Государственная система санитарно-эпидемиологического нормирования
Российской Федерации

4.1. Методы контроля. Химические факторы.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ 4-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ В ПРОБАХ ПОЧВЫ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Методические указания по методам контроля
МУК 4.1. 013 – 18

Издание официальное

Регистрационный номер по Федеральному реестру в Федеральном информационном фонде
по обеспечению единства измерений ВНИИМС
ФР.1.31.2017.28327

Федеральное медико-биологическое агентство
Москва 2017

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 Методические указания разработаны Федеральным государственным унитарным предприятием «Научно-исследовательский институт гигиены, токсикологии и профпатологии» Федерального медико-биологического агентства» (ФГУП «НИИ ГТП» ФМБА России, г. Волгоград). Разработчики: Горкина И.К., Пухова С.Ю., Щербакова О.В.

2 Методика измерений массовой доли 4-аминобензойной кислоты в пробах почвы фотометрическим методом аттестована в соответствии с Федеральным законом от 26 июня 2008 года № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009 Федеральным государственным унитарным предприятием «Уральский научно-исследовательский институт метрологии», Государственным научным метрологическим центром Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии. Свидетельство об аттестации методики измерений № 222.0205/RA.RU.311866/2017.

3 Рекомендованы к утверждению подкомиссией по специальному нормированию Федерального медико-биологического агентства (протокол от 4 апреля 2018 г. № 03/2018).

4 Утверждены и введены в действие Заместителем руководителя ФМБА России, Главным государственным санитарным врачом по обслуживаемым организациям и обслуживаемым территориям В.В. Романовым 4 апреля 2018 г.
(дата)

5 Введены впервые.

Федеральный закон от 30.03.1999 № 52-ФЗ
«О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения»

«Санитарно-эпидемиологические требования – обязательные требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания, условий деятельности юридических лиц и граждан, в том числе индивидуальных предпринимателей, используемых ими территорий, зданий, строений, сооружений, помещений, оборудования, транспортных средств, несоблюдение которых создаёт угрозу жизни или здоровью человека, угрозу возникновения и распространения заболеваний и которые устанавливаются государственными санитарно-эпидемиологическими правилами и гигиеническими нормативами (далее – санитарные правила), а в отношении безопасности продукции и связанных с требованиями к продукции процессов её производства, хранения, перевозки, реализации, эксплуатации, применения (использования) и утилизации, которые устанавливаются документами, принятыми в соответствии с международными договорами Российской Федерации, и техническими регламентами» (статья 1).

«Соблюдение санитарных правил является обязательным для граждан, индивидуальных предпринимателей и юридических лиц» (статья 39).

«За нарушение санитарного законодательства устанавливается дисциплинарная, административная и уголовная ответственность в соответствии с законодательством Российской Федерации» (статья 55).

СОДЕРЖАНИЕ

1	**Назначение и область применения**	4
2	**Нормативные ссылки**	6
3	Требования к показателям точности измерений	8
	3.1 Нормы погрешности измерений	8
	3.2 Приписанные характеристики погрешности измерений и ее составляющих	8
4	Требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, реактивам и материалам	8
	4.1 Требования к средствам измерений	8
	4.2 Требования к вспомогательному оборудованию	9
	4.3 Требования к реактивам и материалам	10
5	Метод измерений	11
6	Требования безопасности, охраны окружающей среды	11
7	Требования к квалификации операторов	12
8	Требования к условиям измерений	12
9	Подготовка к выполнению измерений	12
	9.1 Подготовка фотоэлектроколориметра	12
	9.2 Приготовление растворов	12
	9.3 Приготовление образцов для градуировки (ОГ)	13
	9.4 Установление градуировочной характеристики	14
	9.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики	15
	9.6 Отбор и хранение проб	15
	9.7 Подготовка проб	15
10	Порядок выполнения измерений	15
11	Обработка результатов измерений	16
12	Оформление результатов измерений	17
13	Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории	18
14	Библиографические данные	20
15	Свидетельство об аттестации методики измерений № 222.0205/RA.RU.311866/2017	21
16	Приложение к Свидетельству об аттестации методики измерений № 222.0205/RA.RU.311866/2017	22

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель руководителя ФМБА России
Главный государственный санитарный врач
по обслуживаемым организациям
и обслуживаемым территориям
_____ В.В.Романов
4 апреля 2018 г.

Дата введения: с момента утверждения

4.1. Методы контроля. Химические факторы

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ 4-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ В ПРОБАХ ПОЧВЫ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Методические указания по методам контроля
МУК 4. 1.013 - 18

1 Назначение и область применения

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой доли 4-аминобензойной кислоты в пробах почвы фотометрическим методом в диапазоне измерений от 1,0 до 20,0 мг/кг.

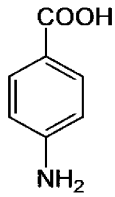
Методика разработана и предназначена для специалистов промышленно-санитарных лабораторий и центров гигиены и эпидемиологии, осуществляющих санитарно-химический контроль загрязнения 4-аминобензойной кислотой почвы в районах производства и использования 4-аминобензойной кислоты.

Методика может быть использована в других аккредитованных лабораториях, специализирующихся на проведении аналогичных исследований, после подтверждения соответствия процедуры измерений при реализации методики установленным требованиям согласно Р 50.2.060-2008 [1].

4-АМИНОБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА – аминокислота, производное бензойной кислоты.

Эмпирическая формула: $C_7H_7NO_2$.

Структурная формула:



Относительная молекулярная масса – 137,14 а.е.м.

Внешний вид – кристаллический порошок или паста белого, кремового или желтоватого цвета.

Температура плавления: 186–187 °С.

Растворимость в воде 0,3 г/100 г при 13 °С. Растворяется в этиловом спирте и этиловом эфире.

Стабильна при нормальных условиях. Проявляет реакционную способность при взаимодействии со щелочами и сильными кислотами [2].

Нижний предел измерений массовой доли 4-аминобензойной кислоты в пробах почвы составляет 1,0 мг/кг.

Диапазон измерений массовой доли 4-аминобензойной кислоты в пробах почвы составляет от 1,0 до 20,0 мг/кг.

Продолжительность анализа 3 часа 30 минут. При проведении серийных анализов время выполнения измерения одной пробы значительно сокращается.

© ФМБА России
© ФГУП «НИИ ГТП» ФМБА России

2 Нормативные ссылки

В настоящей методике использованы ссылки на следующие нормативные документы:

Федеральный Закон Российской Федерации от 10.01.2002 г. № 7 – ФЗ «Об охране окружающей среды».

Приказ Минздравсоцразвития России от 12.04.2011 № 302н «Об утверждении перечней вредных и (или) опасных производственных факторов и работ, при выполнении которых проводятся предварительные и периодические медицинские осмотры (обследования), и Порядка проведения предварительных и периодических осмотров (обследований) работников, занятых на тяжелых работах и на работах с вредными и (или) опасными условиями труда».

ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная. Технические условия.

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

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

ГОСТ 21400-75. Стекло химико-лабораторное. Технические требования. Методы испытаний.

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

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

ГОСТ 83-79. Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия.

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

ГОСТ 17.4.3.01-83. Охрана природы. Почва. Общие требования к отбору проб.

ГОСТ 12.4.009-83. Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

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

ГОСТ 17.4.4.02-84. Охрана природы. Почва. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа.

ГОСТ 6613-86 Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия.

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

ГОСТ 28311-89. Межгосударственный стандарт. Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний.

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

ГОСТ 29227-91 (ИСО 835-1-81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.

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

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

ГОСТ OIML R 111-1-2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Гири классов точности E_1, E_2, F_1, F_2, M_1, M_{1-2}, M_2, M_{2-3} и M_3. Часть 1. Метрологические и технические требования.

ГОСТ Р 8.563 – 2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений.

ГОСТ Р 12.1.019-2009. Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий.

ГОСТ 5962-2013. Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия.

ГОСТ 12.0.004-2015. Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.

Примечание – При пользовании настоящей методикой целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и других документов в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодно издаваемому указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменён (изменен), то при пользовании настоящей методикой следует руководствоваться заменяющим (изменённым) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Требования к показателям точности измерений

3.1 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 метрологических требований к ним, в том числе показателей точности» (утвержденным Приказом Минприроды России от 7 декабря 2012 года № 425) предельно допустимая погрешность измерений массовой доли органических и неорганических веществ в почвах $\delta_н = \pm (5…80)$ %.

3.2 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, значение характеристики погрешности методики и ее составляющих

Диапазон измерений, мг/кг	Относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости, $\sigma_{r,o}$, %	Относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости[1], $\sigma_{R,o}$, %	Границы относительной систематической погрешности при доверительной вероятности P=0,95, $\pm\delta_c$, %	Границы относительной погрешности при доверительной вероятности P=0,95, $\pm\delta$,%
от 1,0 до 20,0 вкл.	11	14	7	28

Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

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

– проверке квалификации лаборатории.

4 Требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, реактивам и материалам

При выполнении измерений массовой доли 4-аминобензойной кислоты в пробах почвы применяют следующие средства измерений (СИ), вспомогательное оборудование, реактивы и материалы:

4.1 Требования к средствам измерений

1 Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК – 2МП, № 9301-83 в Госреестре СИ, предел допускаемой погрешности при измерении коэффициента пропускания ±1,0 %, с кюветами с толщиной поглощающего слоя 50 мм, ТУ 3-3.2164-89.

[1] значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости установлено на основе результатов межлабораторного эксперимента (L=2)

2 Весы лабораторные общего назначения утвержденного типа, класс точности – специальный (I), наибольший предел взвешивания 220 г, предел допускаемой погрешности ±0,5 мг, ГОСТ Р 53228-2008.

3 Набор гирь от 1 до 100 г, класс точности F1, ГОСТ OIML R 111-1-2009.

4 Дозатор ДПОП -1-10-100 № 43129-15 в Госреестре СИ, предел допускаемой погрешности для 100 мкл ±2,0 %, для 10 мкл ± 3,0 %, ТУ 9443-009-33189998-2009.

5 Дозатор ДПОП -1-100-1000 № 43129-15 в Госреестре СИ, предел допускаемой погрешности для 1000 мкл ±1,0 %, для 100 мкл ± 1,5 %, ТУ 9443-007-33189998-2007.

6 Дозатор ДПОП-1-500-5000 № 43129-15 в Госреестре СИ, предел допускаемой погрешности ±1,0 %, ТУ 9443-008-33189998-2009.

7 Колбы, цилиндры, ГОСТ 1770-74:
колба мерная 2а–25–2;
колба мерная 2а–50–2;
колба мерная 2–100–2;
цилиндр мерный 1–25–2;
цилиндр мерный 1–50–2.

8 Пипетка градуированная 1–2–2–2, предел допускаемой погрешности ±0,02 $см^3$, ГОСТ 29227-91.

9 Пипетка градуированная 1–2–2–5, предел допускаемой погрешности ±0,05 $см^3$, ГОСТ 29227-91.

10 Пипетка градуированная 1–2–2–25, предел допускаемой погрешности ±0,2 $см^3$, ГОСТ 29227-91.

11 Секундомер СОП пр–2а–3–221 утвержденного типа, предел допускаемой погрешности ±0,4 сек., ТУ 25-1819.0021-90.

12 Термометр лабораторный утвержденного типа ТЛ–5 № 2 с пределами измерений от 0 °С до + 105 °С, предел допускаемой погрешности ±0,5 °С, ТУ 25-2021.003-88.

4.2 Требования к вспомогательному оборудованию

1 Аппарат для дистилляции воды ДЭ–10, ТУ 64-1-308-84.

2 Центрифуга лабораторная ЦЛР-1 У 4.2, ТУ5.375-4215-77.

3 Баня водяная лабораторная многоместная.

4 Ультразвуковая ванна «Сапфир» УЗВ-2,8 ТТЦ.

5 Наконечники полипропиленовые для пипеточных дозаторов, импортные.

6 Колба К–1–100–29/32 ТХС, ГОСТ 25336-82.

7 Воронка В–56–80 ХС, ГОСТ 25336-82.

8 Стакан Н–1–100 ТХС, ГОСТ 25336-82.

9 Палочка стеклянная, ГОСТ 21400-75.

10 Сито почвенное с сеткой 1 мм, ГОСТ 6613-86.

11 Кюветы эмалированные.

12 Полипропиленовая центрифужная пробирка одноразовая с винтовой крышкой вместимостью 50 $см^3$.

13 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ–34/12, ГОСТ 25336-82.

14 Холодильник «Samsung» RB 38J786154 имп.

4.3 Требования к реактивам и материалам

1 4-аминобензойная кислота с массовой долей основного вещества не менее 99,9 %, ТУ 6-36-04691277-17-96.

2 Кислота соляная, х.ч., ГОСТ 3118-77.

3 Натрий углекислый, х.ч., ГОСТ 83-79.

4 Кислота уксусная ледяная, х.ч., ГОСТ 61-75.

5 Кальций хлористый безводный, ч., ТУ 6-09-4711-81.

6 Натрия 1,2-нафтохинон-4-сульфонат, с массовой долей основного вещества не менее 98,0 %, CAS № 521-24-4.

7 Натрий уксуснокислый 3-водный, ч.д.а., ГОСТ 199-78.

8 Спирт этиловый, высшей очистки, ГОСТ 5962-2013.

9 Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

10 Бумага фильтровальная «синяя лента», ТУ 2642-001-68085491-2011.

11 Модельный почвенный эталон № 1 [3].

Примечания

1 Допускается использование других средств измерений утвержденных типов и вспомогательного оборудования, с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных. Допускается использование реактивов аналогичной или более высокой квалификации, изготовленных по другой нормативной документации, в том числе импортных.

2 Средства измерений должны быть поверены в установленном порядке.

3 При наличии стандартного образца утвержденного типа состава 4-аминобензойной кислоты с требуемыми характеристиками, доступного к свободному обращению на рынке, применяют соответствующий стандартный образец утвержденного типа вместо реактива (4-аминобензойной кислоты). Сведения об утвержденных типах стандартных образцов содержатся в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений.

5 Метод измерений

Метод измерений массовой доли 4-аминобензойной кислоты в пробах почвы основан на фотометрировании раствора, содержащего окрашенные продукты взаимодействия 4-аминобензойной кислоты с 1,2-нафтохинон-4-сульфокислотой в щелочной среде.

Измерения выполняют после экстракции 4-аминобензойной кислоты из пробы почвы горячей дистиллированной водой.

Раствор, содержащий продукты взаимодействия 4-аминобензойной кислоты с натрия 1,2-нафтохинон-4-сульфонатом в щелочной среде, фотометрируют при длине волны 490 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

Массовую долю 4-аминобензойной кислоты в пробе почвы рассчитывают с помощью градуировочного графика зависимости оптической плотности раствора от содержания в нем 4-аминобензойной кислоты (методом абсолютной градуировки).

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

При выполнении измерений массовой доли 4-аминобензойной кислоты в пробах почвы должны быть соблюдены требования инструкции по технике безопасности при работе с 4-аминобензойной кислотой и типовой инструкции по технике безопасности при работе в химической лаборатории.

К работе с 4-аминобензойной кислотой допускаются лица не моложе 18 лет.

Поступающие на работу, а также работающие с 4-аминобензойной кислотой должны проходить:

– предварительное обучение безопасным методам работы и правилам обращения с защитными средствами;

– специальный инструктаж по технике безопасности с соответствующей записью в установленном порядке согласно ГОСТ 12.0.004-2015;

– предварительные и периодические медицинские осмотры согласно приказу Минздравсоцразвития России от 12.04.2011 № 302н «Об учреждении перечня вредных и (или) опасных производственных факторов и работ, при выполнении которых проводятся предварительные и периодические медицинские осмотры (обследования)», и «Порядка проведения предварительных и периодических осмотров (обследований) работников, занятых на тяжелых работах и на работах с вредными и (или) опасными условиями труда».

Все образующиеся продукты в результате выполнения работ по данной методике (отработанные растворы, твёрдые отходы и пр.) утилизируются. Утилизацию растворов, твердых отходов и проб 4-аминобензойной кислоты после выполнения измерений проводят в соответствии с нормативным документом по утилизации растворов и твёрдых отходов,, разработанным в организации.

При работе с электроустройствами соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ Р 12.1.019-2009 и руководством по эксплуатации приборов.

Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004-91, взрывобезопасности по ГОСТ 12.1.010-76 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалиста с высшим или средним специальным химическим образованием, имеющего допуск к работе по данной методике измерений.

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

– температура воздуха..... (20±5) °С;
– атмосферное давление..... 84,0-106,7 кПа (630-800 мм рт.ст);
– влажность воздуха..... не более 80 % при температуре 25 °С;
– напряжение в сети..... (220±10) В;
– частота переменного тока... (50±1) Гц.

9 Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений массовой доли 4-аминобензойной кислоты в пробах почвы проводят следующие работы:

9.1 Подготовка фотоэлектроколориметра

Подготовку фотоэлектроколориметра к работе осуществляют в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

9.2 Приготовление растворов

9.2.1 Приготовление раствора соляной кислоты молярной концентрации 0,05 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 пипеточным дозатором вместимостью 100–1000 мкл помещают 0,420 см^3 концентрированной соляной кислоты (плотность 1,19), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Срок хранения – 1 день.

9.2.2 Приготовление раствора углекислого натрия молярной концентрации 0,05 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят (0,53±0,01) г углекислого натрия, мерным цилиндром вместимостью 25 см^3 добавляют 25,0 см^3 дистиллированной воды, полностью растворяют навеску, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Срок хранения в емкости из полимерного материала при температуре 2–5 °С – 2 недели.

9.2.3 Приготовление раствора натрия 1,2-нафтохинон-4-сульфоната с массовой долей 0,5 %

Навеску натрия 1,2-нафтохинон-4-сульфоната массой (0,125±0,001) г помещают в мерную колбу вместимостью 25 см^3, мерным цилиндром вместимостью 25 см^3 добавляют 10,0 см^3 дистиллированной воды, полностью растворяют навеску, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Раствор применяют свежеприготовленным.

9.2.4 Приготовление буферного раствора

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают (2,50±0,01) г натрия уксуснокислого, мерным цилиндром вместимостью 25 $см^3$ добавляют 25,0 $см^3$ ледяной уксусной кислоты, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Срок хранения – 1 неделя.

9.3 Приготовление образцов для градуировки (ОГ)

9.3.1 Приготовление градуировочного раствора 4-аминобензойной кислоты с массовой концентрацией 1,0 $мг/см^3$

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают (50,0±0,5) мг 4-аминобензойной кислоты, пипеткой вместимостью 5,0 $см^3$ добавляют 5,0 $см^3$ этилового спирта, тщательно растворяют навеску, доводят до метки этиловым спиртом и перемешивают.

Срок хранения при температуре 2–5 °С – 1 неделя.

9.3.2 Приготовление образцов для градуировки (ОГ) с массовой долей 4-аминобензойной кислоты 0; 1,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 мг/кг

Образцами для градуировки являются навески модельного почвенного эталона №1 (МПЭ № 1) [3] с известными добавками 4-аминобензойной кислоты.

Для приготовления ОГ навески МПЭ № 1 массой (10,0±0,1) г помещают в центрифужные пробирки из полипропилена вместимостью 50,0 $см^3$ и согласно таблице 2 вносят раствор 4-аминобензойной кислоты с массовой концентрацией 1,0 $мг/см^3$, приготовленный в соответствии с п. 9.3.1. Содержимое пробирок тщательно перемешивают при помощи стеклянных палочек, высушивают при комнатной температуре до полного удаления растворителя, и еще раз тщательно перемешивают.

Таблица 2 – Приготовление образцов для градуировки

№ образца для градуировки	Отбираемый объем раствора 4-аминобензойной кислоты с массовой концентрацией 1,0 $мг/см^3$, $см^3$	Диапазон объемов дозирования применяемого пипеточного дозатора	Массовая доля 4-аминобензойной кислоты в ОГ, мг/кг
1	0,000	-	0
2	0,010	10 – 100	1,00
3	0,050	10 – 100	5,00
4	0,100	10 – 100	10,00
5	0,150	100 – 1000	15,00
6	0,200	100 – 1000	20,00

Образцы для градуировки хранению не подлежат, используются сразу после приготовления.

9.4 Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности анализируемого раствора от содержания в нем 4-аминобензойной кислоты, устанавливают с использованием шести ОГ, приготовленных в соответствии с п. 9.3.2.

9.4.1 В пробирки с ОГ, подготовленные в соответствии п. 9.3.2, мерным цилиндром вместимостью 50 $см^3$ вносят по 30,0 $см^3$ горячей (90–95 °С) дистиллированной воды и тщательно перемешивают содержимое при помощи стеклянных палочек. Затем пробирки с ОГ закрывают крышками и производят экстракцию 4-аминобензойной кислоты с использованием ультразвуковой ванны при температуре 60 °С в течение 15 минут.

После чего ОГ еще раз тщательно перемешивают встряхиванием, а затем центрифугируют со скоростью 3000 $мин^{-1}$ в течение 10 минут или до прозрачного водного слоя над осадком.

Полученные экстракты ОГ декантируют и количественно переносят в стаканчики вместимостью 100 $см^3$.

Процедуру экстракции 4-аминобензойной кислоты дистиллированной водой повторяют еще один раз, полученные экстракты каждого ОГ объединяют.

Экстракты ОГ помещают на кипящую водяную баню и упаривают до объема 30 $см^3$, добавляют по 0,10–0,15 г кальция хлористого безводного для осветления растворов и охлаждают до комнатной температуры.

9.4.2 Полученные экстракты ОГ количественно переносят в мерные колбы вместимостью 50,0 $см^3$ через воронки с фильтром «синяя лента», фильтры промывают 5,0 $см^3$ дистиллированной воды и удаляют. Затем градуированными пипетками вместимостью 5 $см^3$ в каждый ОГ добавляют по 3,0 $см^3$ раствора соляной кислоты молярной концентрации 0,05 моль/$дм^3$, приготовленного в соответствии с п. 9.2.1, по 3,0 $см^3$ раствора натрия углекислого молярной концентрации 0,05 моль/$дм^3$, приготовленного в соответствии с п. 9.2.2, и по 2,0 $см^3$ раствора натрия 1,2-нафтохинон-4-сульфоната с массовой долей 0,5 %, приготовленного в соответствии с п. 9.2.3. После добавления каждого раствора содержимое колб тщательно перемешивают вращательными движениями.

Через 30 минут в колбы с ОГ пипеткой вместимостью 2 $см^3$ вносят по 2,0 $см^3$ буферного раствора, приготовленного в соответствии с п. 9.2.4, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

9.4.3 Через 5 минут измеряют оптическую плотность полученных растворов в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм при длине волны 490 нм по отношению к ОГ № 1.

От каждого ОГ получают по два аналитических сигнала, значения аналитических сигналов по каждому ОГ усредняют и по усредненным данным строят градуировочный график, выражающий зависимость оптической плотности растворов от содержания 4-аминобензойной кислоты.

9.4.4 По результатам измерений, полученным в соответствии с требованиями п.п. 9.4.1 – 9.4.3, устанавливают зависимость усредненной оптической плотности раствора от массовой доли 4-аминобензойной кислоты в ОГ (мг/кг).

9.4.5 Градуировочный график должен быть линейным. Проверку линейности следует проводить по действующим нормативным документам (НД), регламентирующим установление градуировочных характеристик средств измерений [4].

9.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Для настоящей методики процедура оперативного контроля точности практически полностью совпадает с процедурой контроля стабильности градуировочной характеристики. При удовлетворительных результатах контроля точности, градуировочная характеристика признается стабильной, поэтому контроль стабильности градуировочной характеристики не проводят.

9.6 Отбор и хранение проб

Отбор проб почвы производится в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 и ГОСТ 17.4.4.02-84. Отобранную пробу, в количестве не менее 500 г, упаковывают в полиэтиленовый пакет или герметично закрывающуюся стеклянную банку.

Срок хранения пробы - 1 месяц.

9.7 Подготовка проб

9.7.1 Пробу почвы подготавливают к проведению измерений в соответствии с требованиями ГОСТ 17.4.4.02 -84.

9.7.2 Навеску пробы воздушно-сухой почвы массой (10,0±0,1) г, подготовленной в соответствии с п. 9.7.1, помещают в полипропиленовую центрифужную пробирку вместимостью 50 $см^3$ и производят все операции в соответствии с п.п. 9.4.1 и 9.4.2.

9.7.3 Аналогично готовят раствор «холостой» пробы, используя вместо исследуемой почвы контрольную воздушно-сухую почву, изначально не содержащую 4-аминобензойную кислоту, близкую по типу к анализируемой пробе.

Образец почвы отбирают в контрольном районе (не загрязненном 4-аминобензойной кислотой) из поверхностного слоя 0 - 20 см в количестве не менее 1,0 кг, сушат до постоянного веса в чистом хорошо проветриваемом помещении на эмалированном лотке и просеивают через сито с диаметром отверстий 1 мм, предварительно удалив включения (камни, корни растений, стекло и пр.)

Контрольную воздушно-сухую почву хранят в таре, закрытой крышкой.

Срок хранения не ограничен.

10 Порядок выполнения измерений

Через 5 минут раствор, подготовленный в соответствии с п. 9.7.2, дважды фотометрируют при длине волны 490 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм по отношению к «холостому» раствору, подготовленному в соответствии с п. 9.7.3. Полученные аналитические сигналы (значения оптической плотности) усредняют.

11 Обработка результатов измерений

11.1 Результат единичного анализа – массовую долю 4-аминобензойной кислоты (X, мг/кг) вычисляют по градуировочному графику, выражающему зависимость оптической плотности раствора от содержания 4-аминобензойной кислоты.

11.2 За результат измерений массовой доли 4-аминобензойной кислоты в анализируемой пробе почвы (X, мг/кг) принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных измерений X_1 и X_2, полученных в условиях повторяемости:

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (1)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 \cdot r_o \cdot \overline{X}, \quad (2)$$

где r_o – относительное значение предела повторяемости для двух результатов параллельных измерений, % (таблица 3).

При невыполнении условия (2) необходимо дополнительно получить еще два результата параллельных измерений. Если при этом расхождение ($X_{max} - X_{min}$) результатов четырех параллельных измерений равно или меньше критического диапазона $CR_{0,95}(4)$, выраженного в абсолютных единицах по формуле (3), то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов четырех параллельных измерений.

$$CR_{0,95}(4) = 0{,}01 \cdot CR_{0,95}(4)_o \cdot \overline{X}_4, \quad (3)$$

Значение критического диапазона для четырех результатов параллельных определений в относительных единицах ($CR_{0,95}(4)_o$, %) приведено в таблице 3.

Если расхождение ($X_{max} - X_{min}$) больше $CR_{0,95}(4)$, в качестве окончательного результата измерений может быть принята медиана четырех результатов параллельных измерений. Кроме того, целесообразно выяснить причины появления неприемлемых результатов параллельных измерений и устранить их.

Таблица 3 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости, воспроизводимости и критического диапазона при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов параллельных измерений), r_o,%	Критический диапазон (относительное значение допускаемого расхождения для четырех результатов параллельных измерений), $CR_{0,95}(4)_o$,%	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в разных лабораториях), R_o,%
от 1,0 до 20,0 вкл.	30	40	39

11.3 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости, выраженного в абсолютных единицах относительно среднего значения двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости. 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 3.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002, раздел 5 и МИ 2881-2004 [5].

12 Оформление результатов измерений

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

Результаты измерений массовой доли 4-аминобензойной кислоты в пробе почвы $\overline{X}$, мг/кг, представляют в виде (при подтвержденном в лаборатории соответствии аналитической процедуры требованиям настоящего документа):

$$\overline{X} \pm \Delta, \quad P=0,95 \qquad (4)$$

где $\overline{X}$ – результат измерений массовой доли 4-аминобензойной кислоты, полученный в соответствии с процедурами разделов 10 и 11, мг/кг;

Δ – абсолютная погрешность измерений массовой доли 4-аминобензойной кислоты в почве, мг/кг, вычисляемая по формуле:

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot \overline{X}, \qquad (5)$$

где δ – относительная погрешность измерений массовой доли 4-аминобензойной кислоты в почве, по таблице 1, %.

Примечание – Числовые значения результата измерений оканчиваются цифрой того же разряда, что и значение показателя точности методики измерений (абсолютной погрешности измерений массовой доли определяемого компонента, с числом значащих цифр не более двух).

Допустимо результат измерений представлять в виде:

$$\overline{X} \pm \Delta_л, \quad P=0,95 \qquad (6)$$

при условии $\Delta_л < \Delta$, где $\Delta_л$ – значение показателя точности измерений (доверительные границы абсолютной погрешности измерений), установленное при реализации настоящей методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений, мг/кг.

Примечание – При необходимости (в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002, раздел 5.2) для результата измерений $\overline{X}$ указывают количество параллельных определений и способ установления результата измерений.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

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

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений;

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

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

13.2.1 Контроль внутрилабораторной прецизионности осуществляют путем сравнения результатов измерений массовой доли 4-аминобензойной кислоты в пробах, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности. Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела внутрилабораторной прецизионности, выраженного в единицах измеряемых содержаний.

$$\left|\overline{X}_1 - \overline{X}_2\right| \le 0{,}01 \cdot R_{л,о} \cdot \overline{\overline{X}}, \qquad (7)$$

где $\overline{X}_1$, $\overline{X}_2$ – результаты измерений массовой доли 4-аминобензойной кислоты, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, мг/кг;

$\overline{\overline{X}}$ – среднее арифметическое значение результатов измерений массовой доли 4-аминобензойной кислоты, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности, мг/кг;

$R_{л,о}$ – относительное значение предела внутрилабораторной прецизионности, %.

Значение $R_{л,о}$ (%) может быть приведено в Протоколе установленных показателей качества результатов анализа при реализации методики измерений в лаборатории.

При невыполнении условия (7) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (7) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам и устраняют их.

13.2.2 Контроль погрешности с использованием образцов для контроля (ОК)

Образцами для контроля погрешности (ОК) являются навески МПЭ № 1, в которые вносят известные добавки 4-аминобензойной кислоты.

Для приготовления ОК навеску МПЭ №1 массой (10,0±0,1) г помещают в центрифужную полипропиленовую пробирку, вместимостью 50 см^3, затем в соответствии с таблицей 4 вносят аликвоту раствора 4-аминобензойной кислоты с массовой концентрацией 1,0 мг/см^3, приготовленного в соответствии с п. 9.3.1.

Измеряют массовую долю 4-аминобензойной кислоты в ОК в соответствии с п.п. 9.7.2, 9.7.3, 10, 11.

Таблица 4 – Приготовление образцов для контроля погрешности с использованием ОК

Объем раствора 4-аминобензойной кислоты с массовой концентрацией 1,0 мг/см^3, вносимый в ОК, см^3	Диапазон объемов дозирования используемого пипеточного дозатора, мкл	Массовая доля 4-аминобензойной кислоты в ОК, мг/кг
0,015	10 – 100	1,50
0,050	10 – 100	5,00
0,180	100 – 1000	18,00

Контроль погрешности осуществляют путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К. Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \overline{X}_{ОК} - C, \quad (8)$$

где $\overline{X}_{ОК}$ – массовая доля 4-аминобензойной кислоты в ОК – среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (2), мг/кг;
С – массовая доля 4-аминобензойной кислоты в ОК, мг/кг.

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$К = \Delta_л, \quad (9)$$

где $\Delta_л$ – абсолютное значение характеристики погрешности результатов измерений, соответствующее массовой доле 4-аминобензойной кислоты в ОК, мг/кг, рассчитанное по формуле:

$$\Delta_л = 0{,}01 \cdot \delta_л \cdot C, \quad (10)$$

где $\delta_л$ – относительное значение характеристики погрешности результатов измерений, соответствующее массовой доле 4-аминобензойной кислоты в ОК, %;
С – массовая доля 4-аминобензойной кислоты в ОК, мг/кг.

Значение $\delta_л$ (%) может быть приведено в Протоколе установленных показателей качества результатов анализа при реализации методики измерений в лаборатории.

Результат контрольной процедуры признают удовлетворительным, при выполнении условия:

$$|К_к| \leq К \quad (11)$$

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

13.3 Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

14 Библиографические данные

1 Р 50.2.060 – 2008. Рекомендации по метрологии. Государственная система обеспечения единства измерений. Внедрение стандартизированных методик количественного химического анализа в лаборатории. Подтверждение соответствия установленным требованиям. М.: Стандартинформ, 2008.– 27 с.

2 ТУ 6-36-04691277-17-96. 4-аминобензойная кислота. Технические условия.

3 Методические рекомендации по гигиеническому обоснованию ПДК химических веществ в почве [Электронный ресурс]: утв. Минздравом СССР 05.08.1982 N 2609-82 (вместе с "Временными методическими указаниями по применению расчетного метода обоснования ориентировочных допустимых концентраций (ОДК) пестицидов в почве", утв. Минздравом СССР 14.01.1981 N 2283-81).– Доступ из справ.-правовой системы «Консультант Плюс».

4 РМГ 54-2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Методика выполнения измерений с использованием стандартных образцов. Характеристики градуировочные средств измерений состава и свойств веществ и материалов. Москва: ИПК Издательство стандартов, 2004. - 11 с.

5 МИ 2881-2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа. Екатеринбург: УНИИМ, 2004. – 17 с.

002766

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
№ 222.0205/RA.RU.311866/2017

Методика измерений массовой доли 4-аминобензойной кислоты в пробах почвы
наименование методики, включая указание измеряемой величины, шкалы величины (шкалы измерений),
фотометрическим методом,
объекта, диапазона и реализуемый способ измерений и, при необходимости, наименование дополнительных параметров

разработанная ФГУП "НИИ ГТП" ФМБА России (400048, г. Волгоград, ул. Землячки,12),
наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику

содержащаяся в методических указаниях ФМБА России "Методика измерений массовой
обозначение и наименование документа, содержащего методику, год утверждения, число страниц
доли 4-аминобензойной кислоты в пробах почвы фотометрическим методом",

год утверждения - 2017, 20 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"
в Приказе Минпромторга от 15.12.2015 г. № 4091, Приказе Минприроды от 07.12.2012 г.
другие нормативные правовые акты Российской Федерации, нормативные документы (при наличии)
№ 425, ГОСТ Р 8.563-2009.

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

Директор **С.В. Медведевских**

Зав. лабораторией **Ю.В.Канаева**

Дата выдачи 25.07.2017

М.П.

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
Тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: uniim@uniim.ru

МЕТРОН

На 1 листе
Лист 1 из 1

ПРИЛОЖЕНИЕ
к свидетельству № 222.0205/ RA.RU.311866/2017
об аттестации методики измерений массовой доли 4-аминобензойной кислоты
в пробах почвы фотометрическим методом

1. Диапазон измерений, значения характеристики погрешности и ее составляющих

Диапазон измерений, мг/кг	Относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости, $\sigma_{r,o}$, %	Относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости[1], $\sigma_{R,o}$, %	Границы относительной систематической погрешности при доверительной вероятности P=0,95, $\pm\delta_c$, %	Границы относительной погрешности при доверительной вероятности P=0,95, $\pm\delta$, %
от 1,0 до 20,0 вкл.	11	14	7	28

2. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости, воспроизводимости и критического диапазона при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов параллельных определений), r_o, %	Критический диапазон (относительное значение допускаемого расхождения для четырех результатов параллельных определений), $CR_{0,95}(4)_o$, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в разных лабораториях), R_o, %
от 1,0 до 20,0 вкл.	30	40	39

И.о.зав.лаб.222 ФГУП «УНИИМ»,
эксперт-метролог (сертификат № RUM 02.33.00508-3) Ю.В. Канаева

Дата выдачи: 25.07.2017

[1] значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости установлено на основе результатов межлабораторного эксперимента (L=2).

gost.e-ecolog.ru