Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовой концентрации химических веществ люминесцентными методами в объектах окружающей среды

Сборник методических указаний
МУК 4.1.1255—4.1.1274—03

Издание официальное

Минздрав России
МОСКВА • 2003

gost.e-ecolog.ru

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовой концентрации химических веществ люминесцентными методами в объектах окружающей среды

Сборник методических указаний
МУК 4.1.1255—4.1.1274—03

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** массовой концентрации химических веществ люминесцентными методами в объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003.—272 с.

ISBN 5—7508—0448—8

1. Разработаны: Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (Т. В. Юдина), НПФ «Люмэкс», Санкт-Петербург (Е. А. Волосникова, Д. Б. Гладилович, И. Б. Любченко, Н. А. Майорова, Н. А. Тишкова, Н. А. Лебедева), Федеральным центром госсанэпиднадзора Минздрава России (И. В. Брагина, Е. С. Шальникова, Н. С. Ластенко).

2. Утверждены и введены в действие Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации Г. Г. Онищенко 1 апреля 2003 г.

3. Введены взамен МУК 4.1.057—4.1.081—96.

ББК 51.21

Редакторы Барабанова Т. Л., Акопова Н. Е., Максакова Е. И.
Технический редактор Ломанова Е. В.
Подписано в печать 30.10.03

Формат 60x88/16 Печ. л. 17,0

Тираж 1000 экз. Заказ 6288

Министерство здравоохранения Российской Федерации
101431, Москва, Рахмановский пер., д. 3

Оригинал-макет подготовлен к печати Издательским отделом
Федерального центра госсанэпиднадзора Минздрава России
125167, Москва, проезд Аэропорта, 11
Отделение реализации, тел. 198-61-01

Отпечатано в филиале Государственного ордена Октябрьской Революции, ордена Трудового Красного Знамени Московского предприятия «Первая Образцовая типография» Министерства Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций
113114, Москва, Шлюзовая наб., 10, тел.: 235-20-30

© Минздрав России, 2003
© Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003

Содержание

Общие положения 5

Измерение массовой концентрации алюминия флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования: МУК 4.1.1255—03 7

Измерение массовой концентрации цинка флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования: МУК 4.1.1256—03 17

Измерение массовой концентрации бора флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования: МУК 4.1.1257—03 27

Измерение массовой концентрации меди флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования: МУК 4.1.1258—03 35

Измерение массовой концентрации железа общего флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования: МУК 4.1.1259—03 45

Измерение массовой концентрации нитрита флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования: МУК 4.1.1260—03 56

Измерение массовой концентрации фторида флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования: МУК 4.1.1261—03 68

Измерение массовой концентрации нефтепродуктов флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования: МУК 4.1.1262—03 79

Измерение массовой концентрации фенолов общих и летучих флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования: МУК 4.1.1263—03 95

Измерение массовой концентрации анионных поверхностно-активных веществ флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования: МУК 4.1.1264—03 108

Измерение массовой концентрации формальдегида флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования: МУК 4.1.1265—03 122

Измерение массовой концентрации кадмия флуориметрическим методом в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест: МУК 4.1.1266—03 131

Измерение массовой концентрации меди флуориметрическим методом в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест: МУК 4.1.1267—03 145

Измерение массовой концентрации цинка флуориметрическим методом в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест: МУК 4.1.1268—03 157

Измерение массовой концентрации сероводорода флуориметрическим методом в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест: МУК 4.1.1269—03 170

Измерение массовой концентрации фтористого водорода флуориметрическим методом в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1270—03 187

Измерение массовой концентрации фенола флуориметрическим методом в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест: МУК 4.1.1271—03 199

Измерение массовой концентрации формальдегида флуориметрическим методом в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест: МУК 4.1.1272—03 210

Измерение массовой концентрации бенз(а)пирена в атмосферном воздухе и в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием: МУК 4.1.1273—03 220

Измерение массовой доли бенз(а)пирена в пробах почв, грунтов, донных отложений и твердых отходов методом ВЭЖХ с использованием флуориметрического детектора: МУК 4.1.1274—03 244

Приложение А. Подготовка химической посуды для выполнения измерений 268

Приложение Б. Контроль точности измерений 269

Общие положения

Настоящие методические указания устанавливают методы определения массовой концентрации неорганических и органических загрязнений в водной и воздушных средах – поверхностных и подземных источниках водопользования, питьевой воде, воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест методами люминесцентного анализа, а также определения бенз(а)пирена в воздушных средах и почвах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуоресцентным детектированием.

Методические указания предназначены для использования в лабораториях центров госсанэпиднадзора, санитарных лабораториях промышленных предприятий.

Настоящий документ вводится в действие наряду с существующими методиками с целью повышения производительности и снижения стоимости анализа при сохранении высокой чувствительности определения.

Средствами измерений являются флуориметры, спектрофлуориметры или люминесцентные анализаторы жидкости (например, анализатор жидкости «Флюорат-02» ТУ 4321-001-020506233-94, выпускаемый НПФ «Люмэкс»), имеющие следующие технические характеристики:

- диапазон возбуждающего излучения, нм 200—650;
- диапазон регистрации флуоресценции, нм 250—650;
- предел обнаружения фенола в растворе, мкг/дм^3 не более 5.

Порядок проведения измерений при использовании анализатора жидкости «Флюорат-02» подробно описан в соответствующем разделе. При использовании иных средств измерений необходимо использовать руководство (инструкцию) по его эксплуатации.

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалистов, имеющих высшее или среднее специальное образование или опыт работы в аналитической лаборатории, прошедших соответствующий инструктаж, освоивших метод в процессе тренировки и показавших положительные результаты при выполнении процедур контроля точности измерений.

При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с элек-

троустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на средство измерений.

Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.686—96 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

Организация обучения работающих должна соответствовать требованиям техники безопасности по ГОСТ 12.0.004.

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены 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.

Требования к качеству электроэнергии по ГОСТ 13109.

Применительно к анализаторам жидкости «Флюорат-02» методики прошли метрологическую аттестацию в ФГУ «Уральский НИИ метрологии» в части анализа водных сред и ФГУ «ВНИИМ им. Менделеева» в части анализа воздушных сред.

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации, Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
1 апреля 2003 г.
Дата введения: 1 сентября 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовой концентрации формальдегида флуориметрическим методом в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест

Методические указания
МУК 4.1.1272—03

1. Введение

1.1. Назначение и область применения

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного химического анализа воздушных сред (воздуха рабочей зоны и атмосферного воздуха населенных мест) для определения в них формальдегида флуориметрическим методом.

Диапазон измеряемых разовых концентраций:

- в воздухе рабочей зоны 0,04—1,0 мг/м^3 при отборе 1—1,5 дм^3;
- в атмосферном воздухе населенных мест 0,01—0,25 мг/м^3 при отборе 4—5 дм^3.

Диапазон содержания формальдегида в пробе 0,05—1,0 мкг.

Определению не мешают хлороводород (до 100 мг/м^3), диоксид серы (до 100 мг/м^3), фенол (до 10 мг/м^3). Допустимо также присутствие 150-кратных количеств ацетальдегида, других алифатических альдегидов.

1.2. Физико-химические и токсикологические свойства формальдегида

Формальдегид – газ с резким запахом, температура плавления – 118 °С, температура кипения –19 °С. Хорошо растворим в воде. Раствор формальдегида в воде (массовая доля 35—40 %) называется

формалином или формолем. Растворы выделяют газообразный формальдегид даже при комнатной температуре. Формальдегид легко полимеризуется. Его полимеры при нагревании, особенно с кислотами, выделяют мономер. Формальдегид горит, с воздухом и кислородом образует взрывчатые смеси. Сильный восстановитель. Легко вступает в реакции конденсации с аммиаком и аминами; с фенолами образует производные, переходящие в фенолформальдегидные смолы.

Токсическое действие: раздражающий газ, вызывает дегенеративные изменения в паренхиматозных органах, сенсибилизирует кожу. Есть указания на сильное действие на центральную нервную систему, особенно на зрительные бугры. Однако такое действие связано, по-видимому, не с прямым действием формальдегида, а с наличием в техническом формалине метилового спирта и распадом формальдегида в организме на метиловый спирт и муравьиную кислоту. Формальдегид инактивирует ряд ферментов в органах и тканях, угнетает синтез нуклеиновых кислот, нарушает обмен витамина С, обладает мутагенной активностью. (Вредные вещества в промышленности: Справочник /Под общ. ред. Н. В. Лазарева. Л.: Химия, 1976. Т. 1.)

Формальдегид относится к веществам 2-го класса опасности. Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны 0,5 мг/м^3 (Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. ГН 2.2.5.686—98).

Для атмосферного воздуха населенных мест максимальная разовая ПДК 0,035 мг/м^3, а среднесуточная 0,003 мг/м^3 (Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. ГН 2.1.6.695—98).

2. Характеристика погрешности измерений

Граница относительной погрешности (для вероятности P = 0,95) составляет ± 25 % во всем диапазоне измерений.

3. Метод измерений

Метод измерений основан на поглощении формальдегида поглотительным раствором с последующим определением содержания формальдегида по реакции образования флуоресцирующего производного с аммиаком и 1,3-циклогександионом.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

При выполнении измерений массовой концентрации формальдегида применяют следующие средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства, материалы.

4.1. Средства измерений

Анализатор жидкости «Флюорат-02» или другой люминесцентный анализатор, флуориметр или спектрофлуориметр, удовлетворяющий требованиям указанных ТУ	ТУ 4321-001-20506233—94
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой деления 1,0 мг, любого типа	ГОСТ 24104
Пипетки градуированные 2-го класса точности, вместимостью 1, 2, 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Колбы мерные 2-100-2, 2-50-2	ГОСТ 1770
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2; цена деления 1°С, пределы измерения 0—100 °С	ГОСТ 28498
Прибор для отбора проб воздуха, позволяющий проводить отбор проб с расходом от 0,1 до 0,5 $дм^3$/мин и погрешностью не более 5 %	ГОСТ 17.2.6.01
Государственный стандартный образец состава раствора формальдегида: массовая концентрация 1 $мг/см^3$, погрешность аттестованного значения ± 1 %.	

Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки. Допускается использование средств измерений с аналогичными или лучшими метрологическими характеристиками.

4.2. Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
Аммоний уксусно-кислый, х. ч.	ГОСТ 3117
Кислота соляная, х. ч.	ГОСТ 3118

1,3-Циклогександион импортный,
например, производства фирмы
«Флука», Швейцария, кат. номер 29059

Допускается применение реактивов, изготовленных по иной нормативно-технической документации, с техническими характеристиками не хуже, чем у указанных.

4.3. Вспомогательные устройства

Колбы конические плоскодонные вместимостью 250 см^3	ГОСТ 25336
Пробирки стеклянные с пришлифованными пробками вместимостью 10 см^3	ГОСТ 25336
Поглотительный сосуд Рихтера	ТУ 25-11-1136—75
Холодильник бытовой любой марки	
Баня водяная с регулятором температуры любого типа	

Порядок подготовки стеклянной посуды к измерениям приведен в прилож. А. Все пробирки и пробки необходимо **обязательно** сушить в сушильном шкафу перед приготовлением каждой новой партии проб.

5. Подготовка к выполнению измерений

5.1. Приготовление растворов

Растворы формальдегида готовят только на свежепрокипяченной дистиллированной воде.

5.1.1. Поглотительный раствор

В 75 см^3 дистиллированной воды растворяют 10 г уксуснокислого аммония, приливают 2,4 см^3 концентрированной соляной кислоты и вносят 10 мг 1,3-циклогександиона. После полного растворения разбавляют водой до 100 см^3. Для получения воспроизводимых результатов раствор рекомендуется выдержать перед использованием в течение 12 ч. Срок хранения раствора в холодильнике – 2 месяца.

Непосредственно перед использованием 20 см^3 поглотительного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и разбавляют до метки дистиллированной водой.

Примечание. Недопустимо совместное хранение растворов формальдегида и поглотительного раствора!

5.1.2. Раствор формальдегида, массовая концентрация 100 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 5 см^3 ГСО состава раствора формальдегида и разбавляют до метки дистиллированной водой. Раствор устойчив в течение 1 месяца при хранении в холодильнике.

5.1.3. Раствор формальдегида, массовая концентрация 10 мг/дм^3

Разбавляют 5 см^3 раствора формальдегида, приготовленного по п. 5.1.2 до 50 см^3 дистиллированной водой. Раствор устойчив в течение 2 недель при хранении в холодильнике.

5.1.4. Раствор формальдегида для градуировки анализатора, массовая концентрация 0,5 мг/дм^3

Раствор готовят разбавлением раствора формальдегида по п. 5.1.3 массовой концентрации 10 мг/дм^3. Для этого отбирают 5 см^3 указанного раствора и разбавляют в мерной колбе вместимостью 100 см^3 дистиллированной водой до метки.

Раствор используют только в день приготовления.

5.2. Отбор проб воздуха

Отбор проб воздуха рабочей зоны проводится в соответствии с ГОСТ 12.1.005. При ожидаемой концентрации формальдегида от 0,04 до 1,0 мг/м^3 последовательно устанавливают два поглотительных сосуда, в которые помещают по 5 см^3 разбавленного поглотительного раствора по п. 5.1.1. Все соединения до поглотительных сосудов и между ними должны быть произведены встык с использованием силиконовых шлангов. Воздух с объемным расходом 0,2—0,3 дм^3/мин аспирируют в течение 5 мин.

Отбор проб атмосферного воздуха населенных мест проводят по ГОСТ 17.2.3.01. Отбор проб производится в два последовательно соединенных поглотительных сосуда, в которые помещают по 5 см^3 разбавленного поглотительного раствора по п. 5.1.1. Время отбора пробы 20 мин при аспирации с объемным расходом 0,2—0,25 дм^3/мин.

Срок хранения поглотительных растворов в закрытых сосудах не более 24 ч. Серия анализов проводится с одним и тем же поглотительным раствором. Срок хранения отобранных проб не более одних суток.

5.3. Приготовление растворов для градуировки анализатора жидкости «Флюорат»

Растворы для градуировки готовят в пробирках с хорошо притертыми пробками. В две пробирки вносят по 2 $см^3$ *неразбавленного* поглотительного раствора по п. 5.1.1. Затем в первую пробирку помещают 3,0 $см^3$ дистиллированной воды, а во вторую – 2,0 $см^3$ раствора формальдегида с концентрацией 0,5 $мг/дм^3$ по п. 5.1.4 (что соответствует 1,0 мкг формальдегида) и 1,0 $см^3$ дистиллированной воды (растворы № 1 и № 2 соответственно). Пробирки закрывают пробками, помещают на водяную баню и нагревают 45 мин при 60 °С. Растворы охлаждают и приступают к градуировке анализатора по п. 8.4.

Примечания.

1. Пробирку с градуировочным раствором, содержащим формальдегид, а также рабочие растворы проб с высоким содержанием формальдегида рекомендуется размещать в водяной бане как можно дальше от пробирок с низкими концентрациями и фоновым раствором (желательно в разных гнездах).

2. Работать с растворами формальдегида и с поглотительным раствором желательно в разных помещениях.

3. Нижняя граница определяемых концентраций, указанная в методике, достигается только при тщательном соблюдении указанных требований.

5.4. Градуировка анализатора и контроль градуировочной характеристики

Градуировку осуществляют при анализе каждой партии проб путем измерения сигналов флуоресценции растворов, приготовленных по п. 5.3. В канал возбуждения помещают светофильтр № 13, в канал регистрации – № 9.

Для модификаций «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3»

Установку режима «Фон» производят при помощи раствора № 1 (п. 5.3), не содержащего формальдегид, а установление параметра «А» в режиме «Градуировка» (нажатием клавиши «Г») – при помощи раствора № 2, содержащего 1,0 мкг формальдегида. Параметр «С» задается равным 1,000.

Для модификаций «Флюорат-02-2М» и «Флюорат-02-3М»

Входят в меню «Градуировка», устанавливают C0 = 0 и C1 = 1,000. Значение параметра «J0» устанавливают по раствору, не

содержащему формальдегид, а «J1» – при помощи раствора с содержанием формальдегида 1,0 мкг. При этом значения параметров «С2»—«С6» и «J2»—«J6» должны быть равны нулю.

При использовании других люминесцентных анализаторов градуировку и измерение проб производят в соответствии с руководством по эксплуатации.

Контроль градуировочной характеристики состоит в измерении концентрации формальдегида в одной или нескольких смесях (табл., смеси № 1—5). Приготовление контрольного раствора проводится по п. 5.3 одновременно с приготовлением градуировочных растворов и растворов проб.

Градуировочная характеристика анализатора признается удовлетворительной, если отклонение полученных значений от содержания формальдегида в соответствующем растворе не превышает 12 % во всем диапазоне измерения.

При неудовлетворительных результатах контроля выясняют и устраняют причины, после чего заново проводят градуировку.

Таблица

Смеси для контроля градуировочной характеристики

№ смеси	Компоненты	Объем, $см^3$	Концентрация, $мг/дм^3$	Масса формальдегида в 2 $см^3$ смеси, мкг
1	Раствор по п. 8.1.3 Вода дистиллированная	5 до 100	0,5	1,0
2	Раствор по п. 8.1.3 Вода дистиллированная	2,5 до 100	0,25	0,5
3	Смесь № 1 Вода дистиллированная	20 до 100	0,1	0,2
4	Смесь № 1 Вода дистиллированная	10 до 100	0,05	0,1
5	Смесь № 1 Вода дистиллированная	5 до 100	0,025	0,05

6. Выполнение измерений

Растворы из каждого поглотительного сосуда переносят в пробирку с притертой пробкой вместимостью 10 $см^3$. Пробирку помещают на водяную баню и нагревают 45 мин при 60 °С (растворы

проб следует нагревать одновременно с растворами для градуировки анализатора).

Растворы охлаждают и измеряют содержание формальдегида в каждом поглотительном сосуде в режиме «Измерение».

7. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию формальдегида в пробе (X, мг/м^3) при отборе проб в поглотительные сосуды вычисляют по формуле:

$$X = \frac{q_1 + q_2}{V_o}, \text{ где} \qquad (1)$$

q_1 – содержание формальдегида в первом поглотительном растворе, мкг;

q_2 – содержание формальдегида во втором поглотительном растворе, мкг;

V_0 – объем воздуха, отобранного для анализа и приведенного к нормальным (исследование атмосферного воздуха; давление 760 мм рт. ст., температура 0 °С) или стандартным условиям (исследование воздуха рабочей зоны; давление 760 мм рт. ст., 20 °С), дм^3.

В свою очередь, V_0 находят по формуле:

$$V_0 = G \cdot \frac{P}{273 + t} \cdot u \cdot \tau, \text{ где} \qquad (2)$$

t – температура воздуха при отборе пробы (на входе в аспиратор), °С;

P – атмосферное давление при отборе пробы, мм рт. ст. или кПа;

G – коэффициент пересчета, равный 0,359 (анализ атмосферного воздуха) или 0,386 (анализ воздуха рабочей зоны) при измерении давления в мм рт. ст. При измерении давления в кПа он равен 2,7 и 2,9 соответственно;

u – расход воздуха при отборе пробы, дм^3/мин;

τ – длительность отбора пробы, мин.

Если пробоотборное устройство непосредственно фиксирует объем воздуха (V, дм^3), то в вышеприведенной формуле произведение $u\tau$ заменяют на V.

8. Оформление результатов измерений

За окончательный результат анализа принимается результат измерения, вычисленный по формулам (1) и (2). Указывается значение погрешности результата (Δ, мг/м^3):

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X}{100}, \text{ где} \qquad (3)$$

δ – граница допускаемой погрешности измерения массовой концентрации формальдегида (п. 2), %.

Результат измерений должен оканчиваться тем же десятичным разрядом, что и погрешность. Результаты измерений регистрируют в протоколах, в которых указывают:

- ссылку на настоящий документ;
- описание пробы (номер, источник, дата отбора и анализа, т. п.);
- отклонения от текста методики при проведении измерений, если таковые имелись, и факторы, отрицательно влияющие на результаты анализа;
- результат измерения и его погрешность;
- фамилию исполнителя.

9. Контроль точности измерений

9.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводится не реже 1 раза в месяц. Образцами для контроля являются свежеприготовленные смеси, приготовленные в соответствии с п. 8.4, исходя из нового экземпляра ГСО состава раствора формальдегида и выдаваемые исполнителю в зашифрованном виде.

Подготовку образца для контроля к измерениям осуществляют по п. 5.3, исходя из 2 см^3 смеси, т. е. в пробирку вносят 2 см^3 неразбавленного поглотительного раствора, 2 см^3 смеси и 1 см^3 дистиллированной воды, нагревают, как описано в указанном пункте, и затем измеряют массу формальдегида. Перед измерением проводят градуировку анализатора согласно п. 5.4. Приготовление градуировочных и контрольных образцов проводят одновременно.

Градуировочную характеристику признают стабильной, если выполняется условие:

$$|Q - m| \le 0{,}01 \cdot m \cdot K, \text{ где} \quad (4)$$

Q – измеренное значение массы формальдегида в 2 $см^3$ контрольной смеси, мкг;

m – аттестованное значение массы формальдегида в 2 $см^3$ контрольной смеси, мкг;

K – норматив контроля стабильности градуировочной зависимости, %.

Во всем диапазоне измерений $K = 15$ %.

При превышении норматива процедуру контроля повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их, после чего проводят заново градуировку анализатора по п. 5.4.

9.2. Контроль погрешности измерений с использованием источника микропотока формальдегида

Контроль погрешности измерений проводится не реже одного раза в год при наличии источника микропотока формальдегида по указанию руководителя лаборатории или контролирующей организации.

Отбирают пробы согласно п. 5.2, измеряют массу формальдегида в пробе по п. 6 и рассчитывают массовую концентрацию формальдегида в пробе по п. 7.

Измерения концентрации формальдегида считают соответствующими нормативу контроля погрешности, если выполняется условие:

$$|X - C| \le 0{,}01 \cdot C \cdot K_o, \text{ где} \quad (5)$$

K_o – норматив контроля погрешности, %;

X – измеренное значение массовой концентрации формальдегида, мг/$м^3$;

C – аттестованное значение массовой концентрации формальдегида, мг/$м^3$.

Во всем диапазоне измерений $K_o = 25$ %. При превышении норматива контроля погрешности процедуру контроля повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Приложение А
(рекомендуемое)

Подготовка химической посуды для выполнения измерений

При выполнении измерений массовой концентрации алюминия необходимо тщательно соблюдать чистоту химической посуды, руководствуясь следующими правилами.

1. Для мытья химической посуды разрешается использовать концентрированную серную кислоту или концентрированную азотную кислоту. **Категорически запрещается** *использовать для мытья соду, щелочи, все виды синтетических моющих средств, хромовую смесь.*

2. Посуда предварительно отмывается водопроводной водой, затем в нее наливают приблизительно на $^1/_2$ объема кислоту (п. 1) и тщательно обмывают ею всю внутреннюю поверхность, а затем выливают в специальный сосуд. Пипетки при помощи груши несколько раз заполняют кислотой выше метки. После промывания посуды дистиллированной водой (не менее 5 раз) ее окончательно споласкивают бидистиллированной водой (2—3 раза).

3. Для каждого раствора необходимо использовать свою пипетку. Раствор из колбы наливают в стаканчик и из него набирают в пипетку. **Запрещается** *погружать пипетку во весь объем раствора во избежание загрязнения.*

4. Рекомендуется иметь отдельный набор посуды, который используется только для определения алюминия.

Приложение Б
(обязательное)

Контроль точности измерений

1. Контроль воспроизводимости измерений

Периодичность контроля воспроизводимости измерений зависит от количества рабочих измерений за контролируемый период и определяется планами контроля.

Образцами для контроля являются пробы природных и питьевых вод. Объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому по методике для проведения анализа.

Отобранный объем делят на две равные части и анализируют в точном соответствии с прописью методики, максимально варьируя условия проведения анализа, т. е. измерения проводят либо в разных лабораториях, либо в одной лаборатории разными исполнителями или одним исполнителем, но в разное время. Результаты контроля признаются удовлетворительными, если выполняется условие:

$$| \bar{X}_1 - \bar{X}_2 | \le 0{,}01 \cdot \bar{X} \cdot D \text{, где} \qquad \text{(Б.1)}$$

$\bar{X}_1$ – результат анализа рабочей пробы, мг/дм^3;

$\bar{X}_2$ – результат анализа этой же пробы, полученный другим аналитиком с использованием другого набора мерной посуды и других партий реактивов, мг/дм^3;

$\bar{X}$ – среднее арифметическое $\bar{X}_1$ и $\bar{X}_2$, мг/дм^3;

D – норматив контроля воспроизводимости измерений (табл. Б.1), %.

Значение D выбирают для среднего арифметического $\bar{X}$.

При превышении норматива контроля погрешности воспроизводимости процедуру контроля повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Таблица Б.1

Нормативы контроля сходимости и воспроизводимости для доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений, мг/дм^3	Нормативы контроля	
	сходимости d (n =2), %	воспроизводимости D (m = 2), %
Алюминий		
от 0,01 до 0,05 включительно	42	55
свыше 0,05 до 0,2 включительно	20	35
свыше 0,2 до 5,0 включительно	15	25
Цинк		
от 0,005 до 0,1 включительно	28	34
свыше 0,1 до 2,0 включительно	14	20
Бор		
от 0,05 до 0,1 включительно	35	60
свыше 0,1 до 0,5 включительно	20	40
свыше 0,5 до 2,5 включительно	10	20
свыше 2,5 до 5,0 включительно	5	12
Медь		
от 0,005 до 0,01 включительно	25	60
свыше 0,01 до 0,1 включительно	15	30
Железо общее		
от 0,05 до 1,0 включительно	18	25
свыше 1,0 до 5,0 включительно	14	20
Нитрит		
от 0,005 до 0,01 включительно	25	50
свыше 0,01 до 0,05 включительно	15	25
свыше 0,05 до 1,0 включительно	12	20
свыше 1,0 до 5,0 включительно	7	14
Фторид		
от 0,1 до 0,5 включительно	15	20
свыше 0,5 до 1,0 включительно	12	17
свыше 1,0 до 2,5 включительно	8	11
Фенолы		
от 0,0005 до 0,001 включительно	50	80
свыше 0,001 до 0,005 включительно	35	55
свыше 0,005 до 0,02 включительно	20	34

Продолжение таблицы Б.1

Диапазон измерений, мг/дм^3	Нормативы контроля	
	сходимости d (n =2), %	воспроизводимости D (m = 2), %
свыше 0,02 до 25,0 включительно	10	14
Цинк		
от 0,005 до 0,1 включительно	28	34
свыше 0,1 до 2,0 включительно	14	20
АПАВ		
от 0,025 до 0,1 включительно	50	65
свыше 0,1 до 1,0 включительно	25	40
свыше 1,0 до 2,0 включительно	15	25
Формальдегид		
от 0,02 до 0,5 включительно	24	34

2. Контроль погрешности измерений

Периодичность контроля погрешности измерений зависит от количества рабочих измерений за контролируемый период и определяется планами контроля.

Образцами для контроля являются пробы природных и питьевых вод. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике.

Отобранный объем делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа исходной рабочей пробы – X, а во вторую часть делают добавку определяемого компонента и анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой – X'.

Результаты анализа исходной рабочей пробы и рабочей пробы с добавкой получают по возможности в одинаковых условиях, т. е. их получает один аналитик с использованием одного набора мерной посуды, одной партии реактивов и т. д.

Величина добавки должна составлять от 50 до 150 % от содержания алюминия в исходной пробе. Если содержание алюминия в исходной пробе меньше нижней границы диапазона измерений (0,01 мг/дм^3), то величина добавки должна в 2—3 раза превышать нижнюю границу диапазона измерений.

Величину добавки ($C_д$, мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$C_д = \frac{C_o \cdot V_o}{V}, \text{ где} \qquad (Б.2)$$

C_o – концентрация алюминия в стандартном образце (аттестованной смеси), использованном для внесения добавки, мг/дм^3;

V_o – объем стандартного образца (аттестованной смеси), внесенного в качестве добавки, см^3;

V – объем пробы, см^3.

Объем добавки не должен превышать 5 % объема пробы. Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия:

$$| X' - X - C_д | \le K_д, \text{ где} \qquad (Б.3)$$

X – результат анализа рабочей пробы, мг/дм^3;

X' – результат анализа рабочей пробы с добавкой алюминия, мг/дм^3;

$C_д$ – значение добавки алюминия, мг/дм^3;

$K_д$ – норматив контроля погрешности измерений, мг/дм^3.

При внешнем контроле (P = 0,95) норматив контроля вычисляют по формуле:

$$K_д = \sqrt{\Delta_X^2 + \Delta_{X'}^2}, \text{ где} \qquad (Б.4)$$

Δ_X, $\Delta_{X'}$ – характеристика погрешности измерения массовой концентрации алюминия в исходной пробе и пробе с добавкой алюминия соответственно, мг/дм^3:

$$\Delta_X = 0{,}01 \cdot \delta_X \cdot X \; ; \; \Delta_{X'} = 0{,}01 \cdot \delta_{X'} \cdot X', \text{ где} \qquad (Б.5)$$

δ_X, $\delta_{X'}$ – характеристика относительной погрешности измерения массовой концентрации алюминия в исходной пробе и пробе с добавкой алюминия соответственно (табл. 1), %.

Норматив контроля погрешности при внутрилабораторном контроле (P = 0,90) вычисляют по формуле:

$$K_д = 0{,}84 \cdot \sqrt{\Delta_X^2 + \Delta_{X'}^2} \qquad (Б.6)$$

При превышении норматива контроля погрешности процедуру контроля повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

gost.e-ecolog.ru