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

**Методические указания**
**МУК 4.1.1267—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 меди 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 меди в воздухе рабочей зоны – 10—100 мкг, в атмосферном воздухе населенных мест – 1—100 мкг.

Допустимо присутствие в пробе до 100 мг кальция, магния, хлорида, сульфата, цинка, до 25 мг алюминия, свинца, фосфата, до 10 мг фторида, кобальта, никеля, железа.

### *1.2. Гигиенические нормативы*

Медь относится к веществам 2 класса опасности. Максимальная разовая ПДК меди в воздухе рабочей зоны 1,0 мг/м$^3$ (Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. ГН 2.2.5.686—98). В атмосферном воздухе населенных мест максимальная разовая ПДК для сульфата меди (в пересчете на медь)

– 0,003 мг/м$^3$, среднесуточная ПДК оксида меди (в пересчете на медь) – 0,002 мг/дм$^3$ (Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. ГН 2.1.6.695—98).

## 2. Метод измерения

Метод измерения основан на сорбции меди на аэрозольном фильтре, переведении ее в раствор и проведении в слабощелочной среде реакции образования флуоресцирующего димера люмокупферона, катализируемой ионами меди, с последующей остановкой реакции и измерении интенсивности флуоресценции.

## 3. Характеристика погрешности измерений

Граница допускаемой относительной погрешности для вероятности $P = 0,95$ составляет $\pm 25$ % во всем диапазоне измерений.

## 4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

При выполнении измерений массовой концентрации меди 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 |
| Пипетки градуированные 2-го класса точности, вместимостью 1, 2, 5 и 10 см$^3$ | ГОСТ 29169 |
| Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности, вместимостью 5, 10, 20 см$^3$ | ГОСТ 29227 |
| Колбы мерные 2-100-2, 2-50-2, 2-1 000-2, 2-200-2, 2-500-2 | 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 |
| Государственный стандартный образец состава раствора ионов меди, массовая концентрация 1 мг/см$^3$, погрешность аттестованного значения не более ± 1 % | |
| 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. Реактивы*

| | |
|---|---|
| Вода дистиллированная | ГОСТ 6709 |
| Люмокупферон, ч. д. а. | ТУ 6-09-07-1629—87 |
| Уксусная кислота ос. ч. | ГОСТ 18270 |
| Аммиак водный ос.ч. | ГОСТ 24147 |
| Этилендиамин – N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты динатриевая соль 2 – водная (Трилон Б), ч. д. а. | ГОСТ 10652 |
| Ацетон х. ч. | ГОСТ 2603 |
| Азотная кислота ос. ч. | ГОСТ 11125 |
| Водорода пероксид, х. ч. | ГОСТ 10929 |

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.

### *4.3. Вспомогательные устройства*

| | |
|---|---|
| Водяная баня любого типа | |
| Пробирки стеклянные, вместимостью 10 см$^3$ с пришлифованной пробкой | ГОСТ 25336 |
| Стакан лабораторный термостойкий, вместимостью 100, 500, 1 000 см$^3$ | ГОСТ 25336 |
| Воронки лабораторные | ГОСТ 25336 |
| Бидистиллятор или прибор для перегонки воды (кварцевый или стеклянный) | ТУ 25.11—1592 |
| Чашки кварцевые, вместимостью 50 см$^3$ или стакан лабораторный | ГОСТ 19908 |
| термостойкий, вместимостью 50 см$^3$ | ГОСТ 25336 |
| Электроплитка бытовая | ГОСТ 14919 |
| Фильтры аэрозольные АФА-ХА или АФА-ВП | ТУ 6-16-2334—79 |
| Фильтродержатель | ГОСТ Р 50820 |

Правила подготовки химической посуды приведены в прилож. А.

## 5. Подготовка к выполнению измерений

### *5.1. Приготовление растворов*

Дистиллированная вода перед употреблением должна быть перегнана в бидистилляторе или стеклянном (кварцевом) приборе для перегонки.

*5.1.1. Раствор азотной кислоты с объемной долей 0,7 %*

К 500 см$^3$ бидистиллированной воды приливают при тщательном перемешивании 3,5 см$^3$ азотной кислоты. Срок хранения не ограничен. Раствор хранят в сосуде из полиэтилена или фторопласта.

*5.1.2. Раствор азотной кислоты с объемной долей 0,007 %*

Разбавляют 1 см$^3$ раствора азотной кислоты (п. 5.1.1) до 100 см$^3$ бидистиллированной водой. Срок хранения в посуде из полиэтилена не ограничен.

*5.1.3. Люмокупферон, раствор в ацетоне массовой концентрации 0,6 мг/см$^3$*

Навеску 60,0 мг люмокупферона помещают в мерную колбу вместимостью 100 см$^3$, растворяют в ацетоне и разбавляют ацетоном до метки. Раствор устойчив не более 3 месяцев при хранении в бытовом холодильнике.

*5.1.4. Аммиачно-ацетатный буферный раствор*

К 500—600 см$^3$ бидистиллированной воды прибавляют 2,5 см$^3$ концентрированной уксусной кислоты и 10,5 см$^3$ аммиака водного, тщательно перемешивают и разбавляют до 1 000 см$^3$ бидистиллированной водой. Раствор устойчив в течение 2 месяцев при хранении в полиэтиленовом сосуде.

*5.1.5. Раствор Трилона Б молярной концентрации 0,01 моль/дм$^3$*

В 1 000 см$^3$ воды, подогретой до 60—70 °С, растворяют 3,72 г Трилона Б. Срок хранения не ограничен.

*5.1.6. Раствор меди массовой концентрации 100 мг/дм$^3$*

В мерную колбу вместимостью 50 см$^3$ помещают 5 см$^3$ ГСО состава раствора меди массовой концентрации 1 мг/см$^3$, добавляют 0,5 см$^3$ раствора азотной кислоты по п. 5.1.1 и разбавляют до метки бидистиллированной водой. Срок хранения – 2 месяца.

*5.1.7. Раствор меди массовой концентрации 10 мг/дм$^3$*

В мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ помещают 10 см$^3$ раствора меди по п. 5.1.6, приливают 1 см$^3$ раствора азотной кислоты (п. 5.1.1) и разбавляют до метки бидистиллированной водой. Срок хранения – 1 месяц.

*5.1.8. Растворы меди с массовыми концентрациями 1; 0,1; 0,05; 0,025 и 0,01 мг/дм$^3$*

В мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ помещают 10 см$^3$ раствора меди (п. 5.1.7), приливают 1 см$^3$ раствора азотной кислоты (п. 5.1.1) и разбавляют до метки бидистиллированной водой. Концентрация раствора 1 мг/дм$^3$. Срок хранения раствора – 1 неделя.

В мерные колбы вместимостью 100 см$^3$ помещают 10; 5,0; 2,5 1,0 см$^3$ раствора с концентрацией 1 мг/дм$^3$, приливают 1 см$^3$ раствора азотной кислоты (п. 5.1.1) и разбавляют до метки бидистиллированной водой. Концентрации полученных растворов 0,1; 0,05; 0,025 и 0,01 мг/дм$^3$ соответственно. Все растворы готовят непосредственно перед употреблением.

*5.1.9. Приготовление рабочего раствора люмокупферона*

В мерной колбе вместимостью 50 см$^3$ смешивают 3 см$^3$ раствора люмокупферона (п. 5.1.3), 20 см$^3$ аммиачно-ацетатного буферного

раствора (п. 5.1.4), разбавляют до метки водой и перемешивают. Готовят непосредственно перед употреблением.

### *5.2. Отбор проб воздуха*

Отбор проб воздуха рабочей зоны проводится в соответствии с 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.

Отбор проб атмосферного воздуха населенных мест проводят по ГОСТ 17.2.3.01. Время отбора пробы 20 мин при аспирации через фильтр АФА-ХА или АФА-ВП с объемным расходом 50 $дм^3$/мин. Для измерения среднесуточных концентраций на один и тот же фильтр отбирают 4—6 проб в течение 24 ч. Срок хранения экспонированных фильтров в герметичном пакете не ограничен. Серия анализов проводится на фильтрах одной и той же партии.

Отбор производится только на фильтры одной партии после анализа холостой пробы (п. 5.4).

### *5.3. Переведение меди в раствор*

Экспонированный фильтр АФА-ВП переносят в кварцевую чашку или термостойкий стакан, заливают 5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 5 $см^3$ бидистиллированной воды и нагревают в течение 15 мин, не допуская кипения. Декантируют раствор в другой стакан или кварцевую чашку и промывают фильтр 10 $см^3$ горячей бидистиллированной воды. Промывные воды присоединяют к основному раствору и раствор упаривают досуха. К остатку добавляют 1 $см^3$ азотной кислоты по п. 5.1.1, 3—5 $см^3$ бидистиллированной воды, нагревают до растворения, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и разбавляют до метки бидистиллированной водой.

В случае использования фильтров типа АФА-ХА экспонированный фильтр помещают в кварцевую чашку или термостойкий стакан, добавляют 5 $см^3$ бидистиллированной воды и 5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и растворяют 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 не должно оставаться неразло-

жившихся органических веществ, признаком чего является отсутствие белого или слегка желтоватого остатка после упаривания. В противном случае к раствору добавляют 5 см$^3$ концентрированной азотной кислоты и по каплям 1 см$^3$ пероксида водорода и вновь упаривают досуха.

К остатку добавляют 1 см$^3$ азотной кислоты по п. 5.1.1, 3—5 см$^3$ бидистиллированной воды, нагревают до растворения остатка, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ и разбавляют до метки бидистиллированной водой.

При анализе воздуха рабочей зоны или атмосферного воздуха при ожидаемой концентрации меди свыше 0,01 мг/м$^3$ отбирают 10 см$^3$ полученного раствора в мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ и разбавляют до метки раствором азотной кислоты по п. 5.1.2.

При анализе атмосферного воздуха населенного пункта при ожидаемой разовой концентрации меди менее 0,01 мг/м$^3$ второе разбавление не производят.

### *5.4. Анализ холостой пробы*

Одновременно с анализируемой пробой проводят анализ холостой пробы (не менее 2 параллельных), в качестве которой используют неэкспонированные фильтры из той же партии, что и экспонированные.

## 6. Выполнение измерений

При выполнении измерений должны быть выполнены следующие работы: приготовление рабочих и градуировочных растворов и измерение интенсивности их флуоресценции.

Приготовление растворов для градуировки анализатора производится с каждой новой серией анализируемых растворов.

### *6.1. Приготовление рабочих и градуировочных растворов*

В ряд сухих пробирок вместимостью 10 см$^3$ с пришлифованными пробками помещают по 2 см$^3$ рабочего раствора люмокупферона (п. 5.1.9) и в четыре из них вводят по 2 см$^3$ раствора меди (п. 5.1.8) с концентрациями 0,1; 0,05; 0,025 и 0,01 мг/дм$^3$ (что соответствует 200; 100; 50 и 20 нг меди), в пятую – 2 см$^3$ раствора азотной кислоты по п. 5.1.2, а в остальные – по 2 см$^3$ анализируемых проб и раствор холостой пробы, приготовленные по п. 5.3. Пробирки погружают в

кипящую водяную баню и нагревают в течение 15—20 мин. Затем добавляют по 1 $см^3$ раствора Трилона Б (п. 5.1.5) и охлаждают.

### *6.2. Градуировка анализатора и измерение интенсивности флуоресценции*

Градуировку анализатора осуществляют после приготовления каждой новой серии растворов путем измерения сигналов флуоресценции растворов, приготовленных по п. 6.1.

При градуировке прибора и всех измерениях в канале возбуждения используют светофильтр № 13, а в канале регистрации – светофильтр № 14.

*6.2.1. Для модификаций «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3»*

Настройку режима «Фон» проводят при помощи раствора, не содержащего меди (пробирка № 3). Затем переводят анализатор в режим градуировки по нескольким образцам, задавая значение F5=1 и вводя его в память (клавиша «#»). Нажимают клавишу «Г» и «#» (ввод в память). На цифровой клавиатуре набирают значение массы меди в градуировочном растворе (50 нг) и помещают кювету с этим раствором в кюветное отделение. Нажимают клавишу «#» (ввод в память) и после завершения работы прибора вводят полученное значение градуировочного коэффициента в память анализатора (клавиша «#»). На цифровой клавиатуре набирают значение массы меди в следующем градуировочном растворе (200 нг) и проводят с ним те же операции. Для завершения градуировки еще раз нажимают клавишу «#» (ввод в память).

После завершения градуировки проводят контроль правильности построения градуировочной характеристики. Для этого измеряют массу меди в градуировочных растворах, приготовленных из растворов меди массовой концентрации 0,01 и 0,05 $мг/дм^3$ в режиме «Измерение». Градуировка признается правильной, если расхождение между измеренным и действительным (20 и 100 нг соответственно) значениями массы меди не превышает соответственно 15 и 10 %. В противном случае процесс градуировки необходимо повторить.

Растворы, полученные из анализируемых проб, измеряют в режиме «Измерение» не менее двух раз и вычисляют среднее арифметическое. Если измеренное значение массы меди превышает 200 нг, то анализируемую пробу необходимо разбавить, для чего отбирают необходимый объем раствора пробы, приготовленного по п. 5.3, пе-

реносят в мерную колбу, разбавляют до метки раствором азотной кислоты по п. 5.1.2 и повторяют определение по п.п. 6.1—6.2.

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

Входят в меню «Градуировка», устанавливают C0 = 0, C1 = 50 и C2 = 200. Значение параметра «J0» устанавливают по раствору, не содержащему меди, а «J1» и «J2» – по растворам с концентрациями меди 0,025 и 0,1 мг/дм$^3$ соответственно (масса меди 50 и 200 нг соответственно). При этом значения параметров «C3»—«C6» и «J3»—«J6» должны быть равны нулю.

После завершения градуировки проводят контроль правильности построения градуировочной характеристики. Для этого измеряют массу меди в градуировочных растворах, приготовленных из растворов меди массовой концентрации 0,01 и 0,05 мг/дм$^3$ в режиме «Измерение». Градуировка признается правильной, если расхождение между измеренным и действительным (20 и 100 нг соответственно) значениями массы меди не превышает соответственно 15 и 10 %. В противном случае процесс градуировки необходимо повторить.

Растворы, полученные из анализируемых проб, измеряют в режиме «Измерение» не менее двух раз и вычисляют среднее арифметическое. Если измеренное значение массы меди превышает 200 нг, то анализируемую пробу необходимо разбавить, для чего отбирают необходимый объем раствора пробы, приготовленного по п. 5.3, переносят в мерную колбу, разбавляют до метки раствором азотной кислоты по п. 5.1.2 и повторяют определение по п.п. 6.1—6.2.

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

**Примечание.** Если масса меди в холостой пробе превышает 50 % массы меди в анализируемом объекте, то необходимо выяснить и устранить причину загрязнения (реактивы, аэрозольные фильтры).

## 7. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию меди в пробе (X, мг/м$^3$) вычисляют по формуле:

$$X = 0{,}001 \cdot Q \cdot (M_{изм} - M_0) / V_0, \text{ где} \qquad (1)$$

$M_{изм}$ – измеренное значение массы меди в 2 см$^3$ раствора пробы, нг;

$M_o$ – измеренное значение массы меди в 2 см$^3$ раствора холостой пробы, нг;

$Q$ – коэффициент разбавления пробы, равный соотношению объемов мерной колбы и аликвотной порции раствора пробы, взятого для анализа (2 см$^3$). При разбавлении в несколько ступеней общий коэффициент разбавления пробы равен произведению коэффициентов разбавления на каждой стадии. В соответствии с п. 5.3 для воздуха рабочей зоны $Q$ = 500, для атмосферного воздуха населенных мест $Q$ = 50 или 500 (одно- или двукратное разбавление соответственно);

*0,001* – коэффициент согласования единиц измерения массы;

$V_0$ – 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

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

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

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

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

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

$\tau$ – 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. 10. Указывается значение погрешности результата (мг/м$^3$):

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

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 меди с концентрацией 1—20 мг/дм$^3$. Смеси используют только свежеприготовленными.

В термостойкий стакан помещают аэрозольный фильтр АФА-ХА и вводят такой объем раствора меди, чтобы ее содержание на фильтре соответствовало диапазону измерений (п. 1.1). Образец готовят непосредственно перед употреблением.

Одновременно с анализом контрольного образца проводят анализ холостой пробы, которую готовят согласно п. 5.4, используя фильтры из той же партии, которая применялась для приготовления контрольного образца.

Обработку образца и холостой пробы производят в полном соответствии с п. 8, а измерение содержания меди – с п. 9. Массу меди ($M$, мкг) в образце вычисляют по формуле:

$$M = 0{,}001 \cdot Q \cdot (M_{изм} - M_0) \qquad (4)$$

Обозначения – см. формулу (1)

### *9.1. Контроль воспроизводимости измерений*

Проводят анализ двух контрольных образцов, 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 признают удовлетворительной, если выполняется условие:

$$| M_1 - M_2 | \le 0{,}01 \cdot \overline{M} \cdot D \text{, где} \qquad (5)$$

$M_1$ и $M_2$ – результаты двух измерений массы меди в образце для контроля, мкг;

$\overline{M}$ – среднее арифметическое значений $M_1$ и $M_2$, 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:

$$| \overline{M} - M_m | \le 0{,}01 \cdot M_m \cdot K \text{, где} \qquad (6)$$

$M_m$ – аттестованное значение массы меди в образце для контроля, 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 меди 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:

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

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

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

$\delta_X$, $\delta_{X'}$ – 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