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

Методические указания
МУК 4.1.1268—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 цинка флуориметрическим методом.

Диапазон измеряемых разовых концентраций в воздухе рабочей зоны 0,2—2,0 мг/м^3, в атмосферном воздухе населенных мест 0,001—0,1 мг/м^3.

Диапазон содержания цинка в пробах воздуха рабочей зоны 10—100 мкг, в пробах атмосферного воздуха населенных мест 1,0—100 мкг.

При определении цинка в диапазоне содержаний 1,0—10 мкг допустимо присутствие в пробе до 100 мг кальция, магния, алюминия, до 2 мг меди, до 0,1 мг железа, до 50 мкг свинца, марганца, кобальта, никеля. При определении в диапазоне 10—100 мкг допустимое содержание указанных выше компонентов увеличиваются в 10 раз.

1.2. Гигиенические нормативы

Предельно допустимая концентрация для оксида цинка (по цинку) в воздухе рабочей зоны – 0,5 мг/м^3 (класс опасности – 2), суль-

фида цинка (по цинку) – 5,0 мг/м^3 (класс опасности – 3). (Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. ГН 2.2.5.686—98.)

Среднесуточные ПДК оксида цинка (по цинку) в атмосферном воздухе населенных мест – 0,05 мг/м^3 (класс опасности – 3); сульфата цинка (по цинку) – 0,008 мг/м^3 (класс опасности – 2), нитрата цинка (по цинку) – 0,003 мг/м^3 (класс опасности – 3), ацетата цинка (по цинку) – 0,005 мг/м^3 (класс опасности – 2). (Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. ГН 2.1.6.695—98.)

2. Метод измерения

Метод измерения массовой концентрации цинка основан на улавливании его на аэрозольном фильтре, переведении цинка в раствор и измерении в нем его содержания флуориметрическим методом, основанном на образовании комплексного соединения с 8-меркаптохинолином в среде ацетатного буфера (pH 4,6—4,9), экстракции его хлороформом и измерении интенсивности флуоресценции экстракта. Для устранения мешающего влияния меди используют 8,8'-дихинолилдисульфид, а железа – 1,10-фенантролин.

3. Характеристика погрешности измерений

Границы относительной погрешности (для доверительной вероятности $P = 0,95$) составляют ± 25 % во всем диапазоне измерений.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

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

4.1. Средства измерений

Анализатор жидкости «Флюорат-02» или другой люминесцентный анализатор, флуориметр или спектрофлуориметр, удовлетворяющий требованиям указанных ТУ	ТУ 4321-001-20506233—94

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой деления 1,0 мг, любого типа	ГОСТ 24104
Колбы мерные 2-100-2, 2-50-2, 2-1 000-2, 2-25-2	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2-го класса точности, вместимостью 1, 2, 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Государственный стандартный образец состава раствора ионов цинка (массовая концентрация 1 $мг/см^3$, погрешность аттестованного значения ± 1 %)	ГСО 7256—96
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Термометр лабораторный шкальный; цена деления 1 °С, пределы измерения 0—100 °С	ГОСТ 28498
Электроаспиратор для отбора проб воздуха рабочей зоны на аэрозольные фильтры (диапазон расхода до 20 $дм^3$/мин, предел допускаемой погрешности ± 5 %)	ТУ 25-11-1414—78
Электроаспиратор для отбора проб атмосферного воздуха населенных мест на аэрозольные фильтры (диапазон расхода до 100 $дм^3$/мин, предел допускаемой погрешности ± 5 %)	ТУ 25-11-1591—81
Секундомер с ценой деления секундной шкалы 0,2 с	

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

4.2. Вспомогательное оборудование и материалы

Бидистиллятор или прибор для перегонки воды кварцевый или стеклянный	ТУ 25.11-1592—81
Стаканы химические термостойкие, вместимостью 50 $см^3$	ГОСТ 25336
или чашки кварцевые, вместимостью 25 $см^3$	ГОСТ 19908
Воронки химические	ГОСТ 25336
Воронки делительные, вместимостью 50 $см^3$	ГОСТ 25336

Фильтры обеззоленные «красная лента»	ТУ 6-09-1678—86
Фильтры аэрозольные АФА-ХА или АФА-ВП	ТУ 6-16-2334—79
Фильтродержатель	ГОСТ Р 50820
Электроплитка бытовая	ГОСТ 14919
Бумага индикаторная универсальная	ТУ 6-09-1181—76

Правила подготовки химической посуды приведены в прилож. А.

4.3. Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
Натрий 8-меркаптохинолинат 2-водный, ч. д. а.	ТУ 6-09-4933—68
Аскорбиновая кислота	Р.73.941.09
Натрий уксусно-кислый трехводный ос. ч.	ТУ 6-09-1567—78
Уксусная кислота, ос. ч.	ГОСТ 18270
1,10-Фенантролин, ч. д. а.	ТУ 6-09-40-2472—87
Хлороформ, ч. д. а.	ТУ 6-09-4263—76
8,8'-Дихинолилдисульфид ч. д. а.	ТУ 6-09-16-907—84
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ 18300
Азотная кислота ос. ч.	ГОСТ 11125
Соляная кислота ос. ч.	ГОСТ 14261
Водорода пероксид, х. ч.	ГОСТ 10929
Аммиак водный, х. ч.	ГОСТ 3760

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

5. Подготовка к выполнению измерений

5.1. Приготовление растворов

5.1.1. Получение бидистиллированной воды

Дистиллированную воду перегоняют в бидистилляторе или стеклянном (кварцевом) приборе для перегонки. Все водные растворы готовят с использованием бидистиллированной воды.

5.1.2. 8,8'-дихинолилдисульфид, раствор в хлороформе массовой концентрации 0,2 мг/см^3

В 100 см^3 хлороформа растворяют 20 мг 8,8'-дихинолилдисульфида. Срок хранения раствора в холодильнике – 3 месяца.

5.1.3. Приготовление ацетатного буферного раствора с pH 4,6—4,9

В 100—150 см^3 бидистиллированной воды растворяют 13,6 г уксусно-кислого натрия, переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 см^3, приливают 5,5 см^3 концентрированной уксусной кислоты, перемешивают и разбавляют до метки бидистиллированной водой. Раствор необходимо хранить в полиэтиленовой посуде, срок хранения – 3 месяца.

5.1.4. Аскорбиновая кислота, раствор массовой концентрации 2 мг/см^3

В 100 см^3 бидистиллированной воды растворяют 200 мг аскорбиновой кислоты. Срок хранения раствора в холодильнике – 3 дня.

5.1.5. 1,10-Фенантролин, раствор в этаноле массовой концентрации 5 мг/см^3

В 50 см^3 этанола растворяют 250 мг 1,10-Фенантролина. Срок хранения раствора – 3 месяца в холодильнике. Признаком его непригодности является появление окраски.

5.1.6. 8-меркаптохинолинат натрия, водный раствор массовой концентрации 1 мг/см^3

В 25 см^3 бидистиллированной воды растворяют 25 мг 8-меркаптохинолината натрия. Допускается опалесценция или помутнение раствора без выпадения осадка. Срок хранения раствора при комнатной температуре – 1 сутки, в холодильнике – до 3 суток. Приготовленный раствор фильтровать запрещается.

5.1.7. Азотная кислота, раствор объемной доли 0,7 %

Разбавляют 7 см^3 концентрированной азотной кислоты до 1 000 см^3 бидистиллированной водой. Раствор хранят в сосуде из полиэтилена или фторопласта. Срок хранения не ограничен.

5.1.8. Раствор цинка с массовой концентрацией 100 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 переносят 5 см^3 раствора ГСО состава раствора ионов цинка массовой концентрации 1 мг/см^3, добавляют 0,5 см^3 раствора азотной кислоты по п. 5.1.7 и разбавляют до метки бидистиллированной водой. Срок хранения раствора – 3 месяца.

5.1.9. Раствор цинка с массовой концентрацией 1 мг/дм^3

Раствор готовят двукратным разбавлением раствора с концентрацией 100 мг/дм^3 (п. 5.1.8). Для этого 10 см^3 более концентрированного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 1 см^3 раствора азотной кислоты по п. 5.1.7 и разбавляют до метки бидистиллированной водой. Срок хранения раствора с концентрацией 10 мг/дм^3 – 1 месяц, с концентрацией 1 мг/дм^3 – 1 неделя.

5.1.10. Раствор соляной кислоты, объемная доля 20 %

К 400 см^3 бидистиллированной воды медленно при перемешивании приливают 100 см^3 концентрированной соляной кислоты. Раствор хранят в стеклянной бутыли. Срок хранения не ограничен.

5.1.11. Раствор аммиака, объемная доля 50 %

Разбавляют 250 см^3 концентрированного аммиака водного до 500 см^3 бидистиллированной водой. Раствор хранят в сосуде из полиэтилена. Срок хранения не ограничен.

5.2. Отбор проб воздуха

При отборе проб воздуха рабочей зоны следует руководствоваться требованиями ГОСТ 12.1.005. В течение 15 мин последовательно отбирают 3 пробы, для чего воздух с объемным расходом 10 дм^3/мин аспирируют в течение 5 мин через фильтр АФА-ХА или АФА-ВП.

При анализе атмосферного воздуха населенных мест отбор проб проводят в соответствии с ГОСТ17.2.3.01. Объемный расход воздуха при отборе – 50 дм^3/мин, время отбора – 20 мин. Используют аэрозольные фильтры АФА-ХА или АФА-ВП. При определении среднесуточных концентраций аспирацию через один и тот же фильтр производят 4—6 раз в течение 24 ч. Серия анализов проводится на фильтрах одной и той же партии. Срок хранения экспонированных фильтров в герметичной упаковке не ограничен.

Отбор производится только на фильтры одной партии после анализа холостой пробы по п. 6.4.

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

В делительную воронку вместимостью 50 см^3 помещают 5 см^3 бидистиллированной воды, приливают 1 см^3 раствора аскорбиновой кислоты по п. 5.1.4, 5 см^3 ацетатного буферного раствора по п. 5.1.3, 1 см^3 раствора 1,10-фенантролина по п. 5.1.5 и 1 см^3 раствора 8-мер-

каптохинолината натрия по п 5.1.6. **Запрещается** *изменять порядок добавления реактивов!*

Через 2 мин приливают 5 $см^3$ хлороформа и экстрагируют 8-меркаптохинолинат цинка в течение 2 мин. После разделения слоев нижний слой фильтруют через фильтр «красная лента» в кювету прибора «Флюорат-02» (раствор № 1).

Аналогичным образом готовят раствор № 2, используя 5 $см^3$ раствора цинка с концентрацией 1 $мг/дм^3$ по п. 5.1.9 вместо бидистиллированной воды.

5.4 Градуировка анализатора «Флюорат-02» и контроль правильности градуировочной характеристики

Градуировку прибора осуществляют путем измерения сигналов флуоресценции растворов, приготовленных по п 5.3. При градуировке прибора и всех измерениях в канале возбуждения используют светофильтр № 11, а в канале регистрации – светофильтр № 5.

5.4.1. 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.

5.4.2. 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 «С2»—«С6» и «J2»—«J6» должны быть равны нулю.

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

Процедура контроля правильности градуировочной характеристики состоит в измерении содержания цинка в одной или нескольких смесях (см. табл.), приготовленных одновременно с образцами для градуировки.

Приготовление образца для измерения производится в соответствии с методикой, описанной в п. 5.3. Градуировка признается правильной, если полученное значение концентрации цинка в смеси отличается от действительного (см. табл.) не более чем на 12 %. В противном случае процесс градуировки повторяют.

Таблица

Смеси для контроля стабильности градуировочной характеристики анализатора

№ смеси	Компоненты	Объем, $см^3$	Концентрация цинка, $мг/дм^3$	Содержание цинка в 5 $см^3$ смеси, мкг
1	Раствор цинка по п. 5.1.9		1,0	5,0
2	Смесь № 1 Азотная кислота по п. 5.1.7 Бидистиллированная вода	50 1 до 100	0,5	2,5
3	Смесь № 1 Азотная кислота по п. 5.1.7 Бидистиллированная вода	20 1 до 100	0,2	1,0
4	Смесь № 1 Азотная кислота по п. 5.1.7 Бидистиллированная вода	10 1 до 100	0,1	0,5

5.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят только при использовании анализаторов жидкости «Флюорат-02-2М» и «Флюорат-02-3М». При использовании анализаторов «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3», не имеющих энергонезависимой памяти, контроль стабильности градуировочной характеристики не проводят, а ограничиваются контролем правильности (п. 5.4) после каждой градуировки.

Контроль стабильности градуировочной характеристики состоит в проведении измерений концентрации цинка в нескольких смесях (см. табл.). Приготовление образца для измерения производится согласно п. 5.2.

На стадии освоения методики контроль стабильности проводится ежедневно. После полного освоения методики периодичность контроля стабильности градуировочной характеристики устанавливается в соответствии с планами контроля, но не реже 1 раза в месяц. Контроль стабильности градуировочной характеристики в обязательном порядке производится после смены стандартных образцов и реактивов.

Градуировка признается стабильной, если полученное значение концентрации цинка в смеси отличается от действительного (см. табл.)

не более чем на 15 %. В противном случае процесс градуировки повторяют.

6. Выполнение измерений

При выполнении измерений массовой концентрации цинка должны быть выполнены следующие работы: переведение цинка в раствор, маскирование мешающих компонентов, приготовление экстрактов проб и измерение интенсивности их флуоресценции.

6.1. Переведение цинка в раствор

Экспонированный фильтр АФА-ВП помещают в стакан, приливают 4 $см^3$ горячего (70—80 °С) раствора соляной кислоты по п. 5.1.10 и через 5 мин сливают раствор в стаканчик или кварцевую чашку вместимостью 50 $см^3$. Обработку повторяют 3—4 раза. Затем фильтр промывают бидистиллированной водой, которую присоединяют к основному раствору. Содержимое чашки (стакана) упаривают до влажных солей, добавляют 5 $см^3$ бидистиллированной воды и упаривание повторяют. Затем к остатку прибавляют 1 $см^3$ раствора азотной кислоты по п. 5.1.7 и растворяют в 10—15 $см^3$ бидистиллированной воды.

В случае использования фильтров типа АФА-ХА экспонированный фильтр помещают в кварцевую чашку или термостойкий стакан вместимостью 50 $см^3$ и растворяют в 5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты при легком нагревании. Полученный раствор охлаждают и осторожно по каплям добавляют приблизительно 1 $см^3$ пероксида водорода до прекращения бурной реакции. Затем раствор начинают выпаривать на плитке, добавляя по каплям еще 3 $см^3$ пероксида водорода и избегая при этом бурного выделения газа. После упаривания раствор не должен содержать неразложившихся органических веществ, признаком чего является отсутствие белого или слегка желтоватого остатка после упаривания до влажных солей. В противном случае к раствору добавляют 5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и по каплям 1 $см^3$ пероксида водорода и вновь упаривают. Затем к остатку прибавляют 1 $см^3$ раствора азотной кислоты по п. 5.1.7 и растворяют в 10—15 $см^3$ бидистиллированной воды.

При анализе воздуха рабочей зоны или атмосферного воздуха населенных мест в диапазоне концентраций 0,01—0,1 $мг/м^3$ раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, добавляют 1 $см^3$ раствора азотной кислоты по п. 5.1.7 и разбавляют до метки бидис-

стиллированной водой. Отбирают не менее двух порций по 5 $см^3$ полученного раствора в делительные воронки вместимостью 50 $см^3$ и выполняют операции, предусмотренные п.п. 9.2 и 9.3.

При анализе воздуха населенного пункта в диапазоне концентраций 0,001—0,01 $мг/м^3$ весь раствор переносят в делительную воронку вместимостью 50 $см^3$ и выполняют операции, предусмотренные п.п. 9.2 и 9.3.

6.2. Отделение меди

При помощи универсального индикатора контролируют pH раствора, находящегося в делительной воронке, и при необходимости доводят раствором аммиака (п. 5.1.11) до 3—4 (*не выше!*).

К раствору в делительной воронке добавляют 1 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты по п. 5.1.4, 5 $см^3$ буферного раствора с pH 4,6—4,9 по п. 5.1.3 и 5 $см^3$ раствора 8,8'-дихинолилдисульфида в хлороформе по п. 5.1.2. Экстрагируют в течение 2 мин комплексное соединение меди с образовавшимся 8-меркаптохинолином. После разделения слоев экстракт отделяют и отбрасывают.

Примечание. Допускается не проводить экстракцию меди с 8,8'-дихинолилдисульфидом, если ее содержание в анализируемом растворе не превышает 0,5 мкг. В этом случае после добавления буферного раствора сразу приступают к выполнению операций по п. 9.3.

6.3. Маскирование железа, экстракция 8-меркаптохинолината цинка и измерение интенсивности флуоресценции

К раствору в делительной воронке добавляют 1,0 $см^3$ раствора 1,10-фенантролина (п. 5.1.5) и через 5 мин – 1 $см^3$ раствора 8-меркаптохинолината натрия (п. 5.1.6). (**Запрещается** *изменять указанный порядок добавления реактивов!*). Через 2 мин добавляют 5 $см^3$ хлороформа и экстрагируют 8-меркаптохинолинат цинка в течение 2 мин и после разделения слоев органический экстракт фильтруют через фильтр «красная лента» в кювету анализатора «Флюорат-02».

Измеряют интенсивность флуоресценции экстракта в режиме «Измерение». Результаты, относящиеся к разным аликвотным порциям исследуемого раствора, усредняют.

6.4. Анализ холостой пробы

Перед анализом рабочих проб проводят анализ холостой пробы (не менее двух параллельных), для чего используют неэкспонированные фильтры, которые обрабатывают согласно п. п. 6.1—6.3.

7. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию цинка в пробе вычисляют по формуле:

$$X = Q \cdot (M_{изм} - M_{хол}) / V_o, \text{ где} \quad (1)$$

$M_{изм}$ – содержание цинка в растворе анализируемого объекта (показания анализатора), мкг;

$M_{хол}$ – среднее содержание цинка в холостой пробе, мкг;

Q – соотношение объемов мерной колбы, в которую перенесен анализируемый объект, и анализируемой аликвотной порцией (5 $см^3$). Если отбор аликвотной порции не производится, а анализируется вся проба, то $K = 1$;

V_o –объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный 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,

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

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 в процессе пробоотбора измеряют непосредственно объем воздуха (V, $дм^3$), то в вышеприведенной формуле произведение $u\tau$ заменяют на V.

8. Оформление результатов измерений

За окончательный результат измерений (анализа) принимается значение X (мг/$м^3$), полученное в соответствии с процедурой, изложенной в п. 7. Указывается значение погрешности результата (мг/$м^3$):

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

δ – характеристика погрешности измерений (п. 3), %.

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

Процедуру контроля точности измерений проводят не реже одного раза в квартал. Образцами для контроля служат смеси, представляющие собой растворы цинка концентрации 0,2—20 мг/дм^3. Смеси используют только свежеприготовленными.

В стакан вместимостью 50 см^3 или кварцевую чашку помещают 5 см^3 смеси и аэрозольный фильтр АФА-ХА или АФА-ВП. Полученный образец для контроля анализируют в точном соответствии с п. 6. Одновременно с анализом контрольного образца проводят анализ холостой пробы, для чего в стакан вместимостью 50 см^3 или кварцевую чашку помещают 5 см^3 бидистиллированной воды, аэрозольный фильтр АФА-ХА или АФА-ВП и затем обрабатывают в точном соответствии с п. 6.

Массу цинка *(М, мкг)* в образце вычисляют по формуле:

$$M = (M_{изм} - M_{хол}) \cdot Q \qquad (4)$$

Обозначения – см. формулу (1).

9.1. Контроль воспроизводимости измерений

Проводят анализ двух порций смеси по 5 см^3 каждая, максимально варьируя условия проведения анализа, т. е. получают два результата анализа, используя разные наборы мерной посуды, разные партии реактивов и стандартных образцов. В работе должны участвовать два аналитика. Воспроизводимость измерений считают удовлетворительной, если выполняется условие:

$$|Q_1 - Q_2| \le 0{,}01 \cdot Q_{ср} \cdot D, \text{ где} \qquad (5)$$

Q_1 и Q_2 – результаты двух измерений содержания цинка в условиях воспроизводимости, мкг;

$Q_{ср}$ – среднее арифметическое Q_1 и Q_2, мкг;

D – норматив контроля воспроизводимости измерений, %.

Во всем диапазоне измерений $D = 30$ %.

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

9.2. Контроль погрешности измерений

При контроле погрешности измерений используют результаты анализа тех же контрольных образцов, что и при контроле воспроизводимости.

Результаты контроля считают удовлетворительными, если выполняется условие:

$$| Q_{ср} - Q_m | \le 0{,}01 \cdot Q_m \cdot K \text{, где} \qquad (6)$$

Q_m –содержание цинка в 5 см^3 контрольного раствора, мкг;

K – норматив контроля погрешности, %.

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.

Примечание. Данная процедура обеспечивает контроль составляющих погрешности, возникающей при пробоподготовке и измерении массовой концентрации цинка в анализируемом растворе. Контроль правильности отбора проб производится путем поверки и метрологического обслуживания электроаспираторов и ротаметров.

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