
**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)**

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

**РД
52.24.360–
2022**

**МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФТОРИДОВ В ВОДАХ
Методика измерений потенциометрическим методом
с ионоселективным электродом**

Ростов-на-Дону
2022

Предисловие

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

2 РАЗРАБОТЧИКИ Ю.А. Андреев, канд. хим. наук (руководитель разработки), Н.С. Тамбиева (ответственный исполнитель), Т.В. Князева, канд. хим. наук, В.Е. Котова, канд. хим. наук

3 СОГЛАСОВАН:

- с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 22.11.2022;

- с Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 25.11.2022

4 УТВЕРЖДЁН И ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 29.11.2022 № 743

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «ГХИ».

Свидетельство об аттестации методики измерений № 360.RA.RU.311345–2022 от 30.12.2022

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН головной организацией по стандартизации ФГБУ «НПО «Тайфун» 28.11.2022.

ОБОЗНАЧЕНИЕ РУКОВОДЯЩЕГО ДОКУМЕНТА

РД 52.24.360–2022

Внесена в Федеральный реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора, номер ФР.1.31.2023.45136

7 ВЗАМЕН РД 52.24.360–2008 «Массовая концентрация фторидов в водах. Методика выполнения измерений потенциометрическим методом с ионселективным электродом»

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2031 год.

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 7 лет

© Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2022

Право тиражирования и реализации принадлежит ФГБУ «ГХИ»

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Требования к показателям точности измерений	3
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам	3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства	3
4.2 Реактивы и материалы	5
5 Метод измерения	5
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды	6
7 Требования к квалификации операторов	6
8 Условия выполнения измерений	6
9 Подготовка к выполнению измерений	6
9.1 Отбор и хранение проб	6
9.2 Приготовление растворов	7
9.3 Приготовление градуировочных растворов	8
9.4 Подготовка иономера, измерительного и вспомогательного электродов к работе	10
9.5 Установление градуировочной зависимости	10
9.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики	12
10 Выполнение измерений	13
10.1 Мешающие влияния и их устранение	13
10.2 Выполнение измерений	13
11 Вычисление результатов измерений	14
12 Оформление результатов измерений	14
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории	15
13.1 Общие положения	15
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости	16
13.3 Алгоритм оперативного контроля погрешности измерений с использованием метода добавок	16
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости	17
Приложение А (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных растворов фторидов AP1-F и AP2-F	18
Приложение Б (справочное) Перевод значений pF в диапазоне от 4,00 до 5,00 в массовую концентрацию фторидов	22
Библиография	23

Введение

Фтор и его соединения достаточно распространены в природе и находятся в минералах (плавиковый шпат CaF_2 , криолит $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ и другие), почве, атмосфере, природных водах, растительных и животных организмах. Благодаря высокой реакционной способности фтора, в свободном виде он не встречается – за счёт взаимодействия с различными химическими элементами образуются преимущественно фторид-ионы (далее – фториды). Важной особенностью фторидов является их склонность к образованию комплексных соединений с ионами алюминия, железа (III) и другими различного состава $[\text{FeF}_4]^-$, $[\text{FeF}_5]^{2-}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{AlF}_5]^{2-}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$, что может затруднять его количественное определение в воде водных объектов, содержащей большое количество ионов металлов, которые являются сильными комплексообразователями.

Концентрация фторидов в поверхностных водах колеблется от сотых долей до нескольких десятков миллиграммов в кубическом дециметре, что обусловлено многообразием природно-климатических и гидрогеологических условий, а также различной растворимостью присутствующих в водах фторидов. Фториды относятся к устойчивым компонентам состава вод. На их миграционную способность наиболее заметно влияют только ионы кальция, образующие малорастворимое соединение CaF_2 . Большое значение также имеет диоксид углерода, который способен растворять карбонат кальция. Выщелачиванию фторидов из пород способствуют сульфаты, которые также снижают содержание ионов кальция, поэтому для вод с высокой концентрацией сульфатов характерны более высокие концентрации фторидов.

Основными естественными источниками поступления фторидов в водные объекты являются фторсодержащие минералы и вулканические выбросы. Антропогенное загрязнение водных объектов обусловлено выносом соединений фтора со сточными водами промышленных производств (горнорудных, металлургических, химических, стекольных, цементных, керамических и других). А также источником поступления фторидов в природные воды являются атмосферные осадки, грунтовые воды и почвы, особенно после использования фосфатных и суперфосфатных удобрений.

Фториды относятся к числу микроэлементов, для которых характерен резкий переход от физиологически полезных концентраций до концентраций, вызывающих токсический эффект.

Предельно допустимая концентрация фторидов для вод водных объектов рыбохозяйственного значения составляет $0,05 \text{ мг/дм}^3$ (в дополнение к фоновому содержанию, но не выше их суммарного содержания $0,75 \text{ мг/дм}^3$), для воды подземных и поверхностных водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования – $1,5 \text{ мг/дм}^3$; фтор для климатических районов I-IV – от $0,70$ до $1,5 \text{ мг/дм}^3$.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФТОРИДОВ В ВОДАХ Методика измерений потенциометрическим методом с ионоселективным электродом

Дата введения 2024–03–01

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации фторидов в природных и очищенных сточных водах в диапазоне от 0,04 до 190 мг/дм³ потенциометрическим методом с ионоселективным электродом.

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 61–75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

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

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

ГОСТ 4233–77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4234–77 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4328–77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4463–76 Реактивы. Натрий фтористый. Технические условия

ГОСТ 7584–84 Бумага лабораторная фильтровальная. Методы определения фильтрующей и разделительной способности

ГОСТ 9147–80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия.

ГОСТ 10652–73 Реактивы. Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (Трилон Б). Технические условия

ГОСТ 14919–83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия

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

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

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

ГОСТ 29224–91 Посуда лабораторная стеклянная. Термометры жидкостные стеклянные лабораторные. Принципы устройства, конструирования и применения

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

ГОСТ OIML R 76-1–2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р 52501–2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия

ГОСТ Р 53228–2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р 58144–2018 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ Р 59024–2020 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.

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

- стандартов – в информационной системе общего пользования – на официальном сайте федерального органа исполнительной власти в сфере стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячно издаваемого информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год;

- нормативных документов по метрологии (МИ) – по ежегодно издаваемому «Перечню нормативных документов в области метрологии», опубликованному по состоянию на 1 января текущего года.

Если ссылочный нормативный документ заменён (изменён), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться заменённым (изменённым) нормативным документом. Если на документ дана недатированная

ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учётом всех внесённых в него изменений. Если заменён ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если ссылочный нормативный документ отменён 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, приведённых в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации фторидов X , мг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм ³
От 0,04 до 190 включ.	$0,001+0,015 \cdot X$	$0,003+0,018 \cdot X$	$0,001+0,042 \cdot X$	$0,006+0,07 \cdot X$

Предел обнаружения фторидов потенциометрическим методом равен 0,01 мг/дм³.

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

4.1.1 Ионмер любого типа или рН-метр, работающий в режиме милливольтметра, снабжённый магнитной мешалкой, например, И-500 по [1] или «Экотест-2000» по [2] с пределом допускаемой абсолютной по-

грешности не более $\pm 1,5$ мВ или другого типа аналогичный по характеристикам.

4.1.2 Электрод измерительный, например, «ЭЛИТ-221» по [3], «ЭКОМ-F» по [4], «ЭЛИС-131 F» по [5] с началом диапазона измерения $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ и менее или другого типа с аналогичными характеристиками.

4.1.3 Электрод вспомогательный – хлорсеребряный ЭВЛ-1МЗ по [6] или другого типа с аналогичными характеристиками.

4.1.4 Весы неавтоматического действия (лабораторные) специального (I) класса точности по ГОСТ Р 53228 или ГОСТ OIML R 76-1, действительная цена деления (шкалы) 0,0001 г.

4.1.5 Весы неавтоматического действия (лабораторные) высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228 или ГОСТ OIML R 76-1, действительная цена деления (шкалы) 0,001 г или 0,01 г.

4.1.6 Государственный стандартный образец состава раствора фторид-ионов, ГСО 7261–96 (далее – ГСО) или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1 %.

4.1.7 Термометры лабораторные по ГОСТ 29224 с ценой деления не более 1 °С и диапазоном измерения температур от 0 °С до 50 °С – 1 шт., от 0 °С до 100 °С – 1 шт.

4.1.8 Колбы мерные 2-го класса точности, исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770, вместимостью: 100 см³ – 5 шт., 200 см³ – 5 шт., 500 см³ – 1 шт.

4.1.9 Пипетки градуированные 2 класса точности, исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227, вместимостью: 2 см³ – 1 шт., 25 см³ – 1 шт.

4.1.10 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 29169, вместимостью: 5 см³ – 2 шт., 10 см³ – 2 шт., 20 см³ – 3 шт.

4.1.11 Цилиндры мерные 2-го класса точности, исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770, вместимостью: 25 см³ – 4 шт., 50 см³ – 1 шт., 250 см³ – 1 шт.

4.1.12 Стаканы типа В исполнения 1 по ГОСТ 25336, вместимостью: 50 см³ – 30 шт., 100 см³ – 1 шт., 200 см³ – 1 шт., 250 см³ – 1 шт., 600 см³ – 1 шт.

4.1.13 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336 типа СВ-24/10 или СВ-34/12 – 3 шт.

4.1.14 Воронки типа В по ГОСТ 25336, диаметром 56 мм или 75 мм – 3 шт.

4.1.15 Чашка выпарительная номер 2 по ГОСТ 9147.

4.1.16 Эксикатор исполнения 2 по ГОСТ 25336, диаметром корпуса 140 мм или 190 мм.

4.1.17 Посуда пластиковая и стеклянная с закручивающимися крышками для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 дм³.

4.1.18 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.19 Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.

4.1.20 Промывалка.

4.1.21 Стеклянная палочка.

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

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Натрий фтористый (натрия фторид) по ГОСТ 4463, ч.д.а.

4.2.2 Натрий хлористый (натрия хлорид) по ГОСТ 4233, х.ч.

4.2.3 Натрий уксуснокислый 3-водный (натрия ацетат гидрат) по ГОСТ 199, х.ч.

4.2.4 Натрий лимоннокислый 5,5-водный (натрия цитрат гидрат), ГОСТ 22280, ч.д.а.

4.2.5 Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (Трилон Б) по ГОСТ 10652, ч.д.а.

4.2.6 Калий хлористый (калия хлорид) по ГОСТ 4234, х.ч.

4.2.7 Кислота уксусная по ГОСТ 61, х.ч.

4.2.8 Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144.

4.2.9 Кальций хлористый (кальция хлорид) обезвоженный по [7], ч. (для эксикатора).

4.2.10 Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» по [8].

4.2.11 Фильтровальная бумага по ГОСТ 7584.

4.2.12 Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328, ч.д.а.

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

5 Метод измерения

Выполнение измерений основано на измерении разности потенциалов ионоселективного и хлорсеребряного электродов в зависимости от активности фторидов в растворе. Измерения проводят в присутствии буферного раствора – индифферентного электролита, поддерживающего в анализируемом растворе постоянное значение водородного показателя (рН) и ионной силы. Концентрацию фторидов в пробе вычисляют по градуировочной зависимости разности потенциалов от обратного логарифма активности (равновесной концентрации) фторидов, равному показателю их активности (далее – рF). Потенциал ионоселективного электрода зависит только от концентрации свободных фторидов. Для перевода связанных в комплексные соединения фторидов в пробах воды в свободную форму в состав буферного раствора вводят цитрат натрия и трилон Б.

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 национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

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

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций 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 с высшим или средним профессиональным образованием, имеющих стаж работы в лаборатории не менее 12 мес и освоивших методику.

8 Условия выполнения 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.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб

9.1.1 Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации фторидов производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 59024 с помощью батометра или другого пробоотборного устройства в зависимости от задач исследования. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 59024.

9.1.2 Из пробоотборного устройства пробу воды без фильтрования переносят в пластиковые ёмкости с завинчивающимися крышками. Объём отбираемой пробы не менее 100 см³.

9.1.3 В герметично закрытой посуде пробы воды допускается хранить не более 1 мес.

9.2 Приготовление растворов

9.2.1 Ацетатно-цитратный буферный раствор (рН 5,0±0,2)

В стакан вместимостью 600 см³ помещают 52,0 г ацетата натрия 3-водного, 29,2 г хлорида натрия, 3,0 г цитрата натрия 5,5-водного и 0,3 г трилона Б, приливают 300 см³ дистиллированной воды. Соли растворяют полностью, перемешивая раствор при нагревании на водяной бане при температуре от 50 °С до 60 °С. После охлаждения до комнатной температуры полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, приливают 8 см³ уксусной кислоты. Стакан промывают трижды порциями по 30 см³ дистиллированной воды, промывную жидкость помещают в колбу. Раствор доводят дистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают.

Измеряют значение рН полученного раствора при помощи рН-метра. Если рН приготовленного раствора не соответствует требуемому значению, его корректируют, добавляя по каплям 10 %-ный раствор гидроксида натрия или концентрированную уксусную кислоту.

Срок хранения буферного раствора в плотно закрытой пластиковой посуде при комнатной температуре не более 1 мес и в холодильнике – не более 3 мес.

9.2.2 Насыщенный раствор хлорида калия

В стакан вместимостью 200 см³ помещают 60 г хлорида калия, наливают 140 см³ дистиллированной воды мерным цилиндром вместимостью 250 см³ и растворяют при нагревании на водяной бане при температуре от 50 °С до 60 °С, переливают в плотно закрывающуюся склянку. После охлаждения и осаждения кристаллов на дно склянки используют раствор над осадком для заполнения вспомогательного электрода.

Срок хранения раствора в стеклянной посуде не ограничен.

9.2.3 Подготовка бумажных фильтров

Бумажный фильтр «белая лента» складывают конусом по форме воронки и помещают в неё. Воронку выбирают таким образом, чтобы свернутый фильтр полностью помещался в воронку. Воронку устанавливают в стакан или колбу. Допускается при промывании фильтров применять другую посуду. Фильтр в воронке до краёв заливают дистиллированной водой дважды, прибавляя следующую порцию воды после полного стекания предыдущей. Высушенный на воздухе фильтр используют для выполнения измерений по 10.1.1.

9.2.4 Раствор гидроксида натрия, 10%-ный

Приготовление раствора 10%-ного гидроксида натрия проводят в вытяжном шкафу.

В стакан вместимостью 100 см³ помещают 5 г гидроксида натрия, добавляют при перемешивании стеклянной палочкой 45 см³ дистиллированной воды. После охлаждения раствор переносят в пластиковую посуду.

Срок хранения раствора в закрытой пластиковой посуде не ограничен.

9.3 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией фторид-ионов 1,00 мг/см³ (молярной концентрацией $5,26 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³) или из аттестованного раствора с молярной концентрацией $1,00 \cdot 10^{-1}$ моль/дм³. Методика приготовления аттестованных растворов приведена в приложении А.

9.3.1 Приготовление градуировочных растворов из ГСО

9.3.1.1 Для приготовления градуировочного раствора № 1 с молярной концентрацией фторидов $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ вскрывают две ампулы ГСО, их содержимое переносят в сухой стакан вместимостью 50 см³, градуированной пипеткой вместимостью 25 см³ отбирают 19 см³ раствора ГСО, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, объём раствора доводят дистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают. Полученному раствору приписывают значение рF, равное 2,00. Раствор хранят не более 3 мес.

Если массовая концентрация фторид-ионов в ГСО не равна точно 1,00 мг/см³ (и молярная концентрация – $5,26 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³), рассчитывают массовую (и молярную) концентрацию фторидов в градуировочном растворе № 1 соответственно концентрации конкретного образца.

9.3.1.2 Для приготовления градуировочного раствора № 2 с молярной концентрацией фторидов $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ отбирают пипеткой с одной отметкой 20,0 см³ градуировочного раствора № 1 с молярной концентрацией фторидов $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 200 см³, объём раствора доводят дистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают. Полученному раствору приписывают значение рF, равное 3,00. Раствор хранят не более 1 мес.

9.3.1.3 Для приготовления градуировочного раствора № 3 с молярной концентрацией фторидов $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ отбирают пипеткой с одной отметкой 20,0 см³ градуировочного раствора № 2 с молярной концентрацией $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью

200 см³, объём раствора доводят дистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают. Полученному раствору приписывают значение рF, равное 4,00. Раствор хранят не более 14 сут.

9.3.1.4 Для приготовления градуировочного раствора № 4 с молярной концентрацией фторидов $5,00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ отбирают пипеткой с одной отметкой 5,0 см³ градуировочного раствора № 2 с молярной концентрацией $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, объём раствора доводят дистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают. Полученному раствору приписывают значение рF, равное 4,30. Раствор хранят не более 5 сут.

9.3.1.5 Для приготовления градуировочного раствора № 5 с молярной концентрацией фторидов $1,00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см³ градуировочного раствора № 3 с молярной концентрацией $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, объём раствора доводят дистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают. Полученному раствору приписывают значение рF, равное 5,00. Раствор хранят не более 5 сут.

9.3.1.6 Для приготовления градуировочного раствора № 6 с молярной концентрацией фторидов $5,00 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ отбирают пипеткой с одной отметкой 5,00 см³ градуировочного раствора № 3 с молярной концентрацией $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, объём раствора доводят дистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают. Полученному раствору приписывают значение рF, равное 5,30. Раствор используют в день приготовления.

9.3.1.7 Для приготовления градуировочного раствора № 7 с молярной концентрацией фторидов $2,00 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ градуированной пипеткой вместимостью 2 см³ отбирают 2,00 см³ градуировочного раствора № 3 с молярной концентрацией $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, объём раствора доводят дистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают. Полученному раствору приписывают значение рF, равное 5,70. Раствор используют в день приготовления.

Градуировочные растворы № 1 – № 5 фторидов хранят при необходимости в пластиковой посуде с плотно закрывающимися крышками.

9.3.2 Приготовление градуировочных растворов из аттестованного раствора фторидов

При приготовлении градуировочных растворов из аттестованных в качестве градуировочного раствора № 1 с молярной концентрацией фторидов $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ применяют аттестованный раствор AP2-F (приложение А). Остальные градуировочные растворы готовят по 9.3.1.2 и далее.

9.4 Подготовка иономера, измерительного и вспомогательного электродов к работе

9.4.1 Подготовка иономера, измерительного и вспомогательного электродов к работе осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации или паспортом.

9.4.2 Особое внимание необходимо уделять условиям подготовки, эксплуатации и хранения измерительных электродов различных производителей, которые могут значительно отличаться друг от друга. Нарушения в эксплуатации электрода могут стать причиной некорректного измерения потенциала растворов, особенно при низких концентрациях фторидов.

9.4.3 Иономер устанавливают в лаборатории в месте, защищённом от попадания прямых солнечных лучей, вдали от нагревательных приборов и действия кондиционера. Для получения стабильных результатов необходимо контролировать температуру градуировочных и анализируемых растворов.

9.4.4 Перед выполнением измерений потенциала обязательно контролируют полноту отмыывания мембраны измерительного электрода и перемешивающих элементов от следов фторидов. Перемешивающие элементы необходимо промывать не менее трёх раз дистиллированной водой перед каждым измерением.

Стакан с дистиллированной водой устанавливают на магнитную мешалку, погружают в воду измерительный и вспомогательный электроды, перемешивающий элемент, предварительно осушив его фильтровальной бумагой, и, не перемешивая, измеряют потенциал.

Полученное значение не должно превышать минус (200 ± 30) мВ. В противном случае, электроды и перемешивающий элемент должны отмыываться дистиллированной водой до получения требуемого значения потенциала.

9.5 Установление градуировочной зависимости

9.5.1 Перед установлением градуировочной зависимости буферный и градуировочные растворы выдерживают при одной температуре не менее 2 ч в помещении, где будут выполняться измерения. Для измерения температуры воды в стакан вместимостью 250 см^3 помещают не менее 100 см^3 дистиллированной воды и термометр с диапазоном измерения температур от 0°C до 50°C .

9.5.2 В сухие стаканы вместимостью 50 см^3 помещают по 25 см^3 градуировочных растворов № 1 – № 7, используя мерные цилиндры вместимостью 25 см^3 , и приливают по $2,5 \text{ см}^3$ буферного раствора градуированной пипеткой вместимостью 5 см^3 . Количество требуемых стаканов для параллельных измерений выбирают по 9.5.5 и 9.5.6.

9.5.3 Для выполнения измерений каждый из стаканов с градуировочными растворами устанавливают на магнитную мешалку, погружают в раствор перемешивающий элемент, предварительно осушив его фильтровальной бумагой, измерительный и вспомогательный электроды. Включают магнитную мешалку и проводят измерение потенциала в градуировочных растворах от меньшей концентрации фторидов в градуировочном растворе № 7 ($2,00 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³) к большей в градуировочном растворе № 1 ($1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³).

Между измерениями при установлении градуировочной зависимости электроды не промывают дистиллированной водой, лишь осушают фильтровальной бумагой. Глубина погружения электродов и скорость перемешивания должны быть одинаковыми при всех измерениях. При выполнении измерения необходимо следить за тем, чтобы на поверхности мембраны ионоселективного электрода отсутствовали пузырьки воздуха и в растворе не образовывалась воронка.

9.5.4 Показания иономера записывают после установления постоянного значения потенциала. Время его установления зависит от концентрации фторидов в градуировочных растворах и может достигать нескольких минут. При низких значениях концентрации фторидов и/или при длительной эксплуатации измерительного электрода стабилизация показаний может занимать более длительное время. Если измеряемое значение потенциала градуировочного раствора изменяется не более чем на ± 1 мВ за 1 мин, его записывают как окончательный результат.

Одновременно измеряют и записывают температуру дистиллированной воды в стакане по 9.5.1.

9.5.5 Для градуировочных растворов № 6 ($5,00 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³) и № 7 ($2,00 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³) проводят по три параллельных измерения потенциала. Рассчитывают среднее арифметическое значение из трёх полученных результатов. Если значение одного из измерений более чем на 20 % отличается от двух других, то за результат измерения принимают среднее арифметическое двух наиболее близких друг другу результатов.

9.5.6 Для градуировочных растворов № 1 – № 5, проводят по два параллельных измерения потенциала и за результат принимают их среднее арифметическое значение.

9.5.7 По окончании измерений электроды отмывают с помощью промывалки, а затем помещают их в стакан с дистиллированной водой объёмом не менее 30 см³ и выдерживают не менее 1 мин. По истечении этого времени дистиллированную воду заменяют свежей порцией и выдерживают в ней электроды, как описано выше. Замену дистиллированной воды и процедуру выдерживания электрода повторяют три раза. Проверку чистоты электродов осуществляют в соответствии с 9.4.4.

9.5.8 Градуировочную зависимость средних арифметических значений электродного потенциала в милливольтках от значения рF

градуировочных растворов ($pF = -\lg[F^-]$) рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают каждый раз при выполнении серии измерений массовой концентрации фторидов в пробах воды.

Если в анализируемых пробах массовая концентрация фторидов не превышает 10 мг/дм^3 , градуировочную зависимость допускается устанавливать, используя градуировочные растворы № 2 – № 7.

9.5.9 Если руководством по эксплуатации иономера предусмотрен иной порядок установления градуировочной зависимости (градуировки), то допускается устанавливать её в соответствии с руководством по эксплуатации данного иономера (в том числе в единицах массовой концентрации).

В том случае, когда градуировочную зависимость для конкретного прибора устанавливают по меньшему числу градуировочных растворов, чем предусмотрено в 9.5.2, после её установления следует выполнить контроль стабильности градуировочной характеристики в соответствии с 9.6.

9.5.10 Допускается проводить сначала контроль стабильности в соответствии с 9.6 предыдущей градуировочной зависимости и, в случае её стабильности, не устанавливать новую при ежедневных измерениях и удовлетворительных результатах контроля качества измерений в соответствии с разделом 13.

9.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики

9.6.1 Средствами контроля являются образцы, приготовленные по 9.5.2 (не менее трёх). Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении условия

$$|X_{\Gamma} - C_m| \leq 2\sigma_R, \quad (1)$$

где X_{Γ} – результат контрольного измерения массовой концентрации фторидов в образце, мг/дм^3 ;

C_m – приписанное значение массовой концентрации фторидов в образце, равное концентрации соответствующего градуировочного раствора, мг/дм^3 ;

σ_R – показатель воспроизводимости для концентрации C_m , мг/дм^3 (в соответствии с таблицей 1).

Если условие стабильности не выполняется для одного из образцов, необходимо выполнить повторное измерение для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия, выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерения с использованием других образцов,

предусмотренных методикой. Если образец вновь не будет удовлетворять условию (1), устанавливают новую градуировочную зависимость согласно 9.5.

9.6.2 При выполнении условия (1) учитывают знак разности между измеренным и приписанным значениями массовой концентрации фторидов в образцах. Эта разность должна иметь как положительное, так и отрицательное значение. Если все полученные значения имеют один знак, это свидетельствует о наличии систематического отклонения. В таком случае требуется установить новую градуировочную зависимость.

10 Выполнение измерений

10.1 Мешающие влияния и их устранение

10.1.1 Выполнению измерений массовой концентрации фторидов с ионоселективным электродом могут мешать вещества, образующие плёнку на рабочей поверхности электрода, например, масла, нефтепродукты или грубодисперсные взвешенные вещества. В таких случаях для выполнения измерений пробы фильтруют через фильтр «белая лента», подготовленный в соответствии с 9.2.3.

10.1.2 Фториды образуют малорастворимые или довольно прочные комплексные соединения с рядом ионов металлов. Наибольшее влияние при анализе природных и очищенных сточных вод оказывают высокие концентрации комплексных соединений железа и алюминия. Добавление к пробе буферного раствора, содержащего в своём составе трилон Б и цитрат натрия приводит к разрушению фторидных комплексов с этими металлами, что способствует освобождению фторидов и переводу их в растворимую активную форму F^- .

При анализе вод со значением pH выше 9 определению фторидов могут мешать гидроксид-ионы, поэтому после добавления к пробе воды буферного раствора с pH ($5,0 \pm 0,2$) влиянием гидроксид-ионов пренебрегают. Для таких проб вод рекомендуется проверять значение pH после добавления буферного раствора с помощью pH-метра.

10.2 Выполнение измерений

10.2.1 Перед выполнением измерений массовой концентрации фторидов пробы воды выдерживают при одной температуре не менее 2 ч в помещении, где будут выполняться измерения.

10.2.2 Для серии проб воды выполняют измерение температуры в одной из проб воды и сравнивают значение с полученным в соответствии с 9.5.4. Температура анализируемых проб не должна отличаться от температуры воды для градуировочных растворов более чем на ± 2 °C. В

противном случае доводят температуру проб воды, используя водяную баню с соответствующей температурой для нагревания или охлаждения.

10.2.3 В три стакана вместимостью 50 см³ мерным цилиндром вместимостью 25 см³ вносят по 25 см³ анализируемой пробы воды и по 2,5 см³ буферного раствора градуированной пипеткой вместимостью 5 см³, перемешивают и выдерживают 15 мин. Каждый из стаканов устанавливают на магнитную мешалку, погружают в анализируемую пробу перемешивающий элемент, измерительный и вспомогательный электроды. Включают магнитную мешалку и проводят измерения электродного потенциала в соответствии с 9.5.3 и 9.5.4. Время измерения значения потенциалов рекомендуется сохранять такое же, как и при установлении градуировочной зависимости в соответствии с 9.5.4.

10.2.4 После измерений значений потенциалов проб природной воды электроды отмывают дистиллированной водой в соответствии с 9.5.7 и 9.4.4. Остатки воды с поверхности электродов удаляют фильтровальной бумагой.

Между параллельными измерениями одной и той же пробы воды электроды не промывают.

11 Вычисление результатов измерений

11.1 Значения рF для расчёта массовой концентрации фторидов в анализируемых пробах воды вычисляют по градуировочной зависимости для каждого из измерений электродного потенциала в соответствии с 10.2.3.

11.2 Массовую концентрацию фторидов X , мг/дм³, рассчитывают по следующим соотношениям

$$pF = -\lg [F^-]; [F^-] = 10^{-pF}; X = 10^{-pF} \cdot 19,00 \cdot 10^3 \quad (2)$$

или находят по таблице Б.1, приведённой в приложении Б для значений рF в диапазоне от 4,00 до 5,00.

11.3 При использовании для измерений иономера, имеющего соответствующие возможности, допускается регистрировать значение массовой концентрации фторидов непосредственно с дисплея.

12 Оформление результатов измерений

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

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

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение трёх результатов измерений массовой концентрации фторидов в пробе, разница между

максимальным и минимальным результатами из которых не превышает предела повторяемости $r_p(3,31 \cdot \sigma_r)$. При превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 13.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации фторидов в соответствии с таблицей 1.

Абсолютные погрешности результатов измерений представляют числом, содержащим не более двух значащих цифр. Наименьшие разряды числовых значений результатов измерений принимают такими же, как и наименьшие разряды числовых значений абсолютных погрешностей результатов измерений.

12.2 Допустимо представлять результат в виде

$$\bar{X} \pm \Delta_n, \text{ мг/дм}^3 (P=0,95), \quad (4)$$

где $\pm \Delta_n$ – границы характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений.

Примечание – Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_n = 0,84 \cdot \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

12.3 Результаты измерений оформляют протоколом или записью в журнале по формам, установленным в лаборатории.

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, погрешности).

13.1.2 Периодичность оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов регламентируют в лаборатории.

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Контроль повторяемости осуществляют для одного результата измерений в каждой серии проб, полученного в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на три части, и выполняют измерения в соответствии с разделом 10.

13.2.2 Результат контрольной процедуры r_k , мг/дм³ рассчитывают по формуле

$$r_k = |X_{\text{макс}} - X_{\text{мин}}|, \quad (5)$$

где $X_{\text{макс}}$, $X_{\text{мин}}$ – максимальный и минимальный результаты измерений массовой концентрации фторидов в пробе, мг/дм³.

13.2.3 Предел повторяемости r_n , мг/дм³ рассчитывают по формуле

$$r_n = 3,31 \cdot \sigma_r. \quad (6)$$

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_k \leq r_n. \quad (7)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (7) выполняют ещё три измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля, равным $4,03 \cdot \sigma_r$. В случае повторного превышения предела повторяемости поступают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002 (раздел 5).

13.3 Алгоритм оперативного контроля погрешности измерений с использованием метода добавок

13.3.1 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путём сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры K_{k2} с нормативом контроля K_2 .

13.3.2 Результат контрольной процедуры K_{k2} , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$K_{k2} = |\bar{X}' - \bar{X} - C|, \quad (8)$$

где $\bar{X}'$ – среднее арифметическое результатов контрольных измерений массовой концентрации фторидов в пробе с известной добавкой, мг/дм³.

13.3.3 Норматив контроля погрешности K_2 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$K_2 = \sqrt{\Delta_{\text{лх}}^2 + \Delta_{\text{лх}}^2}, \quad (9)$$

где $\Delta_{\text{лх}}$ – значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и соответствующее массовой концентрации фторидов в рабочей пробе с известной добавкой, мг/дм³.

13.3.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_{K_2}| \leq K_2, \quad (10)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (10) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (10), 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 R . При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее арифметическое значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2,77 \cdot \sigma_R, \quad (11)$$

где σ_R – показатель воспроизводимости, мг/дм³, в соответствии с таблицей 1.

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов измерений согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002 (раздел 5) или МИ 2881.

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

Приложение А (рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованных растворов фторидов AP1-F и AP2-F

А.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов фторидов, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации фторидов в природных и очищенных сточных водах с ионоселективным электродом.

А.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице А.1.

Таблица А.1 – Метрологические характеристики аттестованных растворов

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора	
	AP1-F	AP2-F
Аттестованное значение молярной концентрации фторидов, моль/дм ³	1,000	0,1000
Границы погрешности установления аттестованного значения молярной концентрации фторидов ($P=0,95$), моль/дм ³	$\pm 0,010$	$\pm 0,0011$

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства

А.3.1 Весы неавтоматического действия (лабораторные) специального (I) класса точности по ГОСТ Р 53228 или ГОСТ OIML R 76-1, действительная цена деления (шкалы) 0,0001 г.

А.3.2 Колбы мерные 2-го класса точности по ГОСТ 1770, вместимостью 200 см³ – 2 шт.

А.3.3 Пипетка с одной отметкой 2-го класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 29169, вместимостью 20 см³.

А.3.4 Стаканчик для взвешивания (бюкс), СВ-34/12 по ГОСТ 25336.

А.3.5 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336, диаметром 75 мм.

А.3.6 Чашка выпарительная номер 2 по ГОСТ 9147.

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

А.3.8 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

А.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

А.4.1 Натрий фтористый (фторид натрия) по ГОСТ 4463, ч.д.а. Основное вещество NaF, массовая доля которого не менее 99 %.

А.4.2 Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144.

А.5 Процедура приготовления аттестованных растворов

А.5.1 Приготовление аттестованного раствора фторидов АР1-Ф

На весах высокого класса точности взвешивают в бюксе с точностью до четвёртого знака после запятой 8,3980 г фторида натрия, предварительно высушенного при температуре $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 200 см³, растворяют в дистиллированной воде, доводят объём раствора до метки на колбе и перемешивают.

Полученному раствору приписывают молярную концентрацию фторидов 1,000 моль/дм³.

А.5.2 Приготовление аттестованного раствора фторидов АР2-Ф

В мерную колбу вместимостью 200 см³ вносят 20,0 см³ раствора АР1-Ф пипеткой с одной отметкой. Объём раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают молярную концентрацию фторидов 0,1000 моль/дм³.

А.5.3 Приготовление градуировочного раствора № 1

Из аттестованного раствора АР2-Ф отбирают пипеткой с одной отметкой 20 см³, помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³, доводят дистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают. Полученному раствору приписывают молярную концентрацию фторидов $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, значение рF, равное 2,00. Раствор хранят не более 3 мес.

А.6 Расчёт метрологических характеристик аттестованных растворов

А.6.1 Расчёт метрологических характеристик аттестованного раствора АР1-Ф

Аттестованное значение молярной, M_1 , моль/дм³, рассчитывают по формуле

$$M_1 = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot 41,99}, \quad (\text{А.1})$$

где m – масса навески фторида натрия, г;
 V – вместимость мерной колбы, см³;
 41,99 – молярная масса фторида натрия, г/моль.

Расчёт предела возможных значений погрешности установления молярной концентрации фторидов Δ_{M_1} , моль/дм³, в растворе AP1-F проводится по формуле

$$\Delta_{M_1} = M_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{A.2})$$

где Δ_μ – 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., %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения объёма мерной колбы от номинального значения, см³.

Погрешность установления молярной концентрации фторидов в растворе AP1-F равна

$$\Delta_{M_1} = 1,000 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,0}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,001}{8,398}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{200}\right)^2} = 0,010 \text{ моль/дм}^3.$$

А.6.2 Расчёт метрологических характеристик аттестованного раствора AP2-F

Аттестованное значение молярной концентрации фторидов M_2 , моль/дм³, рассчитывают по формуле

$$M_2 = \frac{M_1 \cdot V_1}{V}, \quad (\text{A.3})$$

где V_1 – объём раствора AP1-F, отбираемый пипеткой, см³.

Расчёт предела возможных значений погрешности установления молярной концентрации фторидов Δ_{M_2} , моль/дм³, в растворе AP2-F проводится по формуле

$$\Delta_{M_2} = M_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{M_1}}{M_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{A.4})$$

где Δ_{V_1} – предельное значение возможного отклонения объёма V_1 от номинального значения, см³.

Погрешность установления молярной концентрации фторидов в растворе AP2-F равна

$$\Delta_{M_2} = 0,1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,010}{1,000}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{200}\right)^2} = 0,0011 \text{ моль/дм}^3.$$

A.7 Требования безопасности

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

A.8 Требования к квалификации исполнителей

Аттестованные растворы может готовить инженер или лаборант со средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 6 мес.

A.9 Требования к маркировке

На пластиковую посуду с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, значений молярной концентрации фторидов в растворе, погрешности её установления и даты приготовления.

A.10 Условия хранения

Аттестованные растворы хранят при комнатной температуре в плотно закрытой пластиковой посуде:

Аттестованный раствор AP1-F – не более 6 мес;

Аттестованный раствор AP2-F – не более 3 мес.

Приложение Б
(справочное)

**Перевод значений рF в диапазоне от 4,00 до 5,00
в массовую концентрацию фторидов**

Концентрацию фторидов в миллиграммах в кубическом дециметре для значений рF от 3,0 до 4,0 и от 2,0 до 3,0 получают, увеличивая значения, приведённые в таблице Б.1, в диапазоне от 4,00 до 5,00, имеющие одинаковые значения дробной части, в 10 и в 100 раз, соответственно, а для значений рF более 5,00 – уменьшая значения в 10 раз.

Таблица Б.1

рF	X, мг/дм ³	рF	X, мг/дм ³	рF	X, мг/дм ³	рF	X, мг/дм ³
4,00	1,900	4,26	1,044	4,51	0,587	4,76	0,330
4,01	1,856	4,27	1,020	4,52	0,574	4,77	0,323
4,02	1,814	4,28	0,997	4,53	0,561	4,78	0,315
4,03	1,773	4,29	0,974	4,54	0,548	4,79	0,308
4,04	1,733	4,30	0,952	4,55	0,535	4,80	0,301
4,05	1,693	4,31	0,931	4,56	0,523	4,81	0,294
4,06	1,655	4,32	0,909	4,57	0,511	4,82	0,288
4,07	1,617	4,33	0,889	4,58	0,500	4,83	0,281
4,08	1,580	4,34	0,868	4,59	0,488	4,84	0,275
4,09	1,544	4,35	0,849	4,60	0,477	4,85	0,268
4,10	1,509	4,36	0,829	4,61	0,466	4,86	0,262
4,11	1,475	4,37	0,810	4,62	0,456	4,87	0,256
4,12	1,441	4,38	0,792	4,63	0,445	4,88	0,250
4,13	1,408	4,39	0,774	4,64	0,435	4,89	0,245
4,14	1,376	4,40	0,756	4,65	0,425	4,90	0,239
4,15	1,345	4,41	0,739	4,66	0,416	4,91	0,234
4,16	1,314	4,42	0,722	4,67	0,406	4,92	0,228
4,17	1,284	4,43	0,706	4,68	0,397	4,93	0,223
4,18	1,255	4,44	0,690	4,69	0,388	4,94	0,218
4,19	1,227	4,45	0,674	4,70	0,379	4,95	0,213
4,20	1,199	4,46	0,659	4,71	0,370	4,96	0,208
4,21	1,172	4,47	0,644	4,72	0,362	4,97	0,204
4,22	1,145	4,48	0,629	4,73	0,354	4,98	0,199
4,23	1,119	4,49	0,615	4,74	0,346	4,99	0,194
4,24	1,093	4,50	0,601	4,75	0,338	5,00	0,190
4,25	1,068	—	—	—	—	—	—

Пример – рF, равный 4,40, соответствует 0,756 мг/дм³ фторидов. В этом случае рF, равный 3,40, соответствует 7,56 мг/дм³, рF, равный 2,40, соответствует 75,6 мг/дм³, а рF, равный 5,40, соответствует 0,0756 мг/дм³.

Библиография

- | | | |
|-----|--|--|
| [1] | Технические условия
ТУ 4215-002-18294344–02 | Преобразователи ионометрические
«Иономер И-500» |
| [2] | Технические условия
ТУ 4215-005-41541647–99 | Анализаторы жидкости многопара-
метрические «Экотест-2000» |
| [3] | Технические условия
ТУ 4215-001-47382718–2008 | Электроды ионоселективные
«ЭЛИТ-221» |
| [4] | Технические условия
ТУ 4215-002-41541647–2006 | Электроды ионоселективные
«ЭКОМ-F» |
| [5] | Технические условия
ТУ 4215-015-35918409–2007 | Электроды ионоселективные
«ЭЛИС-131F» |
| [6] | Технические условия
ТУ 25.05.2181–77 | Электроды вспомогательные лабо-
раторные хлорсеребряные ЭВЛ-1МЗ |
| [7] | Технические условия
ТУ 6-09-4711–81 | Кальций хлористый обезвоженный
(кальций хлорид) |
| [8] | Технические условия
ТУ 6-09-1678–95 | Фильтры обеззоленные (белая, крас-
ная, синяя ленты) |

Лист регистрации изменений

Порядко- вый но- мер из- менения	Номер страницы				Номер ре- гистрации изменения в ГОС, дата	Подпись	Дата	
	изме- нённой	замене- нённой	новой	аннули- рованной			внесения изм.	введения изм.