

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

УТВЕРЖАЮ

Директор филиала

ЦЛАТИ

«10» ноября 2017 г.

«10» ноября 2017 г.

Л.В. Березова

2017 г.

**Количественный химический анализ почв**

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

**ФР.1.31.2017.27474**

**(М 3-2017)**

**Красноярск 2017**

**Право тиражирования и реализации принадлежит:**

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

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

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



**Разработчик:**

Филиал «ЦЛАТИ по Енисейскому региону»

ФГБУ «ЦЛАТИ по СФО» - г. Красноярск

Адрес: 660055, г. Красноярск, ул. Джамбульская, 10

Тел. 8(391) 224 22 83, факс 224 23 97

E-mail: clati-er.ru@clati-er.ru

## СОДЕРЖАНИЕ МЕТОДИКИ

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

## 1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

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

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

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

## 2 ТРЕБОВАНИЯ К ПОКАЗАТЕЛЯМ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

### 2.1 Нормы погрешности измерений

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

### 2.2 Приписанные характеристики погрешности измерений и ее составляющих

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

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

Диапазон измерений, млн <sup>-1</sup>	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_{rel} \%$	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_{rel} \%$	Показатель точности (границы в которых находится относительная погрешность при вероятности $P=0,95$ ), $\pm \delta, \%$
от 1,0 до 5,0 вкл.	10	20	40
св. 5,0 до 50,0 вкл.	7	14	30
св. 50,0 до 190 вкл.	5	10	22

Значения показателя точности методики используют при:

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

### 3 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

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

#### 4.1 Средства измерений

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

- диапазон измерения преобразователя в режиме измерения активности от минус 2 ед.рХ. до 14 ед.рХ., предел допускаемого значения абсолютной погрешности  $\pm 0,02$  ед.рХ;

- диапазон измерения ЭДС электродных систем (окислительно-восстановительный потенциал Eh)  $\pm 2000$  мВ, погрешность измерения  $\pm 2$  мВ.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

#### 4.2 Вспомогательные устройства

Сушильный шкаф электрический с регулятором температуры с погрешностью не более  $\pm 2$  °С.

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

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

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

Встряхиватель проб или перемешивающее устройство.

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

Чашки фарфоровые вместимостью 50 см<sup>3</sup>, 100 см<sup>3</sup> по ГОСТ 9147-80.

Стаканы полиэтиленовые или полипропиленовые вместимостью 100 см<sup>3</sup>, 250 см<sup>3</sup> по ТУ 229-018-23050963-99.

Банки полиэтиленовые с закручивающимися крышками, для хранения проб и реактивов вместимостью 500 см<sup>3</sup>, 1000 см<sup>3</sup>.

Полиэтиленовые пакеты для хранения проб.

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

Эксикатор по ГОСТ 25336-82.

Холодильник.

Бумага фильтровальная.

#### **4.3 Реактивы и государственные стандартные образцы**

- Натрий хлористый, ч.д.а. по ГОСТ 4233-77

- Натрий уксуснокислый трехводный, х.ч. по ГОСТ 199-78

- Натрий лимоннокислый трехзамещенный 5,5-водный, ч.д.а. по ГОСТ 22280-76

- Кислота уксусная (ледяная), х.ч. по ГОСТ 61-75

- Калий хлористый, ч.д.а. по ГОСТ 4234-77

- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

- Государственный стандартный образец состава раствора фторид-ионов, ГСО 8125 с массовой концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup>, относительная погрешность аттестованного значения ( $\pm 1$ ) %.

#### **Примечания:**

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

### **5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

При выполнении измерений соблюдают следующие требования безопасности:

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

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

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

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

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

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

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

## 6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

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

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

## 7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

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

## 8 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб почв и подготовку ее к анализу проводят по ГОСТ 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа» и ГОСТ 17.4.3.01-83 «Почвы. Общие требования к отбору проб».

Пробы отбирают в полиэтиленовые емкости с плотно закрывающейся крышкой (полиэтиленовые пакеты), хранят в холодильнике не более 10 суток.

## 9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

### 9.1 Приготовление растворов

9.1.1 Приготовление насыщенного раствора хлористого калия для заполнения вспомогательного электрода

Навеску 63 г хлористого калия переносят в стакан и растворяют в 200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды (температура воды 50-60 °С), затем раствор охлаждают до температуры  $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ . Срок хранения не более 6 месяцев.

9.1.2 Приготовление буферного раствора БРОИС  $\text{pH}=5,5 \pm 0,1$  (Буфер регулирования общей ионной силы)

Натрий хлористый прокалывают в фарфоровой чашке в муфельной печи при температуре  $(500 \pm 5) ^\circ\text{C}$  в течение 30-40 минут. Навеску 58,50 г натрия хлористого (прокаленного), 0,26 г натрия лимоннокислого ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5 \text{ H}_2\text{O}$ ) и 102,00 г натрия уксуснокислого ( $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ ) количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды,

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

## **9.2 Приготовление градуировочных растворов из ГСО состава раствора фторид-ионов**

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

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

### **9.2.2 Приготовление раствора № 2 фторид-ионов с концентрацией 38,00 мг/дм<sup>3</sup> (0,002 Н)**

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

### **9.2.3 Приготовление раствора № 3 фторид-ионов с концентрацией 30,00 мг/дм<sup>3</sup> (0,0016 Н)**

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

### **9.2.4 Приготовление раствора № 4 фторид-ионов с концентрацией 23,00 мг/дм<sup>3</sup> (0,0012 Н)**

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

### **9.2.5 Приготовление раствора № 5 фторид-ионов с концентрацией 19,0 мг/дм<sup>3</sup> (0,001 Н)**

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

### **9.2.6 Приготовление раствора № 6 фторид-ионов с концентрацией 1,90 мг/дм<sup>3</sup> (0,0001 Н)**

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

### **9.2.7 Приготовление раствора № 7 фторид-ионов с концентрацией 1,14 мг/дм<sup>3</sup> (0,00006 Н)**

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



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

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

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

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

### **9.3 Подготовка фторид-селективного электрода**

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

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

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

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

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

### **9.4 Подготовка вспомогательного электрода ЭВЛ-1М31**

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

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

### **9.5 Проверка крутизны характеристики фторидного электрода**

Для проверки крутизны характеристики фторидного электрода измеряют потенциал электрода в паре градуировочных растворов, массовая концентрация фторидов в которых меняется на порядок: (0,19 - 1,90), (1,90-19,00), (19,00-38,00) мг/дм<sup>3</sup> 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<sub>1</sub> и E<sub>2</sub> в паре градуировочных растворов с массовой концентрацией фторидов (0,19-1,90; 1,90-19,00; 19,00-38,00) при условиях измерения, приведенных в п. 9.6. Особенно тщательно следует промыть электрод в тех случаях, когда он сначала используется для измерения фторид-ионов в растворах с высокой, а затем, с низкой концентрацией.

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

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

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

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

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

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

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

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

0,1984 – температурный коэффициент крутизны фторидной характеристики;

$t$  – температура раствора, °С.

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

## 9.6 Подготовка прибора

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

## 9.7 Установление градуировочной характеристики

Для установления градуировочной характеристики в полиэтиленовые стаканчики наливают по 25 см<sup>3</sup> растворов фторид-ионов, подготовленных по п. 9.2, добавляют по 25 см<sup>3</sup> буферного раствора и измеряют потенциалы растворов от меньшей концентрации фторид-ионов к большей. Для этого стакан со смесью устанавливают на магнитную мешалку и при перемешивании раствора, погружают в него отмытые дистиллированной водой электроды. Перемешивая раствор с помощью магнитной мешалки, добиваются удаления пузырьков с торцевой поверхности электрода. Глубина погружения электродов и скорость перемешивания должны быть одинаковыми при всех измерениях. Температура градуировочных растворов не должна отличаться более чем на 1 °С. Измерения проводят последовательно в каждом растворе. Для каждого раствора измерения проводят 3 раза. Показания прибора записывают после установления постоянного значения потенциала.

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

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

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

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

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

Оценивание коэффициентов градуировочной зависимости проводят методом наименьших квадратов.

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

Массовая концентрация фторид-ионов, мг/дм <sup>3</sup>	Молярная концентрация фторид-ионов, моль/дм <sup>3</sup>	Значение обратного логарифма активности (концентрации) фторид-ионов, рF
0,190	$1 \cdot 10^{-5}$	5,0
0,380	$2 \cdot 10^{-5}$	4,7
1,14	$6 \cdot 10^{-5}$	4,2
1,90	$1 \cdot 10^{-4}$	4,0
19,0	$1 \cdot 10^{-3}$	3,0
23,0	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,9
30,0	$1,6 \cdot 10^{-3}$	2,8
38,0	$2 \cdot 10^{-3}$	2,7

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

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

### 9.8 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал или при смене реактивов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3-х образцов из приведенных в п. п. 9.2.1, 9.2.2).

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

$$|\bar{X} - C| \leq K_{2p} \quad (3)$$

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

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

$K_{2p}$  – значение погрешности построения градуировочной характеристики, соответствующее массе фторидов в образце для градуировки и установленное при реализации методики в лаборатории (может быть оценено, например, в соответствии с ГОСТ 12.1.016-97, приложение 3).

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

Если условия стабильности не выполняются для двух или более образцов или при повторном измерении градуировочного образца, то градуировочную характеристику признают нестабильной. В этом случае, выясняют причины и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При

повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики проверяют крутизну характеристики электрода и строят новый градуировочный график.

## 9.9 Определение влажности пробы

### 9.9.1 Определение влажности пробы гравиметрическим методом

#### 9.9.1.1 Подготовка чашек для взвешивания

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

#### 9.9.1.2 Определение влажности пробы

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

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

где  $g$  – содержание гигроскопической влаги, %;

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

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

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

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

Определяют коэффициент пересчета на абсолютно-сухую пробу:

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

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

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

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

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

$K$  – коэффициент пересчета (формула 6).

### 9.9.2 Определение влажности пробы инструментальным методом

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

## 10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Почву, высушенную до воздушно-сухого состояния, просеивают через сито с ячейками 1 мм и растирают в агатовой (или фарфоровой) ступке до состояния пудры. 10 г подготовленной пробы помещают в полиэтиленовый стакан, приливают 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

10.2 Содержимое стаканчика встряхивают в течение 15 мин и оставляют стоять на ночь. Затем перемешивают содержимое стаканчика круговым движением, отбирают 25 см<sup>3</sup> аликвоты в полиэтиленовый стакан, добавляют 25 см<sup>3</sup> буферного раствора. Стакан с анализируемой пробой устанавливают на магнитную мешалку и при перемешивании раствора, погружают в него отмытые дистиллированной водой электроды. Перемешивая раствор с помощью магнитной мешалки, добиваются удаления пузырьков с торцевой поверхности электрода. Глубина погружения электродов, скорость перемешивания, температура анализируемой пробы должны быть такими же как и при градуировке. Показания прибора снимают после установления постоянного значения потенциала. По градуировочному графику находят содержание фторид-ионов (водорастворимых) в пробе. Температура анализируемой воды не должна отличаться от температуры градуировочных растворов более чем на ( $\pm 1$ ) °C.

## 11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

где  $C$  – содержание фторидов, найденное по графику, мг/дм<sup>3</sup>;

$V$  – объем раствора пробы по п.10.1, см<sup>3</sup>;

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

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

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

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

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

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot r_0 \cdot \bar{X} \quad (10)$$

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

При невыполнении условия (10) необходимо дополнительно получить еще два результата параллельных определений. Если при этом расхождение ( $X_{max} - X_{min}$ ) результатов четырех параллельных определений равно или меньше критического диапазона ( $CR_{0,95}$ ), выраженного в единицах измеряемых содержаний для их среднего значения, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов четырех параллельных определений. Значения критического диапазона для четырех результатов параллельных определений в относительных единицах, %, приведены в таблице 3. Если расхождение ( $X_{max} - X_{min}$ ) больше  $CR_{0,95}$ , то в

качестве окончательного результата измерения может быть принята медиана результатов четырех параллельных определений. Кроме того, целесообразно выяснить причины появления неприемлемых результатов параллельных определений.

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

Диапазон измерений, $\text{млн}^{-1} (\text{мг/кг})$	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), $\text{г.}, \%$	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 50,0 вкл.	20	25
св. 50,0 до 190 вкл.	14	18

## 12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

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

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

где  $\Delta$  - показатель точности методики.

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

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

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

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

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

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

### 13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ В ДВУХ ЛАБОРАТОРИЯХ

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

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6 и МИ 2881. Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с п. 5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

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

Диапазон измерений, млн <sup>-1</sup> (мг/кг)	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 1,0 до 5,0 вкл.	56
св. 5,0 до 50,0 вкл.	39
св. 50,0 до 190 вкл.	28

### 14 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

#### 14.1 Общие положения

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

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

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

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

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

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot R_{\alpha_0} \cdot \bar{X} \quad (11)$$

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

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

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

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

#### 14.2.2 Контроль погрешности с использованием метода добавок

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

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

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

Результат контрольной процедуры  $K_K$  рассчитывают по формуле:

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

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

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

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

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле:

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

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

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

$$\Delta_{\bar{X}} = 0,01 \cdot \delta_{\bar{X}} \cdot \bar{X}.$$

$\delta_{\bar{X}'}, \delta_{\bar{X}}$  – значения характеристик погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации определяемого компонента в рабочей пробе с добавкой и в рабочей пробе соответственно, в относительных единицах, %.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, при выполнении условия:

$$|K_K| \leq K. \quad (14)$$

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



Таблица пересчета рF в мг/дм<sup>3</sup> фторид-ионов

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

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

1. Диапазон измерений, значения характеристики погрешности и ее составляющих

Диапазон измерений, $\text{мг л}^{-1}$	Относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости, $\sigma_{\text{p}}, \%$	Относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости, $\sigma_{\text{R}}, \%$	Границы относительной погрешности при вероятности $P=0.95$ , $\pm \delta, \%$
от 1,0 до 5,0 вкл.	10	20	40
св. 5,0 до 50,0 вкл.	7	14	30
св. 50,0 до 190 вкл.	5	10	22

Ведущий научный сотрудник ФГУП «УНИИМ»,  
эксперт-метролог  
(сертификат № RUM 02.51.335.00771-2)



О.Б.Пономарева  
12.07.2017



002742

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ  
(Росстандарт)

Федеральное государственное унитарное предприятие  
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»  
(ФГУП «УНИИМ»)

Государственный научный метрологический институт

**СВИДЕТЕЛЬСТВО**  
об аттестации методики (метода) измерений

№ 222.0166/RA.RU.311866/2017

Методика измерений массовой доли водорастворимых форм фторидов в пробах почв  
наименование методики, включая указание измеряемой величины, шкалы величины (шкалы измерений),

методом прямой потенциометрии,

объекта, диапазона и реализуемый способ измерений и, при необходимости, наименование дополнительных параметров

разработанная Филиалом "ЦЛАТИ по Енисейскому региону" ФГБУ "ЦЛАТИ по СФО" -

наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику  
г. Красноярск (660055, г. Красноярск, ул. Дзямбульская, 10)

содержащаяся в М 3-2017 "Количественный химический анализ почв. Методика

обозначение и наименование документа, содержащего методику, год утверждения, число страниц  
измерений массовой доли водорастворимых форм фторидов в пробах почв методом

прямой потенциометрии, год утверждения - 2017, 17 с.

Аттестация проведена на основе экспериментальных исследований.

теоретических и (или) экспериментальных исследований

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

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

Приказе Минпромторга России от 15.12.2015 N 4091, Приказе Минприроды от 7 декабря

другие нормативные правовые акты Российской Федерации, нормативные документы (при наличии)  
2012 № 425, ГОСТ Р 8.563-2009.

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

Директор

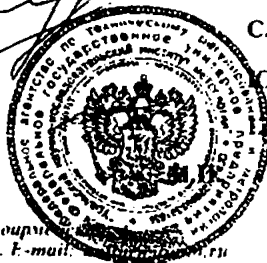
Зав. лабораторией

Дата выдачи

С.В. Медведевских

О.В. Канаева

07.2017



Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красной  
Тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-26-30, E-mail: