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

Методические указания
МУК 4.1.1269—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 сероводорода флуориметрическим методом.

Диапазон измеряемых массовых концентраций сероводорода:

- в воздухе рабочей зоны 0,5—4,0 мг/м^3;
- в атмосферном воздухе населенных мест 0,002—0,08 мг/м^3.

Диапазон содержания сероводорода в пробе:

- в воздухе рабочей зоны – 0,5—4,0 мкг;
- в атмосферном воздухе населенных мест – 0,1—4,0 мкг.

Определению не мешают предельные углеводороды C_1—C_5, диоксид серы, хлороводород (до 100 мг/м^3), оксиды азота (до 1 мг/дм^3).

Совместно с сероводородом определяются меркаптаны.

1.2. Физико-химические и токсикологические свойства сероводорода

Сероводород – бесцветный газ с характерным запахом тухлых яиц. Легко сжижается в бесцветную жидкость. Температура плавле-

ния – 85,7 °С; температура кипения – 60,38 °С; плотность газа 1,5838 г/дм^3; плотность жидкости 0,962. Устойчив до 400 °С, разлагается полностью при 1690 °С. Сильный восстановитель. На воздухе медленно окисляется до свободной серы. Горит при 250 °С. Взрывоопасные концентрации в смеси с воздухом 4,3—46,0 %, с окисью азота 20—55 %.

Общий характер токсического действия: сильный нервный яд, вызывающий смерть от остановки дыхания. Реагируя с железом в цитохромах, а также в цитохромоксидазе приводит к тканевой аноксии. Раздражает дыхательные пути и глаза. В результате окисления сероводорода в тканях возможно образование перекисных соединений, угнетающих гликолиз. Особая чувствительность центральной нервной системы к сероводороду связана с отсутствием в ткани мозга глутатионпероксидазы, восстанавливающей перекисные соединения в других тканях, и низкой активностью каталазы, которая защищает клетки от их действия (Вредные вещества в промышленности: Справочник /Под общ. ред. Н. В. Лазарева. Л.: Химия, 1977. Т. III).

Предельно допустимая концентрация сероводорода в воздухе рабочей зоны составляют 3,0 мг/м^3, класс опасности – 3 (Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. ГН 2.2.5.686—98).

Для атмосферного воздуха максимальная разовая ПДК сероводорода 0,008 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 сероводорода из воздуха щелочным раствором ртутьацетатфлуоресцеина и регистрации уменьшения интенсивности флуоресценции реагента в поглотительном растворе за счет взаимодействия с сероводородом.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы.

4.1. Средства измерений

Анализатор жидкости «Флюорат-02» или другой люминесцентный анализатор, флуориметр или спектрофлуориметр, удовлетворяющий требованиям указанных ТУ	ТУ 4321-001-20506233—94
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой деления 1,0 мг, любого типа	ГОСТ 24104
Пипетки градуированные 2-го класса точности, вместимостью 1, 2, 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Колбы мерные 2-200-2, 2-100-2, 2-50-2, 2-25-2, 2-250-2, 2-500-2, 2-1 000-2	ГОСТ 1770
Барометр-анероид М-67	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 (расход от 0,2 до 2,0 $дм^3$/мин, погрешность не более ± 5 %)	ГОСТ 17.2.6.01
Секундомер класса 3 с ценой деления секундной шкалы 0,2 с	

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

4.2. Вспомогательное оборудование

Поглотительный сосуд Рихтера	ТУ 25-11-1136—75
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

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

4.3. Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
Калия гидроксид, х. ч.	ГОСТ 24363
Сульфид натрия 9-водный, ч. д. а.	ГОСТ 2053
Ртутьацетатфлуоресцеин (РАФ), имп., например, производства фирмы «Флука», Швейцария, кат. номер 46980	

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

5. Подготовка к выполнению измерений

5.1. Отбор проб воздуха

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

В два последовательно установленных поглотительных сосуда Рихтера помещают 5 $см^3$ раствора РАФ (п. 5.2.3) массовой концентрации 20 мг/$дм^3$ и пропускают воздух в течение 5 мин. Расход составляет 0,2 $дм^3$/мин.

Отбор проб атмосферного воздуха населенных мест проводят по ГОСТ 17.2.3.01. При отборе проб последовательно устанавливают два поглотительных сосуда. В них помещают по 5 $см^3$ раствора РАФ (п. 5.2.4) массовой концентрации 4 мг/$дм^3$ и пропускают воздух с объемным расходом 1,5 $дм^3$/мин в течение 30 мин. При анализе заведомо загрязненных сред (ожидаемая концентрация сероводорода более 0,015 мг/$м^3$) в поглотительные сосуды помещают по 5 $см^3$ раствора РАФ массовой концентрации 20 мг/$дм^3$ по п. 5.2.3.

Срок хранения поглотительных растворов в закрытых сосудах – не более 12 ч.

5.2. Приготовление растворов

5.2.1. Раствор гидроксида калия, молярная концентрация 0,1 моль/дм^3

Раствор, предназначенный для приготовления раствора ртуть-ацетатфлуоресцеина, готовят следующим образом. В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 5,6 г гидроксида калия и осторожно, тщательно перемешивая, растворяют в 200 см^3 дистиллированной воды. По окончании процедуры раствор разбавляют до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения – 3 месяца.

Раствор гидроксида калия, предназначенный для приготовления растворов сульфида натрия, готовят на предварительно прокипяченой и охлажденной дистиллированной воде и используют сразу после приготовления.

5.2.2. Раствор ртутьацетатфлуоресцеина (РАФ), массовая концентрация 200 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 50—60 см^3 раствора гидроксида калия (п. 5.2.1) и навеску 0,02 г РАФ, добиваются ее полного растворения при перемешивании и доводят содержимое колбы до метки тем же раствором гидроксида калия. Раствор устойчив не менее месяца при хранении в темноте. Признаком его непригодности является появление хлопьевидного осадка или обесцвечивание раствора.

5.2.3. Раствор ртутьацетатфлуоресцеина (РАФ), массовая концентрация 20 мг/дм^3

Для приготовления раствора РАФ массовой концентрации 20 мг/дм^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 раствора РАФ по п. 5.2.2 и доводят до метки раствором гидроксида калия по п. 5.2.1.

Раствор устойчив не менее месяца при хранении в темноте. Признаком его непригодности является появление хлопьевидного осадка.

5.2.4. Раствор ртутьацетатфлуоресцеина (РАФ), массовая концентрация 4 мг/дм^3

Для приготовления раствора РАФ массовой концентрации 4 мг/дм^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 20 см^3 раствора РАФ по п. 5.2.3 и разбавляют до метки раствором гидроксида калия по п. 5.2.1.

Раствор готовят перед употреблением.

5.2.5. Приготовление исходного раствора сульфида натрия, массовая концентрация сульфид-ионов 500 мг/дм³

Отбирают приблизительно 0,5 г наиболее чистых (без темных вкраплений) и наименее расплывшихся кристаллов сульфида натрия. Обмывают поверхность кристаллов минимальным количеством дистиллированной воды и быстро высушивают фильтровальной бумагой.

Кристаллы переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, растворяют в растворе гидроксида калия по п. 5.2.2 и доводят до метки этим же раствором.

В приготовленном растворе сразу же определяют концентрацию сульфид-ионов титриметрическим методом (п. 10).

5.2.6. Приготовление промежуточного раствора сульфида натрия, массовая концентрация сульфид-ионов 25 мг/дм³

Вычисляют объем исходного раствора V_o, требующийся для приготовления промежуточного раствора по формуле:

$$V_o = \frac{100 \cdot C_{пр}}{C_o}, \text{ где} \qquad (1)$$

C_o – массовая концентрация исходного раствора сульфида натрия, измеренная титриметрическим методом, мг/дм³;

$C_{пр}$ – массовая концентрация промежуточного раствора сульфида натрия, (25 мг/дм³);

100 – объем мерной колбы, использованной для приготовления промежуточного раствора, см³.

Вычисленный объем исходного раствора сульфида натрия (п. 5.2.5) переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют до метки раствором гидроксида калия по п. 5.2.1 и тщательно перемешивают.

Раствор сразу же используют для приготовления рабочего раствора сульфида натрия.

Примечание. При отборе исходного раствора используют одну градуированную пипетку, округляя рассчитанный по формуле (1) объем в соответствии с ценой деления пипетки. Действительное значение концентрации промежуточного раствора вычисляют по формуле:

$$C_{пр} = \frac{C_o \cdot V_o}{100} \qquad (2)$$

При этом $C_{пр}$ не должно отличаться от номинального значения (25 мг/дм^3) более чем на 2 %.

5.2.7. Приготовление рабочего раствора сульфида натрия, массовая концентрация сульфид-ионов 0,50 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 переносят 2 см^3 промежуточного раствора сульфида натрия (п. 5.2.6), разбавляют до метки раствором гидроксида калия по п. 5.2.1 и тщательно перемешивают.

Раствор сразу же используют для приготовления градуировочных растворов.

5.3. Приготовление растворов для градуировки анализатора жидкости «Флюорат-02»

В мерные колбы вместимостью 25 см^3 помещают по 5 см^3 раствора РАФ массовой концентрации 20 мг/дм^3 по п. 5.2.3 и 0,0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 7,0; 8,0 см^3 рабочего раствора сульфида натрия по п. 5.2.7. Массовую концентрацию сероводорода в градуировочном растворе, эквивалентную массовой концентрации введенного сульфида, вычисляют по формуле:

$$C_{гр} = \frac{1{,}062 \cdot C_p \cdot V_p}{V_{гр}}, \text{ где} \qquad (3)$$

$C_{гр}$ – массовая концентрация сероводорода в градуировочном растворе, мг/дм^3;

C_p – массовая концентрация сероводорода в рабочем растворе по п. 5.2.7, мг/дм^3;

V_p – объем рабочего раствора сульфида натрия, см^3;

$V_{гр}$ – объем приготовленного градуировочного раствора (25 см^3).

Содержимое колб разбавляют до метки раствором гидроксида калия по п. 5.2.1, перемешивают и производят измерения на приборе.

Примечание. Необходимо плотно закрывать приготовленные растворы во избежание загрязнения следами сероводорода, который может выделяться из растворов сульфида натрия.

5.4. Градуировка анализатора

Градуировку анализатора проводят не реже одного раза в квартал путем измерения сигналов флуоресценции растворов, приготовленных по п. 5.3. При градуировке и всех измерениях в канале возбуждения используют светофильтр № 15, а в канале регистрации – № 14.

5.4.1. Модификации «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3»

Измерения сигналов флуоресценции растворов, приготовленных по п. 5.3, производят в режиме «Фон», регистрируя для каждого раствора по 5 значений. Отбрасывают первое значение, а остальные усредняют, если расхождение между ними соответствует нормативу контроля сходимости выходных сигналов анализатора (п 9.1).

Затем, используя средние арифметические значения, для каждого раствора вычисляют отношение

$$I_{отн} = \Phi / \Phi_o \text{, где} \qquad (4)$$

Φ_o – сигнал флуоресценции для первого градуировочного раствора, приготовленного без введения сульфида;

Φ – сигнал флуоресценции для данного раствора, и строят градуировочную характеристику в координатах $I_{отн}$ – массовая концентрация сероводорода, мг/дм^3.

5.4.2 Модификации «Флюорат-02-2М» и «Флюорат-02-3М»

Измерения сигналов флуоресценции растворов, приготовленных по п. 5.3, производят следующим образом. В меню «Список веществ» находят подменю, соответствующее определению сероводорода. Открывают градуировочную таблицу, переходят к ячейке параметра «J0» и измеряют интенсивность флуоресценции каждого градуировочного раствора, нажимая клавишу «Ent». Для каждого раствора регистрируют по 5 значений. Отбрасывают первое значение, а остальные усредняют, если расхождение между ними соответствует нормативу контроля сходимости выходных сигналов анализатора (п. 9.1).

Затем для каждого раствора вычисляют отношение

$$I_{отн} = (J0)/(J0)_o \text{, где} \qquad (5)$$

$(J0)_o$ – сигнал флуоресценции для первого градуировочного раствора, приготовленного без введения сульфида;

$(J0)$ – сигнал флуоресценции для данного раствора, и строят градуировочную характеристику в координатах $I_{отн}$ – массовая концентрация сероводорода, мг/дм^3.

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

5.5. Контроль погрешности построения градуировочной характеристики

Контроль погрешности построения градуировочной характеристики проводят непосредственно после проведения градуировки анализатора.

Для контроля погрешности построения градуировочной характеристики используют значение $I_{отн}$ для градуировочных растворов, полученное по формулам (4) или (5), и построенную градуировочную характеристику, находят массовую концентрацию сероводорода в каждом градуировочном растворе и сравнивают ее с действительным значением, рассчитанным по формуле (3).

Градуировочная характеристика признается удовлетворительной, если для всех градуировочных растворов расхождение между действительным и измеренным значениями массовой концентрации сероводорода не превышает 13 % действительного значения.

Если погрешность построения градуировочной характеристики превышает установленный норматив (13 %), то градуировку анализатора повторяют, заново приготовив градуировочные растворы.

6. Выполнение измерений

6.1. Анализ воздуха рабочей зоны

Содержимое каждого поглотительного сосуда количественно переносят в отдельную мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ и разбавляют содержимое колбы до метки раствором гидроксида калия по п. 5.2.1. Содержимое колбы перемешивают и производят измерение в тех же условиях, которые использовались при построении градуировочной характеристики. Регистрируют по 5 значений аналитического сигнала. Отбрасывают первое значение, а остальные усредняют, если расхождение между ними соответствует нормативу контроля сходимости выходных сигналов анализатора (п. 9.1).

Одновременно приготавливают контрольный раствор, разбавляя 5 $см^3$ раствора РАФ по п. 5.2.3, использовавшегося в качестве поглотительного раствора, в мерной колбе вместимостью 25 $см^3$ раствором гидроксида калия по п. 5.2.1.

Для каждого раствора вычисляют $I_{отн}$ по формулам (4) или (5) в зависимости от модификации анализатора и находят массовую концентрацию сероводорода в растворе пробы по градуировочной ха-

рактеристике. В качестве Φ_o $(J0)_o$ используют значение, измеренное для контрольного раствора.

6.2. Анализ атмосферного воздуха населенных мест

Порцию поглотительного раствора из каждого сосуда помещают в кювету анализатора и производят измерение в тех же условиях, которые использовались при построении градуировочной характеристики. Регистрируют по 5 значений аналитического сигнала. Отбрасывают первое значение, а остальные усредняют, если расхождение между ними соответствует нормативу контроля сходимости выходных сигналов анализатора (п. 9.1).

Для каждого раствора вычисляют $I_{отн}$ по формулам (4) или (5) в зависимости от модификации анализатора и находят массовую концентрацию сероводорода в растворе пробы по градуировочной характеристике. В качестве Φ_o $(J0)_o$ используют значение, измеренное для раствора РАФ концентрации 4 мг/дм^3 по п. 5.2.4, использованного в качестве поглотительного раствора.

Примечание. При использовании в качестве поглотительного раствора РАФ концентрации 20 мг/дм^3 анализ проводят по п. 6.1.

7. Обработка результатов измерений

Расчет концентрации сероводорода в пробе проводят по формуле:

$$X = (C_1 + C_2) \cdot V_n \cdot K_p / V_0, \text{ где} \qquad (6)$$

X – массовая концентрация сероводорода в воздухе, мг/м^3;

C_1 – массовая концентрация сероводорода в растворе из первого поглотительного сосуда, мг/дм^3;

C_2 – массовая концентрация сероводорода в растворе из второго поглотительного сосуда, мг/дм^3;

V_n – объем поглотительного раствора при отборе проб (5 см^3);

K_p – коэффициент, учитывающий разбавление поглотительного раствора перед измерениями ($K_p = 5$, если поглотительный раствор разбавляют до 25 см^3 по п. 6.1 и $K_p = 1$, если поглотительный раствор не разбавляют по п. 6.2);

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:

$$V_o = G \cdot \frac{P}{273 + t} \cdot u \cdot \tau \text{ , где} \qquad (7)$$

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

Результаты измерений представляют в виде $X \pm \Delta$, мг/м^3,

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X}{100} \text{ , где} \qquad (8)$$

δ – характеристика 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 и т. п.);
- отклонения от текста методики при проведении измерений, если таковые имелись, и факторы, отрицательно влияющие на результаты анализа;
- результат измерения и его погрешность;
- фамилию исполнителя.

9. Контроль точности измерений

9.1. Контроль сходимости выходных сигналов анализатора

Контроль сходимости выходных сигналов анализатора проводят при каждом измерении.

Измеряют пять значений аналитического сигнала. Первое значение отбрасывают. Остальные $n = 4$ значения усредняют. Сходимость выходных сигналов анализатора признается удовлетворительной, если выполняется условие:

$$\Phi_{max} - \Phi_{min} \le 0{,}01 \cdot \overline{\Phi} \cdot T, \text{ где} \qquad (9)$$

Φ_{max} – наибольшее из $n = 4$ значений выходного сигнала анализатора;

Φ_{min} – наименьшее из $n = 4$ значений выходного сигнала анализатора;

$\overline{\Phi}$ – среднее арифметическое значение выходного сигнала анализатора;

T – норматив контроля сходимости выходных сигналов анализатора, %.

Во всем диапазоне измерений $T = 10$ %.

Примечание. Для модификаций «Флюорат-02-2М» и «Флюорат-02-3М» выходной сигнал анализатора обозначен как J0 (п. 5.4.2).

9.2. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики анализатора проводят не реже 1 раза в месяц, а также при смене партии ртутьацетатфлуоресцеина. Для проведения контроля заново приготавливают рабочий раствор сульфида натрия по п. 5.2.7.

Используя раствор сульфида натрия, приготавливают 2—3 градуировочных раствора из числа перечисленных в п. 5.3 (образцы для контроля), и измеряют массовую концентрацию сероводорода с использованием градуировочной характеристики.

Градуировочную характеристику признают стабильной, если выполняется условие:

$$|C_к - C_д| \le 0{,}01 \cdot C_д \cdot K, \text{ где} \qquad (10)$$

$C_к$ – измеренное значение массовой концентрации сероводорода в образце для контроля, мг/дм^3;

$C_д$ – действительное значение массовой концентрации сероводорода в образце для контроля, мг/дм^3;

K – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, %.

Во всем диапазоне измерений $K = 16$ %.

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. 5.4.

На стадии освоения методики процедуру контроля стабильности градуировочной характеристики проводят ежедневно.

9.3. Контроль погрешности измерений с использованием источника микропотока сероводорода

Контроль погрешности измерений проводится не реже одного раза в год при наличии источника микропотока сероводорода по указанию руководителя лаборатории или контролирующей организации.

Проводят анализ газовой смеси в соответствии с методикой и получают результат анализа X, мг/м^3.

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

$$|X - C| \le 0{,}01 \cdot C \cdot K_o, \text{ где} \qquad (11)$$

K_o – норматив контроля погрешности, %;

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

C – действительное значение массовой концентрации сероводорода на выходе генератора газовой смеси, мг/м^3.

Измеренные и действительные значения массовой концентрации сероводорода должны быть приведены к одинаковым условиям (температура, давление).

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.

10. Установление концентрации исходного раствора сульфида натрия

10.1. Средства измерения и стандартные образцы

В дополнение к средствам измерений, перечисленным в п. 4.1, используют следующие средства измерений:

Бюретки, вместимостью 25 и 50 см^3 2-го класса точности ГОСТ 29251

Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности, вместимостью 10, 25, 50, 100 $см^3$	ГОСТ 29169
ГСО состава бихромата калия	ГСО 2215—81

Вместо ГСО состава бихромата калия может быть использован бихромат калия х. ч. по ГОСТ 4220—75.

10.2. Вспомогательное оборудование

Стаканы термостойкие, вместимостью 100 $см^3$ типа В-1	ГОСТ 25336
Колбы конические, вместимостью 100, 250 и 1 000 $см^3$ типа Кн-1 или Кн-2	ГОСТ 25336

10.3. Реактивы

Соляная кислота, х. ч. или ч. д. а.	ГОСТ 3118
Калий йодистый, х. ч. или ч. д. а.	ГОСТ 4233
Натрий серноватисто-кислый (тиосульфат натрия), стандарт-титр	ТУ 6-09-2540—87
Йод, стандарт-титр	ТУ 6-09-2540—87
Крахмал водорастворимый	

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

10.4. Приготовление вспомогательных растворов

10.4.1. Раствор бихромата калия, молярная концентрация эквивалента 0,1 моль/$дм^3$

В мерную колбу вместимостью 250 $см^3$ помещают 1,2258 г бихромата калия, растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды и затем доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения раствора – 1 год.

Примечание. Допускается использование раствора бихромата калия, приготовленного из стандарт-титра.

10.4.2. Раствор йода, молярная концентрация эквивалента 0,1 моль/$дм^3$

Готовят из стандарт-титра по прилагаемой к нему инструкции. Срок хранения раствора – 6 месяцев при условии контроля его концентрации.

10.4.3. Раствор тиосульфата натрия, молярная концентрация эквивалента 0,1 моль/дм^3

Готовят из стандарт-титра по прилагаемой к нему инструкции. Признаком непригодности раствора является появление мути или осадка, либо снижение молярной концентрации эквивалента более, чем на 5 % от первоначального значения.

10.4.4. Раствор соляной кислоты, объемная доля 50 %

Раствор готовят осторожным смешением равных объемов соляной кислоты и воды (кислоту приливают к воде!) при внешнем охлаждении. Срок хранения не ограничен.

10.4.5. Раствор йодистого калия, массовая доля 20 %

В 80 см^3 дистиллированной воды растворяют 20 г йодида калия. Раствор хранят в темном месте. Признаком его непригодности является пожелтение.

10.4.6. Раствор крахмала, массовая доля 1 %

В 10 см^3 холодной дистиллированной воды растирают 1 г крахмала и вливают при сильном перемешивании в 90 см^3 дистиллированной воды, нагретой в стакане до кипения. Срок хранения раствора – 1 неделя.

10.5. Проведение измерений

10.5.1. Определение молярной концентрации эквивалента раствора тиосульфата натрия

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 помещают пипеткой 20 см^3 раствора бихромата калия по п. 10.4.1, добавляют 10 см^3 раствора соляной кислоты объемной доли 50 % по п. 10.4.4, прибавляют 10 см^3 20 %-ного раствора йодида калия по п. 10.4.5, помещают в темное место на 3—4 мин и затем титруют приготовленным раствором тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента приблизительно 0,1 моль/дм^3 до желто-зеленой окраски раствора. Добавляют 1 см^3 раствора крахмала и титруют до исчезновения окраски йодокрахмального комплекса. По результатам титрования рассчитывают молярную концентрацию эквивалента раствора тиосульфата натрия:

$$C(Na2S2O3) = C(K2Cr2O7) \cdot V(K2Cr2O7)/V(Na2S2O3), \text{ где} \quad (12)$$

$C(Na_2S_2O_3)$ – молярная концентрация эквивалента раствора тиосульфата натрия, моль/дм^3;

$C(K_2Cr_2O_7)$ – молярная концентрация эквивалента раствора бихромата калия, моль/дм^3;

$V(Na_2S_2O_3)$ – объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, см^3;

$V(K_2Cr_2O_7)$ – объем раствора бихромата калия, взятый для титрования, см^3.

Титрование производят не менее 2 раз и вычисляют среднее арифметическое.

10.5.2. Определение молярной концентрации эквивалента раствора йода

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 помещают пипеткой 20 см^3 раствора йода по п. 10.4.2, добавляют 10 см^3 раствора соляной кислоты объемной доли 50 % по п. 10.4.4 и затем титруют раствором тиосульфата натрия с установленной по п. 10.5.1 молярной концентрацией эквивалента до соломенно-желтой окраски раствора. Добавляют 1 см^3 раствора крахмала по п. 10.4.6 и титруют до исчезновения окраски йодокрахмального комплекса. По результатам титрования рассчитывают молярную концентрацию эквивалента раствора йода:

$$C(J2) = C(Na2S2O3) \cdot V(Na2S2O3)/V(J2), \text{ где} \qquad (13)$$

$C(Na_2S_2O_3)$ – молярная концентрация эквивалента раствора тиосульфата натрия, моль/дм^3;

$C(J_2)$ – молярная концентрация эквивалента раствора йода, моль/дм^3;

$V(Na_2S_2O_3)$ – объем раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, см^3;

$V(J_2)$ – объем раствора йода, взятого для титрования, см^3.

Титрование производят не менее 2 раз и вычисляют среднее арифметическое.

10.5.3. Определение массовой концентрации сульфид-ионов в исходном растворе

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 помещают пипеткой 25 см^3 раствора йода с установленной по п. 10.5.2 молярной концентрацией эквивалента, добавляют 20 см^3 раствора соляной кислоты объемной доли 50 % по п. 10.4.4, при тщательном перемешивании вносят из пипетки аликвотную порцию 25 см^3 приготовленного раствора сульфида натрия (п. 5.2.5) и затем титруют раствором тиосульфата натрия с установленной по п. 10.5.1 молярной концентрацией эквивалента до соломенно-желтой окраски раствора. Добав-

ляют 1 $см^3$ раствора крахмала по п. 10.4.6 и титруют до исчезновения окраски йодокрахмального комплекса. По результатам титрования рассчитывают массовую концентрацию сульфид-ионов в растворе:

$$CS= 16,03[C(J2) \cdot V(J2) - C(Na2S2O3) \cdot V(Na2S2O3)]/VS, \text{ где} \quad (14)$$

$C(Na_2S_2O_3)$ – молярная концентрация эквивалента раствора тиосульфата натрия, моль/$дм^3$;

$C(J_2)$ – молярная концентрация эквивалента раствора йода, моль/$дм^3$;

C_S – массовая концентрация сульфида в исходном растворе, мг/$дм^3$;

$V(Na_2S_2O_3)$ – объем раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, $см^3$;

$V(J_2)$ – объем раствора йода, взятого для титрования, $см^3$;

V_S – объем раствора сульфида, взятого для титрования, $дм^3$.

Титрование производят не менее 2 раз и вычисляют среднее арифметическое.

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