

4.1. 1271-03

6/125

Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовой концентрации
химических веществ
алюминесцентными методами
в объектах окружающей среды

Сборник методических указаний
МУК 4.1.1255—4.1.1274—03

Издание официальное

Минздрав России
МОСКВА • 2003

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 фенола флуориметрическим методом в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест

Методические указания

МУК 4.1.1271—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 фенола флуориметрическим методом.

Диапазон измеряемых разовых концентраций:

- в воздухе рабочей зоны 0,1—5,0 мг/м³;
- в атмосферном воздухе населенных мест 0,004—0,2 мг/м³.

Диапазон содержания фенола в пробе 0,2—10 мкг.

Определению не мешают предельные и ароматические углеводороды (до 10 мг/м³), формальдегид (до 1 мг/м³). Совместно с фенолом определяются алкилфенолы, ароматические карбоновые и оксикарбоновые кислоты.

1.2. Гигиенические нормативы

Предельно допустимые концентрации фенола в воздухе рабочей зоны составляют 0,3 мг/м³, класс опасности — 2 (Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. ГН 2.2.5.686—98).

Для атмосферного воздуха среднесуточная ПДК фенола 0,003 мг/м³; максимальная разовая 0,01 мг/м³, класс опасности — 2 (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 $\pm 25\%$ во всем диапазоне измерений.

3. Метод измерений

Метод основан на поглощении фенола из воздуха раствором карбоната натрия, экстракции примесей гексаном, извлечении фенола из полученного раствора бутилацетатом, реэкстракции его в водный раствор гидроксида натрия и измерении массовой концентрации после подкисления резектрата. В процессе измерения происходит возбуждение флуоресценции фенола, ее регистрация и автоматическое вычисление содержания фенола при помощи градуировочной характеристики, заложенной в память анализатора.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

При выполнении измерений 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	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-го класса точности, вместимостью 20 и 50 см ³	ГОСТ 29169
Пипетки градуированные 2-го класса точности, вместимостью 1, 2, 5 и 10 см ³	ГОСТ 29227
Колбы мерные 2-100-2, 2-250-2	ГОСТ 1770

Барометр-анероид М-67 или М-110	ТУ 2504-1797—75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2; цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ГОСТ 28498

Прибор для отбора проб воздуха, позволяющий проводить отбор проб с расходом от 0,5 до 2,0 дм³/мин и погрешностью не более 5 %

ГОСТ 17.2.6.01

Государственный стандартный образец состава раствора фенола: массовая концентрация 1 мг/см³, погрешность аттестованного значения $\pm 1\%$.

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
Гексан, ч.	ТУ 6—09—3375—78
Бутиловый эфир уксусной кислоты (бутилацетат), х. ч.	ГОСТ 22300
Кислота соляная, х. ч.	ГОСТ 3118
Натрия гидроксид, х. ч.	ГОСТ 4328
Натрий углекислый 10-водный, х. ч.	ГОСТ 84

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

4.3. Вспомогательные устройства и материалы

Колбы конические плоскодонные, вместимостью 500 и 100 см ³	ГОСТ 25336
Воронки делительные, вместимостью 50 см ³	ГОСТ 25336
Поглотительный сосуд Рихтера	ТУ 25-11-1136—75
Холодильник бытовой любой марки	ТУ 6-09-1181—76
Бумага индикаторная универсальная	

Порядок подготовки стеклянной посуды к проведению измерений приведен в прилож. А. Оборудование, необходимое для очистки бутилацетата, приведено в п. 5.3.

5. Подготовка к выполнению измерений

5.1. Приготовление растворов

5.1.1. Подготовка дистиллированной воды для приготовления растворов фенола и поглотительного раствора

Воду для приготовления растворов фенола и поглотительного раствора перед использованием кипятят, охлаждают и сразу используют для приготовления растворов.

5.1.2. Раствор соляной кислоты, молярная концентрация 5 моль/дм³

К 300 см³ дистиллированной воды постепенно при перемешивании приливают 200 см³ концентрированной соляной кислоты. Раствор хранят в стеклянной бутылке. Срок хранения не ограничен.

5.1.3. Раствор гидроксида натрия, массовая доля 1 %

В стакан из термостойкого стекла или коническую колбу помещают 99 см³ воды и постепенно, тщательно перемешивая, добавляют 1 г гидроксида натрия. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения — 2 месяца.

5.1.4. Поглотительный раствор

В 1 000 см³ воды растворяют 16 г натрия углекислого. Срок хранения раствора — 1 месяц в сосуде из полиэтилена.

5.1.5. Раствор фенола, массовая концентрация 1 мг/дм³

Раствор готовят двукратным разбавлением ГСО состава раствора фенола.

Отбирают 5 см³ ГСО в мерную колбу вместимостью 50 см³ и разбавляют до метки дистиллированной водой, подготовленной по п. 5.1.5. Концентрация полученного раствора 100 мг/дм³. Он устойчив не более 2 месяцев при хранении в темноте в плотно закрытой колбе в бытовом холодильнике.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ переносят 1 см³ полученного раствора и разбавляют до метки поглотительным раствором по п. 5.1.4. Концентрация полученного раствора 1 мг/дм³. Раствор используют только свежеприготовленным.

5.2. Отбор проб воздуха

При отборе проб воздуха рабочей зоны следует руководствоваться требованиями ГОСТ 12.1.005. Воздух с объемным расходом

0,4—0,5 дм³/мин аспирируют в течение 5 мин через поглотительный сосуд Рихтера, заполненный 5 см³ поглотительного раствора по п. 5.1.4. Всего необходимо отобрать 2—2,5 дм³ воздуха.

При анализе атмосферного воздуха населенных мест отбор проб проводят в соответствии с ГОСТ 17.2.3.01. Время отбора пробы 25—30 мин при аспирации в два последовательно соединенных поглотительных сосуда, заполненных 5 см³ поглотительного раствора; объемный расход 2,0 дм³/мин. Всего необходимо отобрать 50 дм³ воздуха.

Срок хранения поглотительных растворов в закрытых сосудах после отбора проб — 12 ч.

5.3. Контроль чистоты бутылочек для экстракции фенола

В делительную воронку вместимостью 50 см³ помещают 10 см³ бутылочек и приливают 10 см³ раствора гидроксида натрия по п. 5.1.3. После тщательного перемешивания и разделения слоев верхний отбрасывают, а нижний водный слой сливают в сухой стаканчик вместимостью 25—50 см³, добавляют по каплям при перемешивании раствор соляной кислоты по п. 5.1.2, контролируя pH при помощи универсального индикатора. Требуемое значение pH

3—6. Полученный раствор (контрольный) подвергают анализу на приборе «Флюорат-02».

Производят предварительную градуировку прибора.

Для анализаторов модификаций «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3» установку режима «Фон» проводят по дистиллированной воде, а параметра «А» в режиме «Градуировка» — по раствору фенола с концентрацией 1 мг/дм³ (п. 5.1.5), предварительно доведя pH этого раствора до 3—6 раствором соляной кислоты по п. 5.1.2. Параметр «С» задают равным 1,000.

Для анализаторов модификаций «Флюорат-02-2М» и «Флюорат-02-3М» вводят в память значения $C_0 = 0,000$; $C_1 = 1,000$. Значение параметра «Ю» устанавливают по дистиллированной воде, а параметра «Л» — по раствору фенола с концентрацией 1 мг/дм³ (п. 5.1.5), предварительно доведя pH этого раствора до 3—6 раствором соляной кислоты по п. 5.1.2. При этом значения параметров «С2»—«С6» и «J2»—«J6» должны быть равны нулю.

Определяют концентрацию фенола в контрольном растворе в режиме «Измерение». Если измеренное значение превышает 0,02 мг/дм³, то растворитель необходимо подвергнуть очистке.

С этой целью в делительной воронке вместимостью 1 000 см³ встраивают 700—750 см³ раствора перманганата калия с 50 см³ раствора гидроксида натрия по п. 5.1.3 в течение 3 мин. Контролируют рН нижнего слоя при помощи универсальной индикаторной бумаги. Если реакция среды сильно щелочная (рН > 10), то растворитель промывают дистиллированной водой порциями по 50 см³ до достижения нейтральной реакции промывных вод.

Затем растворитель сушат над безводным хлористым кальцием и перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 124—126 °С.

Аналогичным образом можно регенерировать собираемые остатки бутылпалетата.

Примечание. Если после обработки бутылпалетата раствором щелочного нижнего слоя имеет более низкое значение рН (рН ≤ 10), то обработку раствором гидроксида натрия повторяют до достижения сильно щелочной реакции нижнего слоя в результате обработки.

5.4. Приготовление растворов для градуировки анализатора

В делительную воронку вместимостью 50 см³ помещают 5 см³ поглотительного раствора, добавляют по каплям раствор соляной кислоты по п. 5.1.2 до рН 3—6 (контроль по универсальному индикатору), затем приливают 10 см³ бутылпалетата и проводят экстракцию в течение 1 мин. Водный слой отбрасывают, а к органическому слою пипеткой добавляют 5 см³ раствора гидроксида натрия по п. 5.1.3 и экстрагируют в течение 1 мин.

Полученный реактрат помещают в стаканчик, проверяют по универсальному индикатору рН раствора (должно быть > 10) и подкисляют по каплям раствором соляной кислоты по п. 5.1.2. Проверяют рН раствора по универсальному индикатору (должно быть 3—6).

Полученный раствор (раствор № 1) используется для настройки режима «Фон» (установки значения параметра «J0»).

Одновременно готовят аналогичным образом градуировочный раствор (раствор № 2), используя для этого 5 см³ раствора фенола с концентрацией 1 мг/дм³.

Примечание. Если после реактратации фенола рН полученного раствора менее 10, то наблюдаются сильные потери фенола. В этом случае целесообразней для экстракции фенола растворитель необходимо предварительно промыть раствором гидроксида натрия по п. 5.1.3 до получения прозрачного раствора, имеющего сильно щелочную реакцию (рН > 10), а затем водой.

5.5. Градуировка анализатора и контроль градуировочной характеристики

Градуировку прибора осуществляют путем измерения сигналов флуоресценции растворов, приготовленных по п. 5.4. При градуировке прибора и всех измерениях в канале возбуждения используют светофильтр № 1, а в канале регистрации — светофильтр № 3.

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 5,000. Допускается вводить известное значение «А» с клавиатуры прибора.

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

Входят в меню «Градуировка», устанавливают $CO = 0$ и $CI = 5,000$. 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.

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

На стадии освоения методики градуировку анализатора производят ежедневно. При получении устойчивых положительных результатов (не менее 10 дней) допускается использовать градуировочную зависимость, заложенную в память анализатора.

Для контроля градуировочной характеристики анализаторным образом готовят растворы, исходя из одной или нескольких контрольных смесей (см. табл.). Градуировка признается удовлетворительной, если расхождение между заданным и измеренным при помощи контролируемой градуировочной характеристики содержанием фенола не превышает 13%. В противном случае необходимо заново произвести градуировку анализатора.

Контроль градуировочной характеристики проводят непосредственно после градуировки анализатора.

Смеси для контроля градуировочной характеристики и погрешности измерения

Таблица

№ смеси	Компоненты	Объем, см ³	Концентрация фенола, мг/дм ³	Содержание фенола в 5 см ³ , мкг
1	ГСО состава раствора фенола Вода дистиллированная	5,0 до 100	1000 50,0	250
2	Смесь № 1 Поглотительный раствор	10 до 250		10,0
3	Смесь № 2 Поглотительный раствор	50 до 100		5,0
4	Смесь № 2 Поглотительный раствор	20 до 100	1,0 0,4	2,0
5	Смесь № 2 Поглотительный раствор	10 до 100		1,0
6	Смесь № 2 Поглотительный раствор	5 до 100	0,2 0,1	0,5
7	Смесь № 5 Поглотительный раствор	20 до 100	0,04	0,2

6. Выполнение измерений

Поглотительный раствор из поглотительного сосуда Рихтера переносят в дегидратированную воронку вместимостью 50 см³, промывают сосуд дистиллированной водой и промывные воды присоединяют к основному раствору. Растворы, относящиеся к одной пробе (при отборе в два последовательно соединенных сосуда), объединяют.

Приливают 10 см³ гексана и экстрагируют в течение 1 мин. После разделения слоев нижний водный слой переносят в другую дегидратированную воронку. Слой гексана отбрасывают. К раствору в дегидратированной воронке добавляют по каплям раствор соляной кислоты по п. 5.1.2 до pH 3—6 (*осторожно: возможно вспенивание!*), приливают 10 см³ бутылочетата и проводят экстракцию в течение 1 мин. Водный слой отбрасывают, а к органическому слою пипеткой добавляют 5 см³ раствора гидроксида натрия по п. 5.1.3 и экстрагируют в течение 1 мин.

Полученный реактрат помещают в сухой стаканчик, проверяют по универсальному индикатору pH раствора (должно быть >10)

и подкисляют соляной кислотой по п. 5.1.2. Проверяют pH раствора по универсальному индикатору (должно быть 3—6) и переносят в кювету. Измеряют содержание фенола в пробе в режиме «Измерение».

7. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию фенола в пробе (X , мг/м³) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{Q}{V_0}, \text{ где} \quad (1)$$

Q — содержание фенола в поглотительном сосуде, мкг;
 V_0 — объем воздуха, отобранного для анализа и приведенного к нормальным (исследованное атмосферного воздуха: давление 760 мм рт. ст., температура 0 °С) или стандартным условиям (исследованное воздуха рабочей зоны: давление 760 мм рт. ст., 20 °С), дм³.
В свою очередь, V_0 находят по формуле:

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

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, дм³/мин;
 t — длительность отбора пробы, мин.

Если пробоотборное устройство непосредственно фиксирует объем воздуха (V , дм³), то в вышеприведенной формуле произведение u и t 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/м³):

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

δ — граница допускаемой погрешности измерения массовой концентрации фенола (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;
- результаты измерения и его погрешность;
- фамилию исполнителя.

9. Контроль точности измерений

9.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики анализатора

Контроль стабильности градуировочной зависимости проводится не реже 1 раза в месяц. Образцами для контроля служат свежеприготовленные смеси (табл. 1, смеси 2—7). Приготовление образца для контроля производится в соответствии с п. 5.4, исходя из 5 см³ смеси.

Градуировочная характеристика признается стабильной, если выполняется условие:

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

Q — измеренное значение массы фенола в 5 см³ контрольной смеси, мкг;

m — аттестованное значение массы фенола в 5 см³ 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. 5.5.

9.2. Контроль погрешности измерений с использованием источника микропотока

Контроль погрешности измерений проводится не реже одного раза в год при наличии источника микропотока фенола по указанно руководителю лаборатории или контролирующей организации.

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

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

$$|X - C| \leq 0,01 \cdot C \cdot K_0, \text{ где} \quad (5)$$

K_0 — норматив контроля погрешности, %;

X — измеренное значение массовой концентрации фенола, мг/м³;

C — аттестованное значение массовой концентрации фенола, мг/м³.

Во всем диапазоне измерений $K_0 = 25\%$.

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

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 $\frac{1}{2}$ 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 засорения.**

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

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 указанному объему, необходимому по методике для проведения анализа.

Отобранный объем делит 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:

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

\bar{X}_1, \bar{X}_2 — результаты анализа рабочей пробы, мг/дм³;

\bar{X} — результат анализа этой же пробы, полученный другим аналитиком с использованием другого набора мерной посуды и других партий реактивов, мг/дм³;

\bar{X} — среднее арифметическое \bar{X}_1 и \bar{X}_2 , мг/дм³;

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

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

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

Таблица Б.1

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

Диазон измерений, мг/дм ³	Нормативы контроля	
	сходности $d (n=2), \%$	воспроизводимости $D (m=2), \%$
<i>Алюминий</i>		
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
<i>Цинк</i>		
от 0,005 до 0,1 включительно	28	34
свыше 0,1 до 2,0 включительно	14	20
<i>Бор</i>		
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
<i>Медь</i>		
от 0,005 до 0,01 включительно	25	60
свыше 0,01 до 0,1 включительно	15	30
<i>Железо общее</i>		
от 0,05 до 1,0 включительно	18	25
свыше 1,0 до 5,0 включительно	14	20
<i>Нитрит</i>		
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
<i>Фторид</i>		
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
<i>Фенолы</i>		
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

Диазон измерений, мг/дм ³	Нормативы контроля	
	сходности $d (n=2), \%$	воспроизводимости $D (m=2), \%$
свыше 0,02 до 25,0 включительно	10	14
<i>Цинк</i>		
от 0,005 до 0,1 включительно	28	34
свыше 0,1 до 2,0 включительно	14	20
<i>АЛДВ</i>		
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
<i>Формальдегид</i>		
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 делит 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/дм³), то величина добавки должна в 2—3 раза превышать нижнюю границу диапазона измерений.

Величину добавки (C_0 , мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$C_0 = \frac{C \cdot V_0}{V}, \text{ где} \quad (\text{Б.2})$$

C_0 — концентрация алюминия в стандартном образце (аттестованной смеси), использованном для внесения добавки, мг/дм³;

V_0 — объем стандартного образца (аттестованной смеси), внесенного в качестве добавки, см³;

V — объем пробы, см³.

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

$$|X' - X - C_0| \leq K_0, \text{ где} \quad (\text{Б.3})$$

X — результат анализа рабочей пробы, мг/дм³;

X' — результат анализа рабочей пробы с добавкой алюминия, мг/дм³;

C_0 — значение добавки алюминия, мг/дм³;

K_0 — норматив контроля погрешности измерений, мг/дм³.

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

$$K_0 = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta x'^2}, \text{ где} \quad (\text{Б.4})$$

$\Delta x, \Delta x'$ — характеристика погрешности измерения массовой концентрации алюминия в исходной пробе и пробе с добавкой алюминия соответственно, мг/дм³;

$$\Delta x = 0,01 \cdot \delta_x \cdot X; \Delta x' = 0,01 \cdot \delta_{x'} \cdot X', \text{ где} \quad (\text{Б.5})$$

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

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

$$K_0 = 0,84 \cdot \sqrt{\Delta x^2 + \Delta x'^2} \quad (\text{Б.6})$$

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