $см^3$ ацетилацетона, перемешивают 30 с, а затем добавляют смешанный реагент.

10.4 Мешающее влияние может также оказать железо (III) при концентрациии в анализируемой пробе более 0,5 $мг/дм^3$, редко встречающейся в природных и очищенных сточных водах.

При высокой концентрации железа уменьшить его влияние можно разбавлением пробы, если концентрация фторидов достаточно велика. В противном случае следует использовать другую методику измерений.

## 11 Обработка результатов измерений

11.1 Массовую концентрацию фторидов в анализируемой пробе воды X, $мг/дм^3$, вычисляют по градуировочной зависимости.

Если измерение проводилось после разбавления, массовую концентрацию фторидов в исходной пробе воды X, $мг/дм^3$, рассчитывают по формуле

$$X = X_{гр} \cdot \frac{50}{V}, \qquad (2)$$

где $X_{гр}$ – массовая концентрация фторидов в разбавленной пробе, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм$^3$;

50 – объем мерной колбы, см$^3$;

V – аликвота анализируемой пробы воды, отобранная для разбавления по п. 10.2, см$^3$.

11.2 Если в анализируемой пробе массовая концентрация растворенного алюминия превышает 0,04 мг/дм$^3$, а устранение его влияния с помощью ацетилацетона по 10.3 не проводилось, в результат измерения следует внести поправку, позволяющую учесть потери фторидов, обусловленные образованием прочных комплексов с алюминием. В таком случае массовую концентрацию фторидов в анализируемой пробе воды X, мг/дм$^3$, рассчитывают по формулам

$$X = \frac{X_{гр}}{0,99 - 0,094 \cdot Z}, \qquad (3)$$

если Z принимает значения от 0,4 до 5,0 включительно;

$$X = \frac{X_{гр}}{0,64 - 0,010 \cdot Z} \qquad (4)$$

если Z принимает значения свыше 5,0 до 50 включительно;

где $X_{гр}$ – массовая концентрация фторидов в пробе, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм$^3$;

Z - отношение массовой концентрации растворенного алюминия в анализируемой пробе $C_{Al}$, мг/дм$^3$, к массовой концентрации фторидов, найденной по градуировочной зависимости, мг/ дм$^3$ вычисляют по формуле

$$Z = \frac{C_{Al}}{X_{гр}}. \qquad (5)$$

Примечание – Если выполнялось измерение массовой концентрации фторидов в разбавленной пробе, массовую концентрацию алюминия также рассчитывают для разбавленной пробы.

## 12 Оформление результатов измерений

12.1 Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \ (P = 0,95), \qquad (6)$$

где ± Δ – границы характеристик погрешности измерения для данной массовой концентрации фторидов (см. таблицу 1).

Численное значение результата измерения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение характеристики погрешности; последние не должны содержать более двух значащих цифр.

12.2 Допустимо представлять результат в виде

$$X \pm \Delta_л \ (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (7)$$

где ± $\Delta_л$ – границы характеристик погрешности результатов анализа, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений.

## 13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

### 13.1 Общие положения

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

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

13.1.2 Периодичность оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

### 13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Оперативный контроль повторяемости осуществляют для одной из 8-ми или 10-ти рабочих проб. Для этого отобранную пробу воды делят на две части, и выполняют анализ в соответствии с разделом 10.

13.2.2 Результат контрольной процедуры $r_к$, мг/дм$^3$, рассчитывают по формуле

$$r_к = \left| X_1 - X_2 \right|, \qquad (8)$$

где $X_1$, $X_2$ – результаты параллельных измерений массовой концентрации фторидов в пробе, мг/дм$^3$.

13.2.3 Предел повторяемости $r_п$, мг/дм$^3$, рассчитывают по формуле

$$r_п = 2{,}77 \cdot \sigma_r \quad (9)$$

где $\sigma_r$ – показатель повторяемости для массовой концентрации, равной $(X_1 + X_2)/2$, мг/дм$^3$ (см.таблицу 1).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п \quad (10)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (10) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля. В случае превышения предела повторяемости, поступают в соответствии ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

### 13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб

13.3.1 Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб применяют, если массовая концентрация фторидов в рабочей пробе превышает 0,3 мг/дм$^3$. В противном случае используют метод добавок, приведенный в 13.4.

13.3.2 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

13.3.3 Результат контрольной процедуры $К_к$, мг/дм$^3$, рассчитывают по формуле

$$К_к = X'' + \left(\frac{50}{V} - 1\right) \cdot X' - X - С_д, \quad (11)$$

где $X''$ – результат контрольного измерения массовой концентрации фторидов в пробе, разбавленной в $\frac{50}{V}$ раз с известной добавкой, мг/дм$^3$;

$X'$ – результат контрольного измерения массовой концентрации фторидов в пробе, разбавленной в $\frac{50}{V}$ раз, мг/дм$^3$;

$X$ – результат измерения массовой концентрации фторидов в рабочей пробе, мг/дм$^3$;

$С_д$ – концентрация добавки, мг/дм$^3$.

13.3.4 Норматив контроля К, мг/дм$^3$, рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{\Delta^2_{лх''} + \left(\frac{50}{V} - 1\right)^2 \Delta^2_{лх'} + \Delta^2_{лх}} \quad , \qquad (12)$$

где $\Delta_{лх''}$ ($\Delta_{лх'}$, $\Delta_{лх}$) – значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие концентрации фторидов в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, рабочей пробе), мг/дм$^3$.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лх''} = 0{,}84 \cdot \Delta_{х''}$, $\Delta_{лх'} = 0{,}84 \cdot \Delta_{х'}$ и $\Delta_{лх} = 0{,}84 \cdot \Delta_{х}$

13.3.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$| К_к | \le К \, , \qquad (13)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (13) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (13) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

### 13.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.4.1 Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_{к1}$ с нормативом контроля $К_1$.

13.4.2 Результат контрольной процедуры $К_{к1}$, мг/дм$^3$ рассчитывают по формуле

$$К_{к1} = X''' - X - С_д, \qquad (14)$$

где $X'''$ – результат контрольного измерения массовой концентрации фторидов в пробе с известной добавкой, мг/дм$^3$;

X – результат измерения массовой концентрации фторидов в рабочей пробе, мг/дм$^3$;

$С_д$ – концентрация добавки, мг/дм$^3$.

Норматив контроля погрешности $К_1$, мг/дм$^3$ рассчитывают по формуле

$$K_1 = \sqrt{(\Delta_{лх'})^2 + (\Delta_{лх})^2}, \quad (15)$$

где $\Delta_{лх'}$, $(\Delta_{лх})$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации фторидов в пробе с добавкой (рабочей пробе).

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лх'}=0,84\cdot\Delta_{x'}$ и $\Delta_{лх}=0,84\cdot\Delta_{x}$, где $\Delta_{x'}, \Delta_{x}$ – приписанные методике значения характеристик погрешности, соответствующие концентрации определяемого компонента в пробе с добавкой и рабочей пробе, соответственно.

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_{к_1}| \le K_1, \quad (16)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (16) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (16) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

## 14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости R, мг/дм$^3$, рассчитывают по формуле

$$R = 2,77\cdot\sigma_R \quad (17)$$

где $\sigma_R$ – показатель воспроизводимости, мг/дм$^3$ (см. таблицу 1).

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5) или МИ 2881.

14.3 Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

## Приложение А
(рекомендуемое)

## Методика приготовления аттестованного раствора фторида натрия АР-F для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации фторидов фотометрическим методом

### А.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованного раствора фторида натрия, предназначенного для установления градуировочных характеристик и контроля точности результатов измерений массовой концентрации фторидов в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом.

### А.2 Метрологические характеристики

А.2.1 Аттестованное значение массовой концентрации фторидов в аттестованном растворе АР-F составляет 1,00 мг/см$^3$.

А.2.2 Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации фторидов в аттестованном растворе АР-F составляют ± 0,010 мг/см$^3$ (Р=0,95).

### А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства

А.3.1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г, дискретность отсчета не более 0,0002 г.

А.3.2 Колба мерная 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 250 см$^3$.

А.3.3 Стаканчик для взвешивания СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.

А.3.4 Воронка лабораторная, тип В по ГОСТ 25336-86 диаметром 56 мм.

А.3.5 Чашка выпарительная № 2 по ГОСТ 9147-80.

А.3.6 Флакон полиэтиленовый с навинчивающейся пробкой вместимостью 250 см$^3$.

А.3.7 Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

А.3.8 Хлорид кальция обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81, ч.

А.3.9 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

### А.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

А.4.1 Натрий фтористый (фторид натрия), ч.д.а. по ГОСТ 4463-76. Массовая доля основного вещества не менее 99 %.

А.4.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

### А.5 Процедура приготовления аттестованного раствора АР-F

На весах высокого класса точности взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой (0,5530±0,0005) г фторида натрия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре 110 ºС в течение 2 ч и охлажденного в эксикаторе до комнатной температуры. Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 см$^3$, растворяют в дистиллированной воде, доводят раствор до метки на колбе и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию 1,00 мг/см$^3$.

### А.6 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР-F

Аттестованное значение массовой концентрации фторидов С, мг/см$^3$, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m \cdot 19{,}00 \cdot 1000}{V \cdot 41{,}99}, \qquad (А.1)$$

где m – масса навески фторида натрия, г;

19,00 и 41,99 – молярная масса фторид-иона и фторида натрия, соответственно, г/моль;

V – вместимость мерной колбы, см$^3$;

1000 – коэффициент перевода граммов в миллиграммы, мг/г.

Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации фторидов в растворе АР-F $\Delta$, мг/см$^3$, проводится по формуле

$$\Delta = C \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \qquad (А.2)$$

где $\Delta_\mu$ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ, %;

μ – массовая доля основного вещества в реактиве, приписанная реактиву квалификации ч.д.а., %;

$\Delta_m$ – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

$\Delta_V$ – предельное значение возможного отклонения объема мерной колбы от номинального значения, см$^3$.

Погрешность установления массовой концентрации фторидов в растворе АР-F равна

$$\Delta = 1{,}00 \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{99}\right)^2 + \left(\frac{0{,}001}{0{,}5530}\right)^2 + \left(\frac{0{,}3}{250}\right)^2} = 0{,}010 \text{ мг/см}^3.$$

### А.7 Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях.

### А.8 Требования к квалификации исполнителей

Аттестованный раствор может готовить специалист с высшим или средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 6 мес.

### А.9 Требования к маркировке

На флакон с аттестованным раствором должна быть наклеена этикетка с указанием условного обозначения аттестованного раствора, величины массовой концентрации фторидов в растворе, погрешности ее установления и даты приготовления.

### А.10 Условия хранения

Аттестованный раствор АР-F хранят в плотно закрытом полиэтиленовом флаконе в течение года.

# Лист регистрации изменений

| Номер изме-нения | Номер страницы | | | | Номер документа (ОРН) | Подпись | Дата | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | измененной | замененной | новой | аннулированной | | | внесения изм. | введения изм. |
| | | | | | | | | |

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
**Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»**

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (863) 222-44-70
Телефон (863) 297-51-63
E-mail: gost.e-ecolog.ru

# СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики измерений № 533.RA.RU.311345−2016

Методика измерений массовой концентрации фторидов в водах фотометрическим методом с лантан-ализаринкомплексоном в присутствии ацетона,

разработанная федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»), пр-т Стачки, д. 198, г. Ростов-на-Дону (23 с.),

и регламентированная РД 52.24.533-2017 «Массовая концентрация фторидов в водах. Методика измерений фотометрическим методом с лантан-ализаринкомплексоном в присутствии ацетона»,

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика выполнения измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает метрологическими характеристиками, приведенными в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности измерений и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

| Диапазон измерения массовой концентрации фторидов<br>X, мг/дм$^3$ | Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости)<br>$\sigma_r$, мг/дм$^3$ | Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости)<br>$\sigma_R$, мг/дм$^3$ | Показатель правильности (границы систематической погрешности)<br>$\pm\Delta_c$, мг/дм$^3$ | Показатель точности (границы погрешности)<br>$\pm\Delta$, мг/дм$^3$ |
|---|---|---|---|---|
| От 0,020 до 0,050 включ. | 0,003 | 0,005 | 0,005 | 0,010 |
| Св. 0,050 до 2,000 включ. | 0,001 + 0,0029· X | 0,003 + 0,020· X | 0,005+0,016·X | 0,008+0,042·X |

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95

| Диапазон измерения массовой концентрации фторидов X, мг/дм$^3$ | Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) $\sigma_r$, мг/дм$^3$ | Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в лаборатории) $\sigma_R$, мг/дм$^3$ |
|---|---|---|
| От 0,020 до 0,050 включ. | 0,008 | 0,014 |
| Св. 0,050 до 2,000 включ. | 0,003 + 0,0080· X | 0,008 + 0,055· X |

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости, погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.533-2017.

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Дата выдачи свидетельства 27.06.2016.

Директор М.М. Трофимчук

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru