ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФБУ «Федеральный центр
анализа и оценки техногенного
воздействия»
_____ С.А. Хахалин
"08" ноября 2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

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

ПНД Ф 16.1.54-2008
ФР.1.31.2009.05747

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2008 г.
(издание 2011 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Директор
Филиала «ЦЛАТИ по Енисейскому региону» ФБУ «ЦЛАТИ по СФО» – г. Красноярск Л.Е. Березова

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

Главный инженер ФБУ «ФЦАО», к.х.н. В.С. Талисманов

Разработчик:

Филиал «ЦЛАТИ по Енисейскому региону»
ФБУ «ЦЛАТИ по СФО» – г. Красноярск
Адрес: 660055, Россия, г. Красноярск, ул. Джамбульская, д. 10
Тел. (391) 224 58 85, факс: (391) 224 23 97
E-mail: metodist@clati-er.ru

ВВЕДЕНИЕ

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

Диапазон измерений массовой доли фтора (фторид-ионов) от 1,0 до 200 млн$^{-1}$.

Если массовая доля фтора (фторид-ионов) в анализируемой пробе превышает 200 млн$^{-1}$, то требуется разбавление водной вытяжки.

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

1 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Значения показателя точности измерений[1] - расширенной относительной неопределенности измерений по настоящей методике при коэффициенте охвата k=2 приведены в таблице 1. Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении.

Таблица 1 -Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, млн$^{-1}$	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u,%	Расширенная относительная неопределенность[2], U, при коэффициенте охвата k =2, %
От 1,0 до 5,0 вкл.	20	40
Св. 5,0 до 50 вкл.	15	30
Св. 50 до 200 вкл.	11	22

Значения показателя точности методики используют при:

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

[1] В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п.3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений.

[2] Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности P=0,95.

2 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

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

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ, МАТЕРИАЛЫ

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

3.1 Средства измерений, оборудование и материалы

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

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

Примечания:

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

2.Средства измерений должны быть поверены в установленном порядке.

3.2 Реактивы и материалы

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

Примечания:

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

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

4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений необходимо соблюдать следующие требования безопасности.

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

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

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

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

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

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

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

6 УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

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

7 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

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

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

8.1 Приготовление растворов

8.1.1 Приготовление насыщенного раствора хлористого калия для заполнения вспомогательного электрода

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

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

Натрий хлористый прокаливают в фарфоровой чашке в муфельной печи при температуре (500±5) °С в течение 30-40 минут. Навеску 58,50 г натрия хлористого (прокаленного), 0,26 г натрия лимоннокислого ($Na_3C_6H_5O_7$*5,5 H_2O) и 102,00 г натрия уксуснокислого ($NaC_2H_3O_2$*3 H_2O) количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ и растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, затем добавляют 15,0 $см^3$ ледяной уксусной кислоты. Раствор перемешивают и доводят дистиллированной водой до метки. Значение pH=(5,5±0,1) проверяют потенциометрически.

Срок хранения не более 1 месяца.

8.1.3 Приготовление градуировочных растворов из навески фторида натрия

8.1.3.1 Приготовление раствора фторида натрия с молярной концентрацией 10^{-2} моль/$дм^3$ (0,01 Н) или 190,0 мг/$дм^3$

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

8.1.3.2 Приготовление раствора фторида натрия с молярной концентрацией 10^{-3} моль/$дм^3$ (0,001 Н) или 19,00 мг/$дм^3$

Пипеткой вместимостью 25 $см^3$ отбирают 25 $см^3$ раствора фторида натрия с молярной концентрацией 10^{-2} моль/$дм^3$ (0,01 Н), вносят в мерную

колбу вместимостью 250 $см^3$ и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки.

Раствор используют свежеприготовленный.

8.1.3.3 Приготовление раствора фторида натрия с молярной концентрацией 10^{-4} моль/$дм^3$ (0,0001 Н) или 1,90 мг/$дм^3$

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

Раствор используют свежеприготовленный.

8.1.3.4 Приготовление раствора фторида натрия с молярной концентрацией $2 \cdot 10^{-5}$ моль/$дм^3$ (0,00002 Н) или 0,380 мг/$дм^3$

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

Раствор используют свежеприготовленный

8.1.3.5 Приготовление раствора фторида натрия с молярной концентрацией 10^{-5} моль/$дм^3$ (0,00001 Н) или 0,190 мг/$дм^3$

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

Раствор используют свежеприготовленный.

8.1.4 Приготовление градуировочных растворов из ГСО состава раствора фторид-ионов

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

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

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

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

Раствор используют свежеприготовленный.

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

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

Раствор используют свежеприготовленный.

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

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

Раствор используют свежеприготовленный.

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

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

Раствор используют свежеприготовленный.

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

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

Раствор используют свежеприготовленный.

8.2 Подготовка фторид-селективного электрода

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

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

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

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

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

8.3 Подготовка вспомогательного электрода ЭВЛ-1М31

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

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

8.4 Проверка крутизны характеристики фторидного электрода

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

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

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

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

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

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

Полученное значение S сравнивают с расчетным значением при данной температуре.

Расчетное значение крутизны фторидной характеристики электрода Sp, мВ/pF

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

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

0,1984 – температурный коэффициент крутизны фторидной характеристики;

t – температура раствора, °С.

8.5 Подготовка прибора

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

8.6 Установление градуировочной характеристики

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

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

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

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

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

8.7 Проверка стабильности градуировки

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

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

$$|\overline{X} - C| \leq 1{,}96 \cdot C \cdot 0{,}01 \cdot u_{I\,(\text{ТОЕ})} \qquad (3)$$

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

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

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

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

$u_r < u_{I\,(\text{ТОЕ})} < u_R$,

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

$u_{I\,(ТОЕ)}$ - стандартное отклонение (СКО) промежуточной прецизионности, приведенное в бюджете неопределенности;

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

Значения u_r и u_R, $u_{I\,(ТОЕ)}$ приведены в приложении А.

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

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

8.8 Определение влажности пробы

8.8.1 Подготовка чашек для взвешивания

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

8.8.2 Определение влажности пробы

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

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

где g – содержание гигроскопической влаги, %;

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

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

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

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

Определяют коэффициент пересчета на абсолютно-сухую пробу:

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

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

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

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

где m – масса пробы, взятая для анализа

K – коэффициент пересчета (формула 6).

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

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

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

10 ОБРАБОТКА (ВЫЧИСЛЕНИЕ) РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

где: C - содержание фторидов, найденное по графику, $мг/дм^3$;

V - объем раствора пробы, $см^3$;

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

К - коэффициент пересчета массы навески воздушно-сухой пробы в абсолютно - сухую, определенный по п. 8.8

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

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

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

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

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

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

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

Диапазон измерений, млн$^{-1}$	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Критический диапазон (относительное значение допускаемого расхождения четырех результатов параллельных определений), $CR_{0,95}$, %
от 1,0 до 5,0 вкл.	28	36
св. 5,0 до 50 вкл.	20	25
св. 50 до 200 вкл.	14	18

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

$\overline{X} \pm U$,

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

U – расширенная неопределенность при k = 2, млн $^{-1}$, вычисляемая по формуле:

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

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

Допустимо результат измерений представлять в виде:

$$\overline{X} \pm U_д, \text{ млн}^{-1},$$

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

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

12 ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

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

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

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

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

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

13 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

13.1 Общие положения

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

- оперативный контроль процедуры измерений;

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

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

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

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

$$\left|\overline{X}_1 - \overline{X}_2\right| \le 0{,}01 \cdot u_{I(ТОБ)} \cdot 2{,}8 \cdot \overline{\overline{X}}, \qquad (11),$$

где $\overline{X}_1$, $\overline{X}_2$ – результаты полученные в условиях промежуточной прецизионности, млн$^{-1}$;

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

$u_{I\,(ТОЕ)}$ – стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, %.

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

13.2.2 Контроль точности с использованием метода добавок

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

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

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

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

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

C – величина добавки, млн$^{-1}$.

Норматив контроля К рассчитывают по формуле;

$$K = \sqrt{U^2_{л,\overline{X}'} + U^2_{л,\overline{\overline{X}}}}, \qquad (13)$$

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

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

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

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

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

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, при выполнении условия:

$$K_к \leq K, \qquad (14)$$

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

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
(РОСПРИРОДНАДЗОР)
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ
ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ»
(ФБУ «ФЦАО»)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 022/01.00301-2010/2011

Методика измерений массовой доли водорастворимых форм фтора (фторид-ионов) в пробах водной вытяжки почв методом прямой потенциометрии,

предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава почв,

разработанная Филиалом «ЦЛАТИ по Енисейскому региону» ФБУ «ЦЛАТИ по СФО» г. Красноярск, 660055, г. Красноярск, ул. Джамбульская, д. 10

и содержащаяся в ПНД Ф 16.1.54-2008 «Методика измерений массовой доли водорастворимых форм фтора (фторид-ионов) в пробах водной вытяжки почв методом прямой потенциометрии, 2011 г., на 10 листах.

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с **Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.**

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

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 2 листах.

Директор ФБУ «ФЦАО» **С.А. Хахалин**

Дата выдачи: 25.10.2011 г.

МП

125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1, тел.: (495) 943-29-44, www.fcao.ru

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ, изготовлен ЗАО "Орлиан" (лицензия № 05-05-09/003 ФНС РФ) тел.: 545-6068, 508-7617, г. Москва, 2009 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

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

1 Показатели точности измерений[1] приведены в таблице 1

Таблица 1 -Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, млн$^{-1}$	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u,%	Расширенная относительная неопределенность[2], U, при коэффициенте охвата k =2, %
От 1,0 до 5 включ.	20	40
Св. 5 до 50 включ.	15	30
Св. 50 до 200 включ.	11	22

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации фторид-ионов

Таблица 2 - Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации фторид-ионов

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность		
		(от 1,0 – 5) млн$^{-1}$	(от 5- 50) млн$^{-1}$	(от 50 -200) млн$^{-1}$
Приготовление градуировочных растворов, u_1,%	B	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и бидистиллированной воды, u_2, %	B	2,3	1,8	1,8
Подготовка проб к анализу, u_3, %	B	2,3	2,3	2,3
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[3], u_r (σ_r), %	A	10	7	5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, $u_{I(ТОВ)}$ ($\sigma_{ТОВ}$), %	A	17	12	8,5
Стандартное отклонение измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), %	A	20	14	10
Суммарная стандартная относительная неопределенность , u, %		20	15	11
Расширенная относительная неопределенность, U, при коэффициенте охвата k =2, %		40	30	22

Примечания.

1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.

2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.

[1] В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п.3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений.

[2] Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности P =0,95.

[3] Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях промежуточной прецизионности.

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

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

3 Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Таблица 3 - Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Наименование операции	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Значение норматива при вероятности P=0,95, %		
		(от 1,0 – 5) млн$^{-1}$	(от 5- 50) млн$^{-1}$	(от 50 -200) млн$^{-1}$
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений отнесенный к среднему арифметическому	r		
		28	20	14
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	R^4		
		56	39	28

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

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

gost.e-ecolog.ru