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

Методические указания
МУК 4.1.1266—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 кадмия флуориметрическим методом.

Диапазон измеряемых разовых концентраций кадмия в воздухе рабочей зоны 0,01—2,0 мг/м^3, в атмосферном воздухе населенных мест 0,00025—0,005 мг/м^3.

Диапазон содержания кадмия в пробе – 0,5—10 мкг.

Допустимо присутствие в пробе до 100 мг кальция, магния, алюминия, до 50 мг меди, железа, свинца, марганца, кобальта, никеля, цинка.

1.2. Гигиенические нормативы

Кадмий относится к веществам первого класса опасности.

Максимально разовые предельно допустимые концентрации кадмия и его неорганических соединений в воздухе рабочей зоны составляют 0,05 мг/м^3 (Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. ГН 2.2.5.686—98). Класс опасности – 1.

Для атмосферного воздуха населенных мест среднесуточные ПДК кадмия и его неорганических соединений – 0,0003 мг/м^3 (Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. ГН 2.1.6.695—98). Класс опасности – 1 .

2. Метод измерения

Метод основан на улавливании кадмия из воздуха на аэрозольный фильтр, переведении его в раствор и измерении содержания кадмия флуориметрическим методом, основанном на образовании комплексного соединения с 8-меркаптохинолином в среде аммиачного буфера, экстракции его хлороформом и измерении интенсивности флуоресценции экстракта. Мешающее влияние компонентов пробы (железо, медь, цинк, кобальт и другие тяжелые металлы) устраняют в процессе пробоподготовки.

3. Характеристика погрешности измерений

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

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

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

4.1. Средства измерений и стандартные образцы

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, 2-25-2	ГОСТ 1770
Пипетки мерные с одной отметкой 2-2-10, 2-2-5	ГОСТ 29169

Пипетки градуированные 2-го класса точности, вместимостью 1, 2, 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Государственный стандартный образец состава раствора ионов кадмия, массовая концентрация 1 $мг/см^3$, погрешность аттестованного значения ± 1 %	
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 измерения должны быть поверены в установленные сроки. Допускается использование средств измерений и стандартных образцов с аналогичными или лучшими метрологическими характеристиками.

4.2. Вспомогательное оборудование

Бидистиллятор или прибор для перегонки воды кварцевый или стеклянный	ТУ 25.11-1592—81
Колбы плоскодонные, вместимостью 500 $см^3$	ГОСТ 25336
Стаканы химические термостойкие, вместимостью 50 или 100 $см^3$ или чашки кварцевые вместимостью 50 $см^3$	ГОСТ 25336 ГОСТ 19908
Воронки химические	ГОСТ 25336
Воронки делительные, вместимостью 50 $см^3$	ГОСТ 25336
Фильтры обеззоленные «красная лента»	ТУ 6-09-1678—86
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.

4.3 Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
Натрия 8-меркаптохинолинат 2-водный, ч. д. а.	ТУ 6-09-4933—68
Натрия гидроокись, х. ч.	ГОСТ 4328
Лимонная кислота, ос. ч.	ТУ 6-09-584—75
Гидроксиламин гидрохлорид, х. ч.	ТУ 6-09-07-1684—89
Дитизон, ч. д. а.	ГОСТ 10165
Хлороформ, ч. д. а.	ТУ 6-09-4263—76
Аммиак водный, ос. ч.	ГОСТ 24147
Уксусная кислота ос. ч.	ГОСТ 18270
Кислота соляная ос. ч.	ГОСТ 14261
Кислота азотная, ос. ч.	ГОСТ 11125
Водорода пероксид, х. ч.	ГОСТ 10929
Кислота соляная, 0,1 н. (стандарт-титр)	ТУ 6-09-2540—87

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.

4.4. Приготовление растворов

4.4.1. Получение бидистиллированной воды

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

4.4.2. Дитизон, раствор в хлороформе

Навеску 10 мг реактива растворяют в 300 $см^3$ хлороформа. Срок хранения раствора – 3 месяца в холодильнике.

При необходимости реактив перед использованием подвергают очистке согласно п. 10.

4.4.3. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH 9,5

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 $см^3$ бидистиллиро-

ванной водой. Раствор устойчив в течение 2 месяцев при хранении в полиэтиленовом сосуде.

4.4.4. Раствор лимонной кислоты, массовая доля 20 %

В 80 $см^3$ бидистиллированной воды растворяют 20 г реактива. Срок хранения раствора – 1 месяц. Признаком его непригодности является появление осадка или мути.

4.4.5. Раствор гидроксиламина солянокислого, массовая доля 1 %

Растворяют 1 г реактива в 99 $см^3$ воды. Срок хранения раствора – 2 недели.

4.4.6. Раствор 8-меркаптохинолината натрия, массовая концентрация 1 г/$дм^3$

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. *Раствор фильтровать запрещается!*

4.4.7. Раствор азотной кислоты, объемная доля 0,7 %

Разбавляют 7 $см^3$ концентрированной азотной кислоты до 1 000 $см^3$ бидистиллированной водой. Срок хранения не ограничен.

4.4.8. Раствор гидроксида натрия, массовая доля 30 %

Растворяют 30 г реактива в 70 $см^3$ бидистиллированной воды, хранят в полиэтиленовой таре. Срок хранения – 2 месяца.

4.4.9. Раствор соляной кислоты, молярная концентрация 0.01 моль/$дм^3$

Готовят десятикратным разбавлением 0,1 моль/$дм^3$ раствора, приготовленного из стандарт-титра по прилагаемой к нему инструкции.

Срок хранения не ограничен.

4.4.10. Раствор соляной кислоты, объемная доля 20 %

К 800 $см^3$ бидистиллированной воды при перемешивании приливают 200 $см^3$ концентрированной соляной кислоты. Срок хранения не ограничен.

4.4.11. Раствор кадмия, массовая концентрация 100 мг/$дм^3$

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают 5 $см^3$ ГСО состава раствора ионов кадмия, приливают 0,5 $см^3$ раствора азотной

кислоты по п. 4.4.7 и разбавляют до метки бидистиллированной водой. Срок хранения – 3 месяца.

4.4.12. Раствор кадмия, массовая концентрация 1 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 раствора кадмия массовой концентрации 100 мг/дм^3 по п. 4.4.11, добавляют 1 см^3 раствора азотной кислоты по п. 4.4.7 и разбавляют до метки бидистиллированной водой.

Раствор используют свежеприготовленным.

5. Подготовка к выполнению измерений

5.1. Отбор проб воздуха

Отбор проб воздуха рабочей зоны проводится в соответствии с ГОСТ 12.1.005. В течение 15 мин последовательно отбирают три 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. Воздух с объемным расходом 100 дм^3/мин аспирируют в течение 20 мин через фильтр АФА-ХА или АФА-ВП. Для определения 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 отобранных проб в герметичной упаковке не ограничен.

Отбор производится только на фильтры одной партии после анализа холостой пробы (п. 6.3).

5.2. Приготовление растворов для градуировки прибора

В делительную воронку вместимостью 50 см^3 помещают 5 см^3 бидистиллированной воды, приливают 3 см^3 аммиачного буферного раствора по п. 4.4.3 и 1 см^3 раствора 8-меркаптохинолината натрия по п. 4.4.6. Через 2 мин приливают 5 см^3 хлороформа и, интенсивно встряхивая, экстрагируют 8-меркаптохинолинат кадмия в течение 2 мин. После разделения слоев нижний слой фильтруют через фильтр «красная лента» в кювету анализатора жидкости «Флюорат-02» (раствор № 1). Аналогичным образом готовят раствор № 2, используя вместо бидистиллированной воды 5 см^3 раствора кадмия с концентрацией 1 мг/дм^3 по п. 4.4.12.

5.3. Способы установления и контроля правильности градуировочной характеристики

Градуировку прибора осуществляют путем измерения сигналов флуоресценции растворов, приготовленных по п. 5.2. При градуировке прибора и всех измерениях в канале возбуждения используют светофильтр № 7, а в канале регистрации – светофильтр № 8.

5.3.1. Модификации «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.

5.3.2. Модификаций «Флюорат-02-2М» и «Флюорат-02-3М»

Входят в меню «Градуировка», устанавливают C0 = 0 и C1 = 5,000. Значение параметра «J0» устанавливают по раствору № 1, а «J1» – по раствору № 2. При этом значения параметров «C2»—«C6» и «J2»—«J6» должны быть равны нулю.

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

Процедура контроля правильности градуировочной характеристики состоит в измерении содержания кадмия 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. 5.2. Градуировка признается правильной, если расхождение между измеренным и действительным (см. табл.) значениями содержания кадмия не превышает 12 % во всем диапазоне измерений. В противном случае процесс градуировки необходимо повторить.

5.4. 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 про-

водят, а ограничиваются контролем правильности (п. 5.3) после каждой градуировки.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в месяц, а также при смене партии реактивов, используемых при проведении анализа.

Таблица

Смеси для контроля градуировочной характеристики

№ смеси	Компоненты	Объем, $см^3$	Концентрация кадмия, $мг/дм^3$	Масса кадмия в 5 $см^3$ смеси, мкг
1	Раствор кадмия по п. 4.4.11 Азотная кислота по п. 4.4.7 Бидистиллированная вода	2,0 1 до 100	2,0	10,0
2	Раствор кадмия по п. 4.4.11 Азотная кислота по п. 4.4.7 Бидистиллированная вода	1,0 1 до 100	1,0	5,0
3	Смесь № 2 Азотная кислота по п. 4.4.7 Бидистиллированная вода	50 1 до 100	0,5	2,5
4	Смесь № 2 Азотная кислота по п. 4.4.7 Бидистиллированная вода	20 1 до 100	0,2	1,0
5	Смесь № 2 Азотная кислота по п. 4.4.7 Бидистиллированная вода	10 1 до 100	0,1	0,5

Процедура контроля стабильности градуировочной характеристики состоит в измерении содержания кадмия в одной или нескольких смесях (см. табл.) с использованием градуировочной характеристики, заложенной в память анализатора.

Приготовление образца для измерения производится в соответствии с методикой, описанной в п. 5.2. Градуировка признается стабильной, если расхождение между измеренным и действительным (см. табл.) значениями содержания кадмия не превышает 15 % во всем диапазоне измерений. В противном случае проводят заново градуировку анализатора согласно п. 5.2—5.3.

6. Выполнение измерений

При выполнении измерений массовой концентрации кадмия должны быть выполнены следующие работы: переведение кадмия в растворимое состояние, отделение его от мешающих компонентов пробы, приготовление экстрактов 8-меркаптохинолината кадмия и измерение интенсивности их флуоресценции.

6.1. Переведение кадмия в раствор

6.1.1. Фильтры АФА-ВП

Фильтр помещают в стакан, приливают 4 $см^3$ горячего (70—80 °С) раствора соляной кислоты по п. 4.4.10 и через 5 мин сливают раствор в стаканчик вместимостью 50 $см^3$ или чашку для выпаривания. Обработку повторяют 3—4 раза. Затем фильтр промывают бидистиллированной водой, смыв 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. 4.4.7, растворяют в 10 $см^3$ бидистиллированной воды и количественно переносят в делительную воронку.

6.1.2. Фильтры 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 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. 4.4.7, растворяют в 10 $см^3$ бидистиллированной воды и количественно переносят в делительную воронку.

Примечание. При анализе воздуха рабочей зоны в диапазоне концентраций кадмия 0,2—2,0 $мг/м^3$ раствор переносят в мерную колбу вместимо-

стью 100 $см^3$, прибавляют 1 $см^3$ раствора азотной кислоты по п. 4.4.7, разбавляют до метки бидистиллированной водой, перемешивают и отбирают 10 $см^3$ полученного раствора в делительную воронку.

6.2. Выделение кадмия в виде дитизоната, приготовление рабочих растворов и проведение измерений

В делительную воронку с пробой вносят 2 $см^3$ раствора гидроксиламина (п. 4.4.5), 0,5 $см^3$ раствора лимонной кислоты (п. 4.4.4) и 10 $см^3$ раствора гидроксида натрия (п. 4.4.8), после чего проводят экстракцию 5 $см^3$ раствора дитизона (п. 4.4.2) в течение 2 мин и дают смеси расслоиться. Нижний органический слой сливают в делительную воронку вместимостью 50 $см^3$ и дважды промывают его, встряхивая с 20 $см^3$ бидистиллированной воды и отбрасывая водную фазу.

Органическую фазу сливают в делительную воронку вместимостью 50 $см^3$, добавляют к ней 10 $см^3$ 0,01 моль/$дм^3$ раствора соляной кислоты (п. 4.4.9) и тщательно встряхивают воронку в течение 1 мин. Нижний органический слой отбрасывают, а к верхнему прибавляют 3 $см^3$ аммиачного буферного раствора (п. 4.4.3), 1 $см^3$ раствора 8-меркаптохинолината натрия (п. 4.4.6) и через 2 мин – 5 $см^3$ хлороформа. В течение 2 мин экстрагируют 8-меркаптохинолинат кадмия.

Нижний органический слой экстракта фильтруют через фильтр «красная лента» в кювету анализатора жидкости «Флюорат-02». Измеряют интенсивность флуоресценции экстракта в режиме «Измерение».

6.3. Анализ холостой пробы

Перед анализом рабочих проб проводят анализ холостой пробы, для чего используют неэкспонированные фильтры (не менее двух фильтров), которые обрабатывают согласно п. 6.1—6.2.

Фильтры признаются пригодными для отбора проб, если содержание кадмия в экстракте холостой пробе не превышает 10 % нижней границы диапазона построения градуировочной зависимости, т. е. 0,05 мкг.

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

7. Обработка результатов измерений

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

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

$M_{изм}$ – содержание кадмия в экстракте пробы, мкг;

$M_{хол}$ – содержание кадмия в холостой пробе (среднее арифметическое результатов измерений для двух фильтров), мкг;

$Q_{разб}$ – коэффициент разбавления раствора пробы в соответствии с примечанием к п. 6.1 ($Q_{разб} = 10$). Если раствор пробы не разбавляют, то $Q_{разб} = 1$;

V_o – объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к нормальным (исследование атмосферного воздуха; давление 101,3 кПа, температура 0°С) или стандартным условиям (исследование воздуха рабочей зоны; давление 101,3 кПа, температура 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 при пробоотборе непосредственно фиксируют 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):

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

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

Периодичность контроля зависит от числа выполняемых измерений и определяется планами контроля. Образцами для контроля служат смеси, представляющие собой растворы кадмия с концентрацией 0,1—2,0 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 из той же партии и затем обрабатывают в точном соответствии с п. 6.

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

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

Обозначения – см. формулу (1).

9.1. Контроль воспроизводимости измерений

Проводят анализ двух образцов для контроля, 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:

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

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

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

D – норматив контроля воспроизводимости измерений, %.

Во всем диапазоне измерений $D = 30$ %.

При превышении норматива контроля воспроизводимости процедуру контроля 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:

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

Q_m – содержание кадмия 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 кадмия в анализируемом растворе. Контроль правильности отбора проб производится путем поверки и метрологического обслуживания электроаспираторов, секундомеров и ротаметров.

10. Очистка раствора дитизона

Раствор дитизона, приготовленный по п. 4.4.2, должен быть окрашен в чисто зеленый цвет. Если он имеет розоватый оттенок или тем более окрашен в розовый цвет, необходима его очистка.

При необходимости очистки дитизона его навеску 10 мг растворяют в 20 $см^3$ хлороформа, приготовленный раствор переносят в делительную воронку вместимостью 500 $см^3$, приливают 200 $см^3$ раствора аммиака с объемной долей 2 % (готовят из расчета 20 $см^3$ концентрированного раствора на 1 000 $см^3$ бидистиллированной воды) и энергично встряхивают в течение 1 мин. При этом дитизон переходит в водную фазу. Органический слой отбрасывают. К водному слою приливают еще 5 $см^3$ хлороформа, энергично встряхивают делительную воронку и после разделения слоев нижний слой отбрасывают. Обработку водной фазы хлороформом повторяют до тех пор, пока не прекратится окрашивание слоя хлороформа в красный цвет.

К водному слою приливают 50 $см^3$ чистого хлороформа и добавляют раствор соляной кислоты с объемной долей 50 % до достижения pH водного слоя 4—5 (контроль по универсальному индикатору) и тотчас экстрагируют дитизон в течение 2—3 мин. Органический слой промывают 2—3 раза бидистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, переносят в чистый сосуд, избегая попадания в него капель воды, и разбавляют хлороформом до 300 $см^3$.

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