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 фтористого водорода флуориметрическим методом в воздухе рабочей зоны

Методические указания
МУК 4.1.1270—03

1. Введение

1.1. Назначение и область применения

Настоящие методические указания устанавливают методику выполнения измерения массовой концентрации фтористого водорода в воздухе рабочей зоны флуориметрическим методом.

Диапазон измеряемых разовых концентраций 0,2—5,0 мг/м^3.

Определению не мешают хлороводород, диоксид серы (до 100 мг/м^3), оксиды азота (до 10 мг/м^3), аэрозольная составляющая. Мешают летучие фториды, гидролизующиеся в растворе щелочи до фторид-иона.

1.2. Физико-химические и токсикологические свойства фтористого водорода

Фтористый водород – бесцветный газ. Температура плавления – 87,2 °С, температура кипения 19,9 °С; плотность 0,9885. В жидком фтористом водороде хорошо растворяются фториды щелочных металлов, несколько хуже – фториды щелочно-земельных.

Фтористый водород сильно раздражает верхние дыхательные пути. При высоких концентрациях вызывает раздражение глаз и слизистой носа, слезотечение, блефароспазм, слюнотечение; могут развиться медленно заживающие изъязвления, конъюктивиты глаз, слизистых носа, полости рта, гортани и бронхов, гнойный бронхит, но-

совые кровотечения. Иногда наблюдаются рвота, колики, симптомы действия на центральную нервную систему, ощущение удушья, приступы тетании. Отмечаются сердечно-сосудистые повреждения; изменение проводимости, острая дилатация сердца, нарушение коронарного кровообращения, падение кровяного давления. Могут развиваться функциональные заболевания печени; возможно развитие токсического гепатита. Возникает нефропатия. В крови – увеличение содержания гемоглобина и эритроцитов, замедленная РОЭ, лейкопения, нейтропения, относительный лимфоцитоз. Исходом отравлений могут быть бронхиты, пневмосклероз, бронхоэктазы, дистрофические изменения миокарда, поражения печени. При очень высоких концентрациях – спазм гортани и бронхов, смерть в результате поражения легких (кровоизлияние и отек). Хроническое отравление может вызываться даже небольшими концентрациями за счет фторид-иона, обладающего высокой токсичностью. (Вредные вещества в промышленности: Справочник /Под общ. ред. Н. В. Лазарева. Л.: Химия. 1977. Т. III.)

Максимальная разовая предельно допустимая концентрация фтористого водорода (в пересчете на фтор) в воздухе рабочей зоны составляет 0,5 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 максимальная разовая ПДК фтороводорода (в пересчете на фтор) 0,02 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 измерений основан на поглощении фтористого водорода раствором щелочи с последующим определением массовой концентрации фторида по реакции разрушения флуоресцирующего комплексного соединения алюминия с люмогаллионом в среде ацетатно-формиатного буфера с последующим измерением интенсивности флуоресценции.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

При выполнении измерений массовой концентрации фтористого водорода применяют следующие средства измерения, реактивы, вспомогательные устройства и материалы.

4.1. Средства измерений

Анализатор жидкости «Флюорат-02» или другой люминесцентный анализатор, флуориметр или спектрофлуориметр, удовлетворяющий требованиям указанных ТУ	ТУ 4321-001-20506233
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 25 $см^3$	ГОСТ 29169
Пипетки градуированные 2-го класса точности, вместимостью 1, 2, 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Колбы мерные 2-1 000-2, 2-200-2, 2-100-2, 2-25-2	ГОСТ 1770
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—100 °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 фторид-ионов: массовая концентрация 1 мг/$см^3$, погрешность аттестованного значения ± 1 %.	

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

4.2. Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
Алюминий серно-кислый 18-водный, х. ч.	ГОСТ 3758
Люмогаллион, ч. д. а.	ТУ 6-09-3122—66
Соляная кислота, х. ч.	ГОСТ 3118
Соляная кислота, стандарт-титр	ТУ 6-09-2540—87
Натрий уксусно-кислый 3-водный, ос. ч.	ТУ 6-09-1567—78
Уксусная кислота, ос. ч.	ГОСТ 18270
Кислота муравьиная, ч. д. а.	ГОСТ 5848
Натрия гидроксид, х. ч.	ГОСТ 4328

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

4.3. Вспомогательные устройства и материалы

Бумага индикаторная универсальная	ТУ 6-09-1181—76
Фильтры обеззоленные «красная лента»	ТУ 6-09-1678—86
Воронка лабораторная типа В-75—110-ХС	ГОСТ 25336
Стаканы лабораторные, вместимостью 50 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 25336
Колбы конические, вместимостью 100, 500 и 1 000 $см^3$ типа Кн-1	ГОСТ 25336
Бидистиллятор или аппарат для перегонки воды (кварцевый или стеклянный)	ТУ 25.11-1592—81
Поглотительный сосуд Рихтера	ТУ 25-11-1136—75

Правила подготовки химической посуды к проведению измерений приведены в прилож. А. Для хранения растворов, за исключением приготавливаемых непосредственно перед выполнением анализа, необходимо использовать посуду из полиэтилена или фторопласта.

5. Подготовка к выполнению измерений

5.1. Приготовление растворов

При приготовлении растворов используется только бидистиллированная вода, которую получают перегонкой дистиллированной воды в кварцевом или стеклянном аппарате.

5.1.1. Раствор соляной кислоты, молярная концентрация 0,1 моль/$дм^3$

Готовят из стандарт-титра по прилагаемой инструкции. Срок хранения не ограничен.

5.1.2. Раствор соляной кислоты, молярная концентрация 2 моль/дм³

К 500 см³ бидистиллированной воды осторожно, при перемешивании, приливают 100 см³ концентрированной соляной кислоты. Срок хранения не ограничен.

5.1.3. Ацетатный буферный раствор, pH 4,6—4,9

В 100—150 см³ бидистиллированной воды растворяют 13,6 г уксусно-кислого натрия, переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 см³, приливают 5,5 см³ концентрированной уксусной кислоты, осторожно перемешивают и доводят до метки бидистиллированной водой. Раствор необходимо хранить в полиэтиленовой посуде. Срок хранения – 2 месяца.

5.1.4. Ацетатно-формиатный буферный раствор, pH 3,1—3,2

В 200—300 см³ бидистиллированной воды растворяют 27,2 г уксусно-кислого натрия, переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 см³, приливают 30 см³ муравьиной кислоты, перемешивают и разбавляют до метки бидистиллированной водой. Раствор необходимо хранить в полиэтиленовой посуде. Срок хранения – 2 месяца.

5.1.5. Раствор алюминия, молярная концентрация 0,001 моль/дм³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают навеску 33,5 мг алюминия серно-кислого 18-водного, приливают 50—60 см³ бидистиллированной воды, 1 см³ раствора соляной кислоты концентрации 0,1 моль/дм³ по п. 5.1.1 и после полного растворения доводят до метки бидистиллированной водой. Раствор устойчив в течение 2 месяцев.

Примечание. Вместо алюминия сернокислого допускается использовать эквивалентные по массе алюминия количества других солей алюминия (хлорида, нитрата).

5.1.6. Раствор люмогаллиона, молярная концентрация 0,00025 моль/дм³

В мерную колбу вместимостью 200 см³ помещают навеску 17,2 мг люмогаллиона и растворяют в бидистиллированной воде. Раствор устойчив в течение 2 месяцев при хранении в холодильнике.

5.1.7. Раствор смешанного реагента

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 25 см³ раствора люмогаллиона по п. 5.1.6, 2,5 см³ ацетатного буферного раствора с pH 4,6 – 4,9 по п. 5.1.3 и 1 см³ раствора алюминия по п. 5.1.5.

Содержимое колбы доводят до метки бидистиллированной водой. Раствор готов к применению через 3 ч после приготовления и устойчив в течение 2 недель.

5.1.8. Раствор фторида для градуировки анализатора, массовая концентрация 10 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 ГСО состава раствора фторид-ионов с концентрацией 1 мг/см^3 и разбавляют до метки бидистиллированной водой. Раствор устойчив в течение 1 недели, его следует хранить в полиэтиленовой посуде.

5.1.9. Поглотительный раствор гидроксида натрия, молярная концентрация 0,1 моль/дм^3

В 1 000 см^3 бидистиллированной воды растворяют 4 г гидроксида натрия. Срок хранения в сосуде из полиэтилена – 2 месяца.

5.2. Отбор проб воздуха

Отбор проб воздуха рабочей зоны проводится в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

При отборе пробы последовательно устанавливают два поглотительных сосуда с 5 см^3 раствора гидроксида натрия по п. 5.1.9. Время отбора пробы – 15 мин, объемный расход воздуха 0,6—0,8 дм^3/мин. При ожидаемой концентрации фтористого водорода выше 1,2 мг/м^3 время отбора сокращают до 5 мин и отбирают три последовательных пробы, результаты анализа которых усредняют.

Срок хранения поглотительных растворов в закрытых сосудах – 1 сутки.

6. Выполнение измерений

При проведении измерений выполняют следующие работы: приготовление градуировочных и рабочих растворов, градуировка анализатора «Флюорат-02» и измерение интенсивности флуоресценции пробы.

Внимание! *Приготовление и измерение градуировочных растворов и растворов серии проб производят одновременно!*

6.1. Приготовление растворов для градуировки анализатора «Флюорат-02»

Растворы для градуировки готовят перед анализом каждой новой серии проб.

В пять мерных колб вместимостью 25 см^3 помещают по 1 см^3 раствора соляной кислоты (п. 5.1.1) с концентрацией 0,1 моль/дм^3; 0,00; 0,2; 0,50; 1,00; 1,50 см^3 градуировочного раствора фторида по п. 5.1.8 с концентрацией 10 мг/дм^3, что соответствует его содержанию в пробе 0; 2; 5; 10 и 15 мкг. В каждый раствор добавляют по 5 см^3 ацетатно-формиатного буферного раствора по п. 5.1.4.

Затем во все колбы с градуировочными растворами добавляют по 1,0 см^3 раствора смешанного реагента по п. 5.1.7, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Спустя 30—40 мин производят измерения на приборе.

6.2. Приготовление рабочих растворов проб

Содержимое каждого поглотительного сосуда количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3, нейтрализуют раствором соляной кислоты по п. 5.1.2 до pH 3—4 (контроль по универсальному индикатору), приливают по 5 см^3 ацетатно-формиатного буфера по п. 5.1.4 и по 1,0 см^3 раствора смешанного реагента по п. 5.1.7, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают.

Спустя 30—40 мин производят измерения на приборе.

Одновременно приготавливают холостую пробу. Для этого 5 см^3 поглотительного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 25 см^3 и добавляют все вышеперечисленные реактивы, начиная со стадии нейтрализации раствором соляной кислоты.

6.3. Градуировка анализатора «Флюорат-02»

При градуировке прибора и всех измерениях в канале возбуждения используют светофильтр № 19, а в канале регистрации – светофильтр № 17.

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

Градуировку прибора осуществляют путем измерения сигналов флуоресценции растворов, приготовленных по п. 6.1. Устанавливают режим «Фон», для чего в кюветное отделение прибора помещают кювету с бидистиллированной водой и нажимают клавишу «Ф». По окончании измерения полученное значение высветится на индикаторе прибора. Затем в память анализатора вводят значение градуировочного множителя «А», равное 1,000. Измерения сигналов флуоресценции всех растворов производятся в режиме «Измерение» при нажатии клавиши «И».

Для каждого градуировочного раствора производят по пять измерений сигнала (рекомендуется перейти в режим непрерывных из-

мерений и задать интервал между измерениями 3—5 с), отбрасывают первое, а остальные усредняют, если различие между максимальным и минимальным значениями не превосходит 5 % от среднего арифметического значения. В качестве результата измерения интенсивности флуоресценции принимают среднее арифметическое.

После проведенных измерений строят градуировочную зависимость в координатах содержание фторида в объеме мерной колбы (q), мкг – интенсивность флуоресценции (J).

Контроль построения градуировочной зависимости по п. 9.2.

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

Входят в меню «Градуировка», переводят курсор на ячейку «J0» и регистрируют сигнал от первого градуировочного раствора, не содержащего фторида. Регистрируют не менее пяти значений, первое из них отбрасывают, а остальные усредняют, если различие между максимальным и минимальным значениями не превосходит 5 % от среднего арифметического значения.

Затем производят измерение сигналов от остальных градуировочных растворов аналогичным образом.

По окончании измерений вводят в память анализатора следующие значения параметров: C0 = 0 и C1 = 2,000; C2 = 5,000; C3 = 10,00 и C4 = 15,00, а в качестве значений «J0»—«J4» – средние арифметические значения аналитических сигналов для соответствующего градуировочного раствора.

Контроль построения градуировочной зависимости по п. 9.2.

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

6.4. Измерение содержания фторида в пробе

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

Сразу после измерения градуировочных растворов измеряют интенсивность флуоресценции растворов проб, не изменяя режима работы анализатора.

Содержание фторида в пробе (q_x, мкг) вычисляют, пользуясь градуировочным графиком или интерполяционной формулой:

$$q_x = \frac{q_1 \cdot (J - J_2) + q_2 \cdot (J_1 - J)}{J_1 - J_2} \qquad (1)$$

При использовании этой формулы находят интервал между двумя соседними градуировочными растворами, внутри которого

заключен сигнал (J) пробы. Здесь q – содержание фторида в градуировочном растворе, J – сигнал флуоресценции. Индекс «1» относится к градуировочному раствору, в котором содержание фторида меньше, чем в исследуемом растворе, а индекс «2» – к градуировочному раствору с содержанием, большим содержания фторида в пробе.

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

Сразу после градуировки анализатора переходят в режим «Измерение» и определяют содержание фторида в пробе, которое непосредственно индицируется на дисплее прибора. Регистрируют не менее 5 отсчетов, первый из которых отбрасывают, а остальные усредняют, если расхождение между максимальным и минимальным значениями не превышает 5 % от среднего арифметического.

7. Обработка результатов измерений

Концентрацию фтористого водорода в пробе (в пересчете на фтор) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{Q_1 + Q_2}{V_o}, \text{ где} \qquad (2)$$

X – концентрация фтористого водорода в пробе, мг/м^3;

Q_1 – содержание фторида в первом поглотительном сосуде, мкг;

Q_2 – содержание фторида во втором поглотительном сосуде, мкг;

V_0 – объем воздуха, отобранного для анализа и приведенного к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20 °С), дм^3.

В свою очередь, V_0 находят по формуле:

$$V_o = u \cdot \tau \cdot \frac{P \cdot G}{273 + t}, \text{ где} \qquad (3)$$

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 0,386 при измерении давления в мм рт. ст. При измерении давления в кПа он равен 2,89;

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 измерений, вычисленный по формуле (2) с учетом формулы (3). Результату измерений приписывается абсолютная погрешность Δ, мг/м^3:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X}{100}, \text{ где} \qquad (4)$$

X – результат измерения, полученный по формуле (3), мг/м^3;

δ – граница допускаемой относительной погрешности измерений (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 сходимости выходного сигнала анализатора

Контроль сходимости выходного сигнала анализатора проводят при измерении каждого градуировочного раствора и раствора пробы. Регистрируют не менее пяти последовательных отсчетов выходного сигнала, первое из которых отбрасывают, а остальные усредняют. Сходимость выходного сигнала анализатора признают удовлетворительной, если выполняется условие:

$$J_{max} - J_{min} \le 0{,}01 \cdot \bar{J} \cdot d, \text{ где} \qquad (5)$$

J_{max} – максимальное значение выходного сигнала;

J_{min} – минимальное значение выходного сигнала;

$\bar{J}$ – среднее арифметическое значение выходного сигнала ($n = 4$);

d – норматив контроля стабильности выходного сигнала анализатора.

Во всем диапазоне выходных сигналов, соответствующих диапазону градуировочной зависимости, значение $d = 5$ %.

При превышении норматива контроля сходимости выходного сигнала анализатора выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

9.2. Контроль погрешности градуировочной характеристики

Контроль погрешности градуировочной характеристики проводят после каждой градуировки анализатора.

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

После построения градуировочной зависимости по п. 6.3.1 вычисляют массу фторида в каждом градуировочном образце, используя градуировочную зависимость.

Погрешность градуировочной характеристики признается удовлетворительной, если выполняется условие:

$$| m - m_o | \le 0{,}01 \cdot m_o \cdot G \text{, где} \qquad (6)$$

m – значение массы фторида в градуировочном растворе, найденное при помощи градуировочной зависимости, мкг;

m_o – действительное значение массы фторида в градуировочном растворе, мкг;

G – норматив контроля погрешности градуировочной характеристики, %.

Во всем диапазоне измерений $G = 10$ %.

При превышении норматива контроля погрешности градуировочной характеристики анализатора выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их, после чего заново проводят градуировку анализатора и повторяют анализ серии проб.

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

После построения градуировочной зависимости согласно п. 6.3.1 измеряют массу фторида в градуировочных образцах в режиме «Измерение».

Погрешность градуировочной характеристики признается удовлетворительной, если выполняется условие (6). В качестве значения m в данном случае берут измеренное значение массы фторида в градуировочном образце.

При превышении норматива контроля погрешности градуировочной характеристики анализатора выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их,

после чего заново проводят градуировку анализатора и повторяют анализ серии проб.

9.3. Контроль погрешности измерений

Периодичность контроля погрешности измерений – не реже 1 раза в месяц.

Образцами для контроля являются смеси, представляющие собой растворы фторида в растворе гидроксида натрия (п. 5.1.9), содержащие 2—15 мкг фторид-иона в 5 $см^3$ (массовая концентрация фторида 0,4—3,0 $мг/дм^3$). Смеси готовят непосредственно перед использованием путем разбавления раствора фторид-иона по п. 5.1.8 массовой концентрации 10 $мг/дм^3$ указанным раствором гидроксида натрия. Массу фторид-иона в 5 $см^3$ образца для контроля (M_o, мкг) вычисляют по формуле:

$$M = \frac{5 \cdot C_o \cdot V_o}{V_к}, \text{ где} \qquad (7)$$

C_o – массовая концентрация исходного раствора фторид-ионов, $мг/дм^3$;

V_o – объем раствора фторид-иона, взятого для приготовления образца для контроля, $см^3$;

$V_к$ – объем приготовленного образца для контроля, $см^3$;

5 – объем образца для контроля, взятого для проведения процедуры контроля, $см^3$.

Процедура контроля состоит в определении содержания фторида в 5 $см^3$ смеси в соответствии с п. 6 методики.

Результаты контроля признаются удовлетворительными, если выполняется условие:

$$|Q - M| \le 0{,}01 \cdot M \cdot K, \text{ где} \qquad (8)$$

Q – результат анализа контрольной смеси (содержание фторида в 5 $см^3$ образца), мкг;

M – действительное значение массы фторида в 5 $см^3$ контрольной смеси, мкг;

K – норматив контроля погрешности измерений, %.

Во всем диапазоне измерений $K = 20$ %.

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