

4.1. Методы контроля. Химические факторы.

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

**Методические указания по методам контроля  
МУК 4.1. 013 – 18**

Издание официальное

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

Федеральное медико-биологическое агентство  
Москва 2017

## Предисловие

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

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

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

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

(дата)

5 Введены впервые.

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

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

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

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

## СОДЕРЖАНИЕ

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

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель руководителя ФМБА России  
Главный государственный санитарный врач  
по обслуживаемым организациям  
и обслуживаемым территориям

 B.В.Романов

4 апреля 2018 г.

Дата введения: с момента утверждения

4.1. Методы контроля. Химические факторы

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

**Методические указания по методам контроля  
МУК 4. 1.013 - 18**

**1 Назначение и область применения**

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

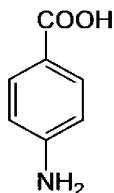
Методика разработана и предназначена для специалистов промышленно-санитарных лабораторий и центров гигиены и эпидемиологии, осуществляющих санитарно-химический контроль загрязнения 4-аминобензойной кислотой почвы в районах производства и использования 4-аминобензойной кислоты.

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

**4-АМИНОБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА** – аминокислота, производное бензойной кислоты.

Эмпирическая формула: C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>.

Структурная формула:



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

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

Температура плавления: 186–187 °C.

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

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

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

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

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

## 2 Нормативные ссылки

В настоящей методике использованы ссылки на следующие нормативные документы:

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

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

ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная. Технические условия.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ГОСТ ОИМЛ R 111-1-2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Гири классов точности Е<sub>1</sub>, Е<sub>2</sub>, F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, M<sub>1</sub>, M<sub>1-2</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>2-3</sub> и M<sub>3</sub>. Часть 1. Метрологические и технические требования.

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

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

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

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

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

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

### 3 Требования к показателям точности измерений

#### 3.1 Нормы погрешности измерений

В соответствии с «Перечнем измерений, относящихся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений и выполняемых при осуществлении деятельности в области охраны окружающей среды и обязательных метрологических требований к ним, в том числе показателей точности» (утвержденным Приказом Минприроды России от 7 декабря 2012 года № 425) предельно допустимая погрешность измерений массовой доли органических и неорганических веществ в почвах  $\delta_{\text{н}} = \pm (5 \dots 80) \%$ .

#### 3.2 Присвоенные характеристики погрешности измерений и ее составляющих

Методика измерений обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значение характеристики погрешности методики и ее составляющих

Диапазон измерений, мг/кг	Относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости, $\sigma_{\text{г,о}}, \%$	Относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости <sup>1</sup> , $\sigma_{\text{Р,о}}, \%$	Границы относительной систематической погрешности при доверительной вероятности $P=0,95, \pm \delta_{\text{с}}, \%$	Границы относительной погрешности при доверительной вероятности $P=0,95, \pm \delta, \%$
от 1,0 до 20,0 вкл.	11	14	7	28

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики измерений в конкретной лаборатории;
- проверке квалификации лаборатории.

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

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

#### 4.1 Требования к средствам измерений

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

<sup>1</sup> значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости установлено на основе результатов межлабораторного эксперимента ( $L=2$ )

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

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

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

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

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

7 Колбы, цилиндры, ГОСТ 1770-74:

колба мерная 2а–25–2;

колба мерная 2а–50–2;

колба мерная 2–100–2;

цилиндр мерный 1–25–2;

цилиндр мерный 1–50–2.

8 Пипетка градуированная 1–2–2–2, предел допускаемой погрешности  $\pm 0,02$  см<sup>3</sup>, ГОСТ 29227-91.

9 Пипетка градуированная 1–2–2–5, предел допускаемой погрешности  $\pm 0,05$  см<sup>3</sup>, ГОСТ 29227-91.

10 Пипетка градуированная 1–2–2–25, предел допускаемой погрешности  $\pm 0,2$  см<sup>3</sup>, ГОСТ 29227-91.

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

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

#### **4.2 Требования к вспомогательному оборудованию**

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

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

3 Баня водяная лабораторная многоместная.

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

5 Наконечники полипропиленовые для пипеточных дозаторов, импортные.

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

7 Воронка В–56–80 ХС, ГОСТ 25336-82.

8 Стакан Н–1–100 ТХС, ГОСТ 25336-82.

- 9 Палочка стеклянная, ГОСТ 21400-75.
- 10 Сито почвенное с сеткой 1 мм, ГОСТ 6613-86.
- 11 Кюветы эмалированные.
- 12 Полипропиленовая центрифужная пробирка одноразовая с винтовой крышкой вместимостью 50 см<sup>3</sup>.
- 13 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-34/12, ГОСТ 25336-82.
- 14 Холодильник «Samsung» RB 38J786154 имп.

#### **4.3 Требования к реактивам и материалам**

- 1 4-аминобензойная кислота с массовой долей основного вещества не менее 99,9 %, ТУ 6-36-04691277-17-96.
- 2 Кислота соляная, х.ч., ГОСТ 3118-77.
- 3 Натрий углекислый, х.ч., ГОСТ 83-79.
- 4 Кислота уксусная ледяная, х.ч., ГОСТ 61-75.
- 5 Кальций хлористый безводный, ч., ТУ 6-09-4711-81.
- 6 Натрия 1,2-нафтохинон-4-сульфонат, с массовой долей основного вещества не менее 98,0 %, CAS № 521-24-4.
- 7 Натрий уксуснокислый 3-водный, ч.д.а., ГОСТ 199-78.
- 8 Спирт этиловый, высшей очистки, ГОСТ 5962-2013.
- 9 Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.
- 10 Бумага фильтровальная «синяя лента», ТУ 2642-001-68085491-2011.
- 11 Модельный почвенный эталон № 1 [3].

*Примечания*

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

2 Средства измерений должны быть поверены в установленном порядке.

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

#### **5 Метод измерений**

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

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

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

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

## **6 Требования безопасности, охраны окружающей среды**

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

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

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

- предварительное обучение безопасным методам работы и правилам обращения с защитными средствами;
- специальный инструктаж по технике безопасности с соответствующей записью в установленном порядке согласно ГОСТ 12.0.004-2015;
- предварительные и периодические медицинские осмотры согласно приказу Минздравсоцразвития России от 12.04.2011 № 302н «Об учреждении перечня вредных и (или) опасных производственных факторов и работ, при выполнении которых проводятся предварительные и периодические медицинские осмотры (обследования)», и «Порядка проведения предварительных и периодических осмотров (обследований) работников, занятых на тяжелых работах и на работах с вредными и (или) опасными условиями труда».

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

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

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

## **7 Требования к квалификации операторов**

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

## **8 Требования к условиям измерений**

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

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

## **9 Подготовка к выполнению измерений**

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

### **9.1 Подготовка фотоэлектроколориметра**

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

### **9.2 Приготовление растворов**

#### **9.2.1 Приготовление раствора соляной кислоты молярной концентрации 0,05 моль/дм<sup>3</sup>**

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

Срок хранения – 1 день.

#### **9.2.2 Приготовление раствора углекислого натрия молярной концентрации 0,05 моль/дм<sup>3</sup>**

В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> вносят  $(0,53\pm 0,01)$  г углекислого натрия, мерным цилиндром вместимостью 25 см<sup>3</sup> добавляют 25,0 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, полностью растворяют навеску, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают.

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

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

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

Раствор применяют свежеприготовленным.

#### 9.2.4 Приготовление буферного раствора

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

Срок хранения – 1 неделя.

### 9.3 Приготовление образцов для градуировки (ОГ)

#### 9.3.1 Приготовление градуировочного раствора 4-аминобензойной кислоты с массовой концентрацией 1,0 мг/см<sup>3</sup>

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

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

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

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

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

Таблица 2 – Приготовление образцов для градуировки

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

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

#### **9.4 Установление градуировочной характеристики**

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

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

После чего ОГ еще раз тщательно перемешивают встряхиванием, а затем центрифугируют со скоростью 3000 мин<sup>-1</sup> в течение 10 минут или до прозрачного водного слоя над осадком.

Полученные экстракты ОГ декантируют и количественно переносят в стаканчики вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

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

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

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

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

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

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

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

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

## **9.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики**

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

## **9.6 Отбор и хранение проб**

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

Срок хранения пробы - 1 месяц.

## **9.7 Подготовка проб**

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

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

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

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

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

Срок хранения не ограничен.

## **10 Порядок выполнения измерений**

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

## **11 Обработка результатов измерений**

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

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

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

для которых выполняется следующее условие:

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

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

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

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

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

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

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

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

**11.3** Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости, выраженного в абсолютных единицах относительно среднего значения двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значения предела воспроизводимости в относительных единицах приведены в таблице 3.

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

## 12 Оформление результатов измерений

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

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

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

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

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

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot \bar{X}, \quad (5)$$

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

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

Допустимо результат измерений представлять в виде:

$$\bar{X} \pm \Delta_{\text{л}}, \quad P=0,95 \quad (6)$$

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

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

## 13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

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

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений;
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

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

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

$$\left| \bar{X}_1 - \bar{X}_2 \right| \leq 0,01 \cdot R_{n,o} \cdot \bar{\bar{X}}, \quad (7)$$

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

$\bar{\bar{X}}$  – среднее арифметическое значение результатов измерений массовой доли 4-аминобензойной кислоты, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности, мг/кг;  
 $R_{n,o}$  – относительное значение предела внутрилабораторной прецизионности, %.

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

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

### **13.2.2** Контроль погрешности с использованием образцов для контроля (ОК)

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

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

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

Таблица 4 – Приготовление образцов для контроля погрешности с использованием ОК

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

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

$$K_k = \bar{X}_{OK} - C, \quad (8)$$

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

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_n, \quad (9)$$

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

$$\Delta_n = 0,01 \cdot \delta_n \cdot C, \quad (10)$$

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

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

Результат контрольной процедуры признают удовлетворительным, при выполнении условия:

$$|K_k| \leq K \quad (11)$$

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

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

#### 14 Библиографические данные

- 1 Р 50.2.060 – 2008. Рекомендации по метрологии. Государственная система обеспечения единства измерений. Внедрение стандартизованных методик количественного химического анализа в лаборатории. Подтверждение соответствия установленным требованиям. М.: Стандартинформ, 2008.– 27 с.
- 2 ТУ 6-36-04691277-17-96. 4-аминобензойная кислота. Технические условия.
- 3 Методические рекомендации по гигиеническому обоснованию ПДК химических веществ в почве [Электронный ресурс]: утв. Минздравом СССР 05.08.1982 N 2609-82 (вместе с "Временными методическими указаниями по применению расчетного метода обоснования ориентировочных допустимых концентраций (ОДК) пестицидов в почве", утв. Минздравом СССР 14.01.1981 N 2283-81).– Доступ из справ.-правовой системы «Консультант Плюс».
- 4 РМГ 54-2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Методика выполнения измерений с использованием стандартных образцов. Характеристики градуировочные средства измерений состава и свойств веществ и материалов. Москва: ИПК Издательство стандартов, 2004. - 11 с.
- 5 МИ 2881-2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа. Екатеринбург: УНИИМ, 2004. – 17 с.



002766

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ**  
(Росстандарт)

Федеральное государственное унитарное предприятие  
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»  
(ФГУП «УНИИМ»)  
Государственный научный метрологический институт

**СВИДЕТЕЛЬСТВО  
об аттестации методики (метода) измерений**

№ 222.0205/RA.RU.311866/2017

**Методика измерений массовой доли 4-аминобензойной кислоты в пробах почвы**

наименование методики, включая указание измеряемой величины, шкалы величины (шкалы измерений),  
**фотометрическим методом,**

объекта, диапазона и реализуемый способ измерений и, при необходимости, наименование дополнительных параметров

**разработанная ФГУП "НИИ ГТП" ФМБА России (400048, г. Волгоград, ул. Землячки, 12),**

наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику

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

**год утверждения - 2017, 20 с.**

**Аттестация проведена на основе экспериментальных исследований.**

теоретических и (или) экспериментальных исследований

**Методика измерений аттестована в соответствии с Приказом Минпромторга от  
15.12.2015 г. № 4091**

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений  
соответствует метрологическим требованиям, приведенным в Федеральном законе  
от 26.06.2008 г. № 102-ФЗ "Об обеспечении единства измерений"

**в Приказе Минпромторга от 15.12.2015 г. № 4091, Приказе Минприроды от 07.12.2012 г.**

другие нормативные правовые акты Российской Федерации, нормативные документы (при наличии)  
**№ 425, ГОСТ Р 8.563-2009.**

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

Директор

Зав. лабораторией

Дата выдачи

С.В. Медведевских

Ю.В. Канаева

25.07.2017

М.П.

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 14  
Тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: unium@unium.ru

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

## 1. Диапазон измерений, значения характеристики погрешности и ее составляющих

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

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

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

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


 Ю.В. Канаева

Дата выдачи: 25.07.2017

<sup>1</sup> значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости установлено на основе результатов межлабораторного эксперимента (L=2).