Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовой концентрации химических веществ люминесцентными методами в объектах окружающей среды

Сборник методических указаний
МУК 4.1.1255—4.1.1274—03

Издание официальное

Минздрав России
МОСКВА • 2003

gost.e-ecolog.ru

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовой концентрации химических веществ люминесцентными методами в объектах окружающей среды

Сборник методических указаний
МУК 4.1.1255—4.1.1274—03

ББК 51.21
И37

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

ISBN 5—7508—0448—8

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

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

3. Введены взамен МУК 4.1.057—4.1.081—96.

ББК 51.21

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

Формат 60x88/16 Печ. л. 17,0

Тираж 1000 экз. Заказ 6288

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

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

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

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

Содержание

Общие положения 5

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Приложение А. Подготовка химической посуды для выполнения измерений 268

Приложение Б. Контроль точности измерений 269

Общие положения

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха 20 ± 5 °С;
- атмосферное давление 84,0—106,7 кПа (630—800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при температуре 25 °С.

Требования к качеству электроэнергии по ГОСТ 13109.

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

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовой концентрации 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/м^3;
- в атмосферном воздухе населенных мест 0,004—0,2 мг/м^3.

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

Определению не мешают предельные и ароматические углеводороды (до 10 мг/м^3), формальдегид (до 1 мг/м^3). 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/м^3, 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/м^3; максимальная разовая 0,01 мг/м^3, 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 ± 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 реэкстракта. 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 указанных ТУ	ТУ 4321-001-20506233—94
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой деления 1,0 мг, любого типа	ГОСТ 24104
Пипетки с одной отметкой 2-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 $дм^3$/мин и погрешностью не более 5 %	ГОСТ 17.2.6.01
Государственный стандартный образец состава раствора фенола: массовая концентрация 1 $мг/см^3$, погрешность аттестованного значения ± 1 %.	

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

4.2. Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
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	
Бумага индикаторная универсальная	ТУ 6-09-1181—76

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/дм^3

К 300 см^3 дистиллированной воды постепенно при перемешивании приливают 200 см^3 концентрированной соляной кислоты. Раствор хранят в стеклянной бутыли. Срок хранения не ограничен.

5.1.3. Раствор гидроксида натрия, массовая доля 1 %

В стакан из термостойкого стекла или коническую колбу помещают 99 см^3 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 см^3 воды растворяют 16 г натрия углекислого. Срок хранения раствора – 1 месяц в сосуде из полиэтилена.

5.1.5. Раствор фенола, массовая концентрация 1 мг/дм^3

Раствор готовят двукратным разбавлением ГСО состава раствора фенола.

Отбирают 5 см^3 ГСО в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и разбавляют до метки дистиллированной водой, подготовленной по п. 5.1.5. Концентрация полученного раствора 100 мг/дм^3. Он устойчив не более 2 месяцев при хранении в темноте в плотно закрытой колбе в бытовом холодильнике.

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 переносят 1 см^3 полученного раствора и разбавляют до метки поглотительным раствором по п. 5.1.4. Концентрация полученного раствора 1 мг/дм^3. 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 дм^3/мин аспирируют в течение 5 мин через поглотительный сосуд Рихтера, заполненный 5 см^3 поглотительного раствора по п. 5.1.4. Всего необходимо отобрать 2—2,5 дм^3 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 см^3 поглотительного раствора; объемный расход 2,0 дм^3/мин. Всего необходимо отобрать 50 дм^3 воздуха.

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

5.3. Контроль чистоты бутилацетата для экстракции фенола

В делительную воронку вместимостью 50 см^3 помещают 10 см^3 бутилацетата и приливают 10 см^3 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 см^3, 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/дм^3 (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 С0 = 0,000; С1 = 1,000. Значение параметра «J0» устанавливают по дистиллированной воде, а параметра «J1» – по раствору фенола с концентрацией 1 мг/дм^3 (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/дм^3, то растворитель необходимо подвергнуть очистке.

С этой целью в делительной воронке вместимостью 1 000 $см^3$ встряхивают 700—750 $см^3$ растворителя с 50 $см^3$ раствора гидроксида натрия по п. 5.1.3 в течение 3 мин. Контролируют pH нижнего слоя при помощи универсальной индикаторной бумаги. Если реакция среды сильно щелочная (pH > 10), то растворитель промывают дистиллированной водой порциями по 50 $см^3$ 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 бутилацетата.

Примечание. Если после обработки бутилацетата раствором щелочи нижний слой имеет более низкое значение pH (pH ≤ 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 $см^3$ помещают 5 $см^3$ поглотительного раствора, добавляют по каплям раствор соляной кислоты по п. 5.1.2 до pH 3—6 (контроль по универсальному индикатору), затем приливают 10 $см^3$ бутилацетата и проводят экстракцию в течение 1 мин. Водный слой отбрасывают, а к органическому слою пипеткой добавляют 5 $см^3$ раствора гидроксида натрия по п. 5.1.3 и экстрагируют в течение 1 мин.

Полученный реэкстракт помещают в стаканчик, проверяют по универсальному индикатору pH раствора (должно быть > 10) и подкисляют по каплям раствором соляной кислоты по п. 5.1.2. Проверяют pH 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 $см^3$ раствора фенола с концентрацией 1 $мг/дм^3$.

Примечание. Если после реэкстракции фенола pH полученного раствора менее 10, то наблюдаются сильные потери фенола. В этом случае используемый для экстракции фенола растворитель необходимо предварительно промыть раствором гидроксида натрия по п. 5.1.3 до получения промывного раствора, имеющего сильно щелочную реакцию (pH>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 C0 = 0 и C1 = 5,000. Значение параметра «J0» устанавливают по раствору № 1, а «J1» – по раствору № 2. При этом значения параметров «C2»—«C6» 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 аналогичным 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.

Таблица

Смеси для контроля градуировочной характеристики и погрешности измерения

№ 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	2,0	10,0
3	Смесь № 2 Поглотительный раствор	50 до 100	1,0	5,0
4	Смесь № 2 Поглотительный раствор	20 до 100	0,4	2,0
5	Смесь № 2 Поглотительный раствор	10 до 100	0,2	1,0
6	Смесь № 2 Поглотительный раствор	5 до 100	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 делительную воронку вместимостью 50 $см^3$, 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 $см^3$ гексана и экстрагируют в течение 1 мин. После разделения слоев нижний водный слой переносят в другую делительную воронку. Слой гексана отбрасывают. К раствору в делительной воронке добавляют по каплям раствор соляной кислоты по п. 5.1.2 до pH 3—6 (*осторожно: возможно вспенивание!*), приливают 10 $см^3$ бутилацетата и проводят экстракцию в течение 1 мин. Водный слой отбрасывают, а к органическому слою пипеткой добавляют 5 $см^3$ раствора гидроксида натрия по п. 5.1.3 и реэкстрагируют в течение 1 мин.

Полученный реэкстракт 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/м^3) вычисляют по формуле:

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

Q – содержание фенола в поглотительном сосуде, мкг;

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

В свою очередь, V_0 находят по формуле:

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

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

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

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

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

τ – длительность отбора пробы, мин.

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

8. Оформление результатов измерений

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

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

δ – граница допускаемой погрешности измерения массовой концентрации 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;
- результат 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 $см^3$ смеси.

Градуировочная характеристика признается стабильной, если выполняется условие:

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

Q – измеренное значение массы фенола в 5 $см^3$ контрольной смеси, мкг;

m – аттестованное значение массы фенола в 5 $см^3$ контрольной смеси, мкг;

K – норматив контроля стабильности градуировочной зависимости, %.

Во всем диапазоне измерений K = 15 %.

При превышении норматива процедуру контроля повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их, после чего проводят заново градуировку анализатора по п. 5.5.

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 указанию руководителя 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:

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

K_o – норматив контроля погрешности, %;

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

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

Во всем диапазоне измерений K_o = 25 %.

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

Приложение А
(рекомендуемое)

Подготовка химической посуды для выполнения измерений

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

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

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

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

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

Приложение Б
(обязательное)

Контроль точности измерений

1. Контроль воспроизводимости измерений

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Таблица Б.1

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

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

Продолжение таблицы Б.1

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

2. Контроль погрешности измерений

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

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

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

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

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

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

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

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

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

V – объем пробы, см^3.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

gost.e-ecolog.ru