



КонсультантПлюс
надежная правовая поддержка

"МУК 4.1.1258-03. 4.1. Методы контроля. Химические факторы. Измерение массовой концентрации меди флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования. Методические указания" (утв. Минздравом России 01.04.2003)

Документ предоставлен **КонсультантПлюс**

www.consultant.ru

Дата сохранения: 24.09.2018

Источник публикации

М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003
Сборник методических указаний "Измерение массовой концентрации химических веществ люминесцентными методами в объектах окружающей среды" (МУК 4.1.1255 - 1274-03)

Примечание к документу

Документ включен в Перечень документов в области стандартизации, содержащих правила и методы исследований (испытаний) и измерений, в том числе правила отбора образцов, необходимые для применения и исполнения требований технического регламента Таможенного союза "О безопасности продукции легкой промышленности" (ТР ТС 017/2011) и осуществления оценки (подтверждения) соответствия продукции (Решение Комиссии Таможенного союза от 09.12.2011 N 876).

Документ включен в Перечень документов в области стандартизации, содержащих правила и методы исследований (испытаний) и измерений, в том числе правила отбора образцов, необходимые для применения и исполнения требований технического регламента Таможенного союза "О безопасности продукции, предназначенной для детей и подростков" (ТР ТС 007/2011) и осуществления оценки (подтверждения) соответствия продукции (Решение Комиссии Таможенного союза от 23.09.2011 N 797).

Документ включен в Перечень основных действующих нормативно-методических документов по методам лабораторного и инструментального контроля в системе государственного санитарно-эпидемиологического нормирования (Письмо Роспотребнадзора от 02.12.2008 N 01/14262-8-32).

Документ введен в действие с 1 сентября 2003 года.

Взамен МУК 4.1.063-96.

Название документа

"МУК 4.1.1258-03. 4.1. Методы контроля. Химические факторы. Измерение массовой концентрации меди флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования. Методические указания"
(утв. Минздравом России 01.04.2003)

Утверждаю
Главный государственный
санитарный врач
Российской Федерации,
Первый заместитель
Министра здравоохранения
Российской Федерации
Г.Г.ОНИЩЕНКО
1 апреля 2003 года

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕДИ ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ПРОБАХ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ И ВОДЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ И ПОДЗЕМНЫХ ИСТОЧНИКОВ ВОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ МУК 4.1.1258-03

Дата введения
1 сентября 2003 года

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.

1. Введение

1.1. Назначение и область применения

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

Диапазон измеряемых концентраций 0,005 - 0,1 мг/куб. дм без разбавления пробы. Допускается разбавление проб при концентрациях меди в диапазоне от 0,1 мг/куб. дм до 5 мг/куб. дм таким образом, чтобы концентрация меди в разбавленной пробе находилась в диапазоне от 0,01 до 0,1 мг/куб. дм.

Допустимо присутствие до 1 г/куб. дм щелочных, щелочно-земельных элементов, магния, аммония, хлорида, до 500 мг/куб. дм сульфата, до 100 мг/куб. дм фторида, до 50 мг/куб. дм цинка, до 40 мг/куб. дм фосфата, до 5 мг/куб. дм алюминия, кобальта, никеля, до 1,5 мг/куб. дм железа.

1.2. Физико-химические и токсикологические свойства меди

Медь - розовый или красноватый металл.

Физические характеристики: температура плавления 1083 °С, температура кипения 2543 °С, плотность 8,92 - 8,94.

Химические свойства: медь растворяется в азотной и в горячей концентрированной серной кислотах. Порошкообразная медь растворяется в 0,3%-ном растворе соляной кислоты и в желудочном соке.

Токсическое действие: медь содержится в организме главным образом в виде комплексных органических соединений и играет важную роль в процессах кроветворения. Во вредном действии избытка меди решающую роль, по-видимому, играет реакция меди с SH-группами ферментов. Соединения меди, вступая в реакцию с белками тканей, оказывают резкое раздражающее действие на слизистые оболочки верхних дыхательных путей и желудочно-кишечного тракта. (Вредные вещества в промышленности: Справочник/Под общ. ред. Н.В. Лазарева. Л.: Химия, 1977. Т. III.)

Медь относится к веществам 3-го класса опасности.

Предельно допустимые концентрации меди в воде хозяйственно-бытового водопользования составляют 1,0 мг/куб. дм (Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. ГН 2.1.5.689-98), в питьевой воде 1,0 мг/куб. дм (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 ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ ДОВЕРИТЕЛЬНОЙ ВЕРОЯТНОСТИ $P = 0,95$

Диапазон концентраций меди, мг/куб. дм	Значения характеристики погрешности, +/- дельта, %
от 0,005 до 0,01 включительно	50
свыше 0,01 до 0,1 включительно	25

3. Метод измерений

Метод измерений основан на проведении в слабощелочной среде реакции образования флуоресцирующего димера люмокупферона, катализируемой ионами меди, с последующей остановкой реакции и измерении интенсивности флуоресценции.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

При выполнении измерений массовой концентрации меди применяются следующие средства измерений, 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
Колбы мерные 2-100-2, 2-50-2, 2-25-2	ГОСТ 1770
Пипетки с одной отметкой 2-2-5, 2-2-10,	ГОСТ 29169

2-2-20

Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5 куб. см
ГОСТ 29227
Государственный стандартный образец состава раствора ионов меди: массовая концентрация 1 мг/куб. см, границы допускаемого значения относительной погрешности +/- 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
Люмокупферон, ч.д.а.	ТУ 6-09-07-1629-87
Уксусная кислота, ос.ч.	ГОСТ 18270
Аммиак водный, ос.ч.	ГОСТ 24147
Этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты динатриевая соль, 2-водная (трилон Б), ч.д.а.	ГОСТ 10652
Ацетон, х.ч.	ГОСТ 2603
Азотная кислота, ос.ч.	ГОСТ 11125
Водорода пероксид, х.ч.	ГОСТ 10929.

Допускается применение реактивов, изготовленных по иной нормативно-технической документации, с техническими характеристиками не хуже, чем у указанных. Категорически запрещается использовать пероксид водорода, стабилизированный солями серной и/или фосфорной кислот.

4.3. Вспомогательные устройства и материалы

Бидистиллятор или аппарат для перегонки воды (кварцевый или стеклянный)	ТУ 25.11-1592-81
Пробирки стеклянные вместимостью 10 куб. см с пришлифованной пробкой	ГОСТ 25336
Колбы плоскодонные вместимостью 100, 500 и 1000 куб. см	ГОСТ 25336
Водяная баня	
Воронки лабораторные	ГОСТ 25336
Чашки кварцевые вместимостью 50 куб. см	ГОСТ 19908
или стакан лабораторный термостойкий вместимостью 50 куб. см	ГОСТ 25336
Электроплитка бытовая	ГОСТ 14919.

Описание подготовки химической посуды к анализу приведено в [Прилож. А](#).

5. Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: отбор и консервирование проб, а также приготовление растворов.

5.1. Отбор и консервирование 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. Объем отбираемой пробы не менее 100 куб. см.

Для хранения и транспортирования проб используют сосуды из полиэтилена или фторопласта.

Для консервирования добавляют концентрированную азотную кислоту из расчета 3 куб. см на 1 куб. дм пробы. Срок хранения законсервированной пробы - 3 месяца.

Если консервирование не проводилось, то перед началом анализа к пробе добавляют 0,7%-ный раствор азотной кислоты по п. 5.2.1 из расчета 1 куб. см раствора на 100 куб. см пробы. Срок хранения незаконсервированной пробы - не более 6 ч.

5.2. Приготовление растворов

Все растворы готовят только на бидистиллированной воде, которую получают путем повторной дистилляции воды, соответствующей ГОСТ 6709-72, в бидистилляторе или лабораторной установке для перегонки воды, выполненной из кварца или стекла.

5.2.1. Раствор азотной кислоты, объемная доля 0,7%

К 500 куб. см бидистиллированной воды при тщательном перемешивании приливают 3,5 куб. см азотной кислоты. Раствор хранят в сосуде из полиэтилена или фторопласта. Срок хранения не ограничен.

5.2.2. Раствор азотной кислоты, объемная доля 0,007%

К 500 куб. см бидистиллированной воды приливают при тщательном перемешивании 5 куб. см азотной кислоты по п. 5.2.1. Раствор хранят в сосуде из полиэтилена или фторопласта. Срок хранения не ограничен.

5.2.3. Люмокупферон, раствор в ацетоне, массовая концентрация 0,6 г/куб. дм

Точную навеску 60,0 мг люмокупферона помещают в мерную колбу вместимостью 100 куб. см, растворяют в ацетоне и доводят ацетоном до метки. Раствор устойчив не более 3 месяцев при хранении в холодильнике.

5.2.4. Аммиачно-ацетатный буферный раствор

К 500 - 600 куб. см бидистиллированной воды прибавляют 2,5 куб. см концентрированной уксусной кислоты и 10,5 куб. см аммиака водного, тщательно перемешивают и разбавляют до 1000 куб. см бидистиллированной водой. Раствор устойчив в течение 2 месяцев при хранении в полиэтиленовом сосуде.

5.2.5. Раствор трилона Б, молярная концентрация 0,01 моль/куб. дм

В 1000 куб. см воды, подогретой до 60 - 70 °С, растворяют 3,72 г трилона Б. Срок хранения не ограничен.

5.2.6. Раствор меди, массовая концентрация 100 мг/куб. дм

В мерную колбу вместимостью 50 куб. см помещают 5 куб. см ГСО состава раствора ионов меди концентрации 1,0 мг/куб. см, приливают 0,5 куб. см раствора азотной кислоты по п. 5.2.1 и разбавляют до метки бидистиллированной водой. Срок хранения - 2 месяца.

5.2.7. Раствор меди, массовая концентрация 10,0 мг/куб. дм

В мерную колбу вместимостью 100 куб. см помещают 10 куб. см раствора меди концентрации 100 мг/куб. дм по п. 5.2.6, приливают 1 куб. см раствора азотной кислоты по п. 5.2.1 и разбавляют до метки бидистиллированной водой. Срок хранения - 1 месяц.

5.2.8. Раствор меди, массовая концентрация 1,0 мг/куб. дм

В мерную колбу вместимостью 100 куб. см помещают 10 куб. см раствора меди концентрации 10 мг/куб. дм по п. 5.2.7, приливают 1 куб. см раствора азотной кислоты по п. 5.2.1 и разбавляют до метки бидистиллированной водой. Срок хранения - 1 неделя.

5.2.9. Градуировочные растворы меди, массовая концентрация 0,1 и 0,025 мг/куб. дм

В мерные колбы вместимостью 100 куб. см помещают 10; 2,5 куб. см раствора меди концентрации 1 мг/куб. дм по п. 5.2.8, приливают 1 куб. см раствора азотной кислоты по п. 5.2.1 и разбавляют до метки бидистиллированной водой. Все растворы готовят непосредственно перед использованием.

5.2.10. Приготовление рабочего раствора люмокупферона

В мерной колбе вместимостью 50 куб. см смешивают 3 куб. см раствора люмокупферона по п. 5.2.3, 20 куб. см аммиачно-ацетатного буферного раствора по п. 5.2.4, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Раствор готовят непосредственно перед использованием.

6. Выполнение измерений

Одновременно анализируют не менее двух аликвотных порций воды. При выполнении измерений должны быть выполнены следующие работы: разрушение органических веществ, приготовление рабочих растворов и измерение интенсивности их флуоресценции.

6.1. Разрушение органических веществ

Отбирают 25 куб. см пробы, помещают в кварцевую чашку или термостойкий стакан вместимостью 50 куб. см, прибавляют 5 куб. см концентрированной азотной кислоты и 0,5 куб. см пероксида водорода. Раствор упаривают досуха и вновь обрабатывают 5 куб. см концентрированной азотной кислоты и 0,5 куб. см пероксида водорода. После упаривания досуха (избегать прокаливания!) остаток обрабатывают 5 - 10 куб. см раствора азотной кислоты по п. 5.2.2, нагретой до 60 - 70 °С, переносят в мерную колбу вместимостью 25 куб. см, разбавляют до метки тем же раствором азотной кислоты и используют для проведения определения по п. 6.3.

Одновременно приготавливают холостую пробу (не менее двух параллельных), для чего в кварцевую чашку или термостойкий стакан помещают азотную кислоту и пероксид водорода в тех же количествах, которые используются при обработке пробы, и упаривают, как описано выше.

Примечание. Допускается не проводить разрушение органических веществ, если установлено, что расхождение между результатами, полученными без разрушения и с разрушением органических веществ, меньше величины характеристики погрешности измерений (табл. 1).

6.2. Приготовление анализируемого объекта

При ожидаемой концентрации меди свыше 0,1 мг/куб. дм указанный в табл. 2 объем, подготовленной по п. 6.1, пробы помещают в мерную колбу вместимостью 100 куб. см, разбавляют до метки азотной кислотой по п. 5.2.2 и перемешивают.

Таблица 2

МЕТОДИКА РАЗБАВЛЕНИЯ ПРОБЫ

Ожидаемая концентрация меди, мг/куб. дм	Объем аликвотной порции, куб. см	Степень разбавления (Q)
свыше 0,1 до 1,0 включительно	10	10
свыше 1,0 до 5,0 включительно	2,0	50

Допускается изменять объем аликвотных порций и, как следствие, фактор разбавления при обязательном соответствии фактической погрешности значениям характеристики погрешности (табл. 1).

6.3. Приготовление рабочих растворов

В ряд сухих пробирок вместимостью 10 куб. см с пришлифованными пробками помещают по 2 куб. см рабочего раствора люмокупферона по п. 5.2.10 и в две из них вводят по 2 куб. см раствора меди по п. 5.2.9 с концентрациями 0,1 и 0,025 мг/куб. дм, в третью - 2 куб. см раствора азотной кислоты по п. 5.2.2, а в остальные - по 2 куб. см анализируемых проб и холостой пробы, приготовленных по п. п. 6.1 - 6.2. Пробирки погружают в кипящую водяную баню и нагревают в течение 15 - 20 мин. Затем добавляют по 1 куб. см раствора трилона Б (п. 5.2.5) и охлаждают.

Примечание. Допускается проводить реакцию в сосудах с завинчивающейся пробкой (виалах) вместимостью 5 - 10 куб. см. В этом случае сосуды помещают в терморектор, предварительно нагретый до температуры 100 °С, и нагревают в течение 15 - 20 мин. Затем виалы вынимают из нагревательного устройства, осторожно отвинчивают крышки и добавляют в каждый раствор по 1 куб. см раствора трилона Б по п. 5.2.5.

6.4. Градуировка анализатора и измерение интенсивности флуоресценции

Градуировку анализатора осуществляют при анализе каждой новой серии проб.

При градуировке прибора и всех измерениях в канале возбуждения используют светофильтр N 13, а в канале регистрации - светофильтр N 14.

6.4.1. Для модификаций "Флюорат-02-1" и "Флюорат-02-3"

Настройку режима "Фон" проводят при помощи раствора, не содержащего меди (пробирка N 3). Затем переводят анализатор в режим градуировки по нескольким образцам, задавая значение $F5 = 1$ и вводя его в память (клавиша "#"). Нажимают клавиши "Г" и "#" (ввод в память). На цифровой клавиатуре набирают значение концентрации градуировочного раствора (25 мкг/куб. дм) и помещают кювету с этим раствором в кюветное отделение. Нажимают клавишу "#" (ввод в память) и после завершения работы прибора вводят полученное значение градуировочного коэффициента в память анализатора (клавиша "#"). На цифровой клавиатуре набирают значение концентрации следующего градуировочного раствора (100 мкг/куб. дм) и проводят с ним те же операции. Для завершения градуировки еще раз нажимают клавишу "#" (ввод в память).

6.4.2. Для модификаций "Флюорат-02-2М" и "Флюорат-02-3М"

Входят в меню "Градуировка", устанавливают $C0 = 0$, $C1 = 25$ и $C2 = 100$. Значение параметра "J0" устанавливают по раствору, не содержащему меди, а "J1" и "J2" - по растворам с концентрациями меди 0,025 и 0,1 мг/куб. дм, соответственно. При этом значения параметров "С3" - "С6" и "J3" - "J6" должны быть равны нулю.

Интенсивность флуоресценции подготовленных по п. 6.3 растворов анализируемых проб измеряют в режиме "Измерение" не менее двух раз и вычисляют среднее арифметическое значение.

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

Примечания.

1. Достаточно готовить две холостые пробы в каждой серии растворов.
2. Если разрушение органических веществ не производилось, то холостую пробу не готовят.

7. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию меди (мг/куб. дм) в пробе вычисляют по формуле:

$$X = 10 \times K \times \left(C_{\text{ИЗМ}} - C_{\text{ХОЛ}} \right), \quad (1)$$

где:

X – массовая концентрация меди в анализируемой пробе, мг/куб. дм;

C_{ИЗМ} – найденная концентрация меди в анализируемом объекте, мкг/куб. дм;

C_{ХОЛ} – найденная концентрация меди в холостой пробе, мкг/куб. дм;

Q – степень разбавления (табл. 2).

Примечание. В качестве C_{ХОЛ} необходимо взять среднее арифметическое результатов для двух холостых проб. Если разрушение органических веществ не производилось, то полагают C_{ХОЛ} = 0.

8. Оформление результатов измерений

За результат анализа (\bar{X}) принимают среднее арифметическое результатов параллельных определений X₁ и X₂ ($\bar{X} = (X_1 + X_2) / 2$), 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/куб. дм), характеристика погрешности дельта (%), P = 0,95 (табл. 1), %;

- или $\bar{X} \pm \text{ДЕЛЬТА}$, мг/куб. дм, P = 0,95, где:

$$\text{ДЕЛЬТА} = \frac{\text{дельта} \times \bar{X}}{100}. \quad (2)$$

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:

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

где:

\bar{X}_1 - результат анализа рабочей пробы, мг/куб. дм;

\bar{X}_2 - результат анализа этой же пробы, полученный другим

аналитиком с использованием другого набора мерной посуды и других партий реактивов, мг/куб. дм;

\bar{X} - среднее арифметическое X_1 и X_2 , мг/куб. дм;

D - норматив контроля воспроизводимости измерений (табл. В.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 В.1

НОРМАТИВЫ КОНТРОЛЯ СХОДИМОСТИ И ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ
ДЛЯ ДОВЕРИТЕЛЬНОЙ ВЕРОЯТНОСТИ P = 0,95

Диапазон измерений, мг/куб. дм	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
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/куб. дм), то величина добавки должна в 2 - 3 раза превышать нижнюю границу диапазона измерений.

Величину добавки (С, мг/куб. дм) рассчитывают по формуле:

д

$$C = \frac{C_0 \times V_0}{V} \quad (B.2)$$

где:

C - концентрация алюминия в стандартном образце (аттестованной смеси), использованном для внесения добавки, мг/куб. дм;

V₀ - объем стандартного образца (аттестованной смеси), внесенного в качестве добавки, куб. см;

V - объем пробы, куб. см.

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

$$|X' - X - C| \leq K \quad (B.3)$$

где:

X - результат анализа рабочей пробы, мг/куб. дм;

X' - результат анализа рабочей пробы с добавкой алюминия, мг/куб. дм;

C - значение добавки алюминия, мг/куб. дм;

д

K - норматив контроля погрешности измерений, мг/куб. дм.

д

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

$$K = \sqrt{\frac{\Delta_X^2}{X} + \frac{\Delta_{X'}^2}{X'}} \quad (B.4)$$

где Δ_X, Δ_{X'} - характеристика погрешности измерения массовой концентрации алюминия в исходной пробе и пробе с добавкой алюминия соответственно, мг/куб. дм:

$$\Delta_X = 0,01 \times \Delta_{X'} \times X$$

$$\frac{\Delta}{X'} = 0,01 \times \frac{\Delta}{X} \times X', \quad (\text{Б.5})$$

где $\frac{\Delta}{X}$, $\frac{\Delta}{X'}$ – 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:

$$K_{\text{д}} = 0,84 \times \sqrt{\frac{\Delta^2}{X^2} + \frac{\Delta'^2}{X'^2}}. \quad (\text{Б.6})$$

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