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 пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования

Методические указания
МУК 4.1.1265—03

1. Введение

1.1. Назначение и область применения

Настоящие методические указания устанавливают методику выполнения измерения массовой концентрации формальдегида в пробах воды поверхностных и подземных источников водопользования, а также питьевой воды флуориметрическим методом.

Диапазон измеряемых концентраций 0,02—0,5 мг/дм^3 без разбавления пробы. При концентрации формальдегида в пробе более 0,5 мг/дм^3 допускается разбавление проб до указанных выше концентраций дистиллированной водой, но не более чем в 100 раз.

Допускается присутствие до 5 мг/дм^3 железа; до 10 мг/дм^3 фосфата, меди; до 2 мг/дм^3 сульфида, фенолов; до 100 мг/дм^3 мочевины, щелочных, щелочно-земельных элементов, магния, аммония, нефтепродуктов, алюминия, цинка, свинца, кадмия, сульфата, хлорида. Допустимо также присутствие 150-кратных количеств ацет-альдегида, других алифатических альдегидов. При превышении указанных величин необходимо использовать другой метод анализа.

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 воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, а также в питьевой воде составляет 0,05 мг/дм^3 (Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. ГН 2.1.5.689—98; Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. СанПиН 2.1.4.1074—01).

2. Характеристика погрешности измерений

Характеристика погрешности измерений (граница допускаемой относительной погрешности измерений для доверительной вероятности $P = 0,95$) приведена в табл.1.

Таблица 1

Характеристика погрешности измерения для доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон концентраций формальдегида, мг/дм^3	Характеристика погрешности измерений, $\pm \delta$, %
от 0,02 до 0,5 включительно	25

3. Метод измерения

Метод измерения основан на проведении реакции образования люминесцирующего соединения при взаимодействии формальдегида с 1,3-циклогександионом в присутствии ионов аммония с последующим измерением интенсивности флуоресценции. Для отделения формальдегида от мешающих компонентов пробы его предварительно отгоняют.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

При выполнении измерений массовой концентрации формальдегида применяют следующие средства измерения, реактивы, вспомогательные устройства и 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 с одной отметкой 2-2-5, 2-2-10	ГОСТ 29169
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5 $см^3$	ГОСТ 29227
Колбы мерные 2-100-2, 2-500-2, 2-50-2	ГОСТ 1770
Государственный стандартный образец состава раствора формальдегида: массовая концентрация 1 $мг/см^3$, границы допускаемого значения относительной погрешности ± 1 %.	

Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки. Допускается использование средств измерений, имеющих аналогичные или лучшие метрологические характеристики.

4.2. Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709

Аммоний уксуснокислый, х. ч.	ГОСТ 3117
1,3-Циклогександион импортный, например производства фирмы «Флука», Швейцария, кат. номер 29059	
Кислота соляная, х. ч.	ГОСТ 3118
Кислота серная, х. ч.	ГОСТ 4204

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

4.3 Вспомогательные устройства и материалы

Баня водяная с регулятором температуры любой модели	
Холодильник бытовой любой марки	
Пробирки стеклянные с пришлифованными пробками, вместимостью 5 или 10 $см^3$	ГОСТ 25336
Колбы конические, вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 25336
Воронки лабораторные В-75—110	ГОСТ 25336
Фильтры обеззоленные «синяя лента»	ТУ 6-09-1678—86
Электроплитка бытовая	ГОСТ 14919
Устройство для перегонки проб воды, вместимостью 50 или 100 $см^3$	

Описание подготовки химической посуды к анализу приведено в прилож. А.

5. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: отбор и консервирование проб, подготовка анализатора к работе, приготовление вспомогательных растворов и растворов для градуировки прибора и градуировка анализатора.

5.1. Отбор и подготовка проб

Общие требования к отбору проб по ГОСТ Р 51592. Отбор проб питьевой воды по ГОСТ Р 51593, из источников водоснабжения по ГОСТ 17.1.5.05.

Отбор проб питьевой воды производится в бутыли из темного стекла, предварительно подготовленные согласно прилож. А и ополоснутые отбираемой водой.

Объем отбираемой пробы составляет не менее 100 $см^3$. Анализ пробы необходимо выполнить в течение 24 ч с момента отбора пробы. Пробы, содержащие осадок или взвесь, необходимо профильтровать через фильтр «синяя лента», отбрасывая первые 25 $см^3$ фильтрата.

Проба воды не должна подвергаться прямому воздействию солнечного света. Для доставки в лабораторию сосуды с пробами упаковывают в специальную тару, которая обеспечивает их сохранность и предохраняет от резких перепадов температуры.

5.2. Подготовка анализатора к работе

Подготовку прибора к работе производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации. В канал возбуждения помещают светофильтр № 13, в канал регистрации – № 9.

5.3. Приготовление вспомогательных растворов

Перед приготовлением растворов 1,3-циклогександиона (п. 5.3.1) и формальдегида (п.п. 5.3.2—5.3.4) дистиллированную воду необходимо прокипятить, охладить и хранить в закрытой стеклянной таре.

5.3.1. Раствор 1,3-циклогександиона в аммиачно-ацетатном буферном растворе

В 50—60 $см^3$ 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 метки в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$. Для получения воспроизводимых результатов раствор рекомендуется выдержать перед использованием в течение 12 ч. Срок хранения раствора в холодильнике – 2 месяца.

Примечания.

1. Недопустимо совместное хранение растворов формальдегида и поглотительного раствора!

2. Нельзя изменять порядок смешивания компонентов поглотительного раствора!

5.3.2. 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.

5.3.3. Раствор формальдегида, массовая концентрация 10 мг/дм³

В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают 5 см³ раствора формальдегида концентрации 100 мг/дм³ по п. 5.3.3 и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор устойчив в течение 1 месяца.

5.3.4. Раствор формальдегида для градуировки анализатора, массовая концентрация 0,5 мг/дм³

Отбирают 5 см³ раствора формальдегида по п. 5.3.3 массовой онцентрации 10 мг/дм³ и разбавляют в мерной колбе вместимостью 100 см³ дистиллированной водой до метки. *Раствор готовят непосредственно перед употреблением!*

5.4. Приготовление растворов для градуировки

Растворы для градуировки готовят в пробирках с хорошо притертыми пробками. В две пробирки вносят по 2 см³ раствора реагента по п. 5.3.1. Затем в первую пробирку помещают 3,0 см³ дистиллированной воды, а во вторую – 2,0 см³ раствора формальдегида с концентрацией 0,5 мг/дм³ и 1,0 см³ 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. 5.5.

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. Все пробирки и пробки необходимо **обязательно** высушить перед приготовлением каждой новой серии градуировочных растворов и проб.

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

5.5. Градуировка анализатора и контроль правильности градуировочной характеристики

Градуировку осуществляют при анализе каждой партии проб путем измерения сигналов флуоресценции растворов № 1 и 2, приготовленных по п. 5.4.

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

Установку режима «Фон» производят при помощи раствора № 1, а установление параметра «А» в режиме «Градуировка» (нажатием клавиши «Г») – при помощи раствора № 2. Параметр «С» задается равным 0,500.

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

Входят в меню «Градуировка», устанавливают С0 = 0 и С1 = 0,500. Значение параметра «J0» устанавливают по раствору № 1, а «J1» – по раствору № 2. При этом значения параметров «С2»—«С6» и «J2»—«J6» должны быть равны нулю.

Таблица 2

Смеси для контроля правильности градуировочной характеристики

№ смеси	Компоненты	Объем, $см^3$	Концентрация, $мг/дм^3$	Относительная погрешность ($P = 0,95$), %
1	Раствор по п. 5.3.3 Вода дистиллированная	5 до 100	10 0,5	1,6
2	Раствор по п. 5.3.3 Вода дистиллированная	2,5 до 100	10 0,25	1,6
3	Смесь № 1 Вода дистиллированная	20 до 100	0,5 0,1	1,8
4	Смесь № 1 Вода дистиллированная	10 до 100	0,5 0,05	1,8
5	Смесь № 1 Вода дистиллированная	5 до 100	0,5 0,025	1,8

Растворы готовят непосредственно перед использованием.

Контроль правильности градуировочной характеристики проводят после каждой градуировки прибора. Он состоит в измерении массовой концентрации формальдегида в одной или нескольких специально приготовленных смесях (табл. 2, смеси № 1—5). Приготовление образца проводится по п. 5.4 одновременно с приготовлением градуировочных растворов и растворов проб.

Градуировка анализатора признается правильной, если отклонение полученных значений от содержания формальдегида в соответствующем растворе не превышает 10 % в диапазоне концентраций 0,1—0,5 $мг/дм^3$ и 20 % при меньших концентрациях.

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

6. Выполнение измерений

Для каждой пробы выполняют не менее двух параллельных определений, одновременно проводят анализ холостой пробы, для чего отбирают 25 см^3 бидистиллированной воды и проводят ее через все стадии анализа.

В колбу перегонного устройства помещают 25 см^3 пробы, добавляют 2 см^3 концентрированной серной кислоты и отгоняют от 10 до 12 см^3 дистиллята. Затем в колбу перегонного устройства добавляют дистиллированную воду (объем 10—12 см^3) и продолжают отгонку до получения 20—22 см^3 дистиллята. Полученный дистиллят количественно переносят в мерную колбу, вместимостью 25 см^3, и доводят до метки дистиллированной водой.

Рекомендуется в качестве перегонной колбы использовать плоскодонную термостойкую колбу, которую помещают на асбестовой подложке на электроплитку.

В пробирки с притертыми пробками вместимостью 10 см^3 отбирают по 2 см^3 полученных растворов, добавляют 1 см^3 дистиллированной воды и 2 см^3 раствора реагента по п. 5.3.1. Пробирки помещают на водяную баню и нагревают 45 мин при 60 °С (рекомендуется нагревать растворы проб одновременно с растворами для градуировки анализатора). Растворы охлаждают и измеряют концентрацию формальдегида в пробе в режиме «Измерение».

Примечание. Допускается изменять объем отбираемой пробы, а также исключать стадию отгонки формальдегида, если для данного типа рабочих проб установлено, что погрешность измерения не превосходит величин, приведенных в табл. 1. В последнем случае отбирают 2 см^3 пробы в пробирку с притертой пробкой и проводят все операции, предусмотренные настоящим пунктом, начиная с добавления 1 см^3 дистиллированной воды.

7. Обработка результатов измерений

Концентрацию формальдегида в пробе рассчитывают по формуле:

$$X = C_1 - C_0, \text{ где} \qquad (1)$$

C_1 – концентрация формальдегида в пробе, мг/дм^3;

C_0 – концентрация формальдегида в холостой пробе, мг/дм^3. Если пробу анализируют без отгонки, то $C_0 = 0$.

8. Оформление результатов измерений

За результат анализа ($\bar{X}$) принимают среднее арифметическое результатов параллельных определений X_1 и X_2 ($\bar{X} = (X_1 + X_2)/2$), расхождение между которыми не превосходит значений норматива контроля сходимости d. Значения норматива контроля сходимости приведены в прилож. Б. Значение d выбирают для среднего арифметического $\bar{X}$.

Результат количественного анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

- результат анализа $\bar{X}$ (мг/дм^3), δ (%), $P = 0{,}95$, где δ – характеристика погрешности (табл. 1), %;
- или $\bar{X} \pm \Delta$, мг/дм^3, $P = 0{,}95$, где

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \bar{X}}{100} \qquad (2)$$

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 и 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

Контроль точности измерений (воспроизводимости и погрешности) проводят в соответствии с алгоритмом, изложенным в прилож. Б. Нормативы контроля также приведены в прилож. Б.

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