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 анионных поверхностно-активных веществ флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования

Методические указания
МУК 4.1.1264—03

1. Введение

1.1. Назначение и область применения

Настоящие методические указания устанавливают методику выполнения измерения массовой концентрации анионных поверхностно-активных веществ (далее – *АПАВ*) в пробах воды поверхностных и подземных источников водопользования, а также питьевой воды флуориметрическим методом.

Диапазон измеряемых концентраций 0,025—2,0 мг/дм^3 без разбавления проб и экстрактов. Если массовая концентрация АПАВ в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация АПАВ в растворе соответствовала регламентированному диапазону, но не более чем в 100 раз.

1.2. Физико-химические и токсикологические свойства АПАВ

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – вещества, способные накапливаться на поверхности соприкосновения двух фаз, понижая их поверхностное натяжение. Это органические соединения, молекулы которых состоят из двух частей: полярной (гидрофильной) и неполярной (гидрофобной).

В зависимости от типа диссоциации различают анионнные, катионные, неионогенные и амфолитные ПАВ.

Анионные ПАВ (АПАВ): производные карбоновых и ациламинокарбоновых кислот (карбоксилаты), например, смачиватели СВ-133, СВ-1226, пластификатор ПЛ-1299 и др.; соли алкилсерных кислот (алкилсульфаты), например, алкилсульфат натрия и аммония, додецилсульфат натрия и др.; соли алкан- и алкилароматических сульфокислот (сульфонаты), например, волгонат, сульфонат натрия, сульфонолы НП-1, НП-3 и др.; соли алкилфосфорных кислот и алканфосфорных кислот, например, оксифосы КД-6 и Б, эстефаты К-3 и 383 и др.

Физические свойства: натриевые соли алкилсерных кислот, алкан- и алкилароматических сульфокислот представляют собой порошки или жидкости от желтого до светло-коричневого цвета, без запаха или со слабым запахом керосина, хорошо растворимые в воде.

Токсическое действие АПАВ определяется главным образом неполярной частью молекулы, при этом оно более выражено при наличии в последней ароматического кольца. В первую очередь оно зависит от способности ПАВ нарушать проницаемость биологических мембран. Особенно легко повреждаются мембраны эритроцитов, миелиновых оболочек нервов и эпителия кишечника. В связи с этим ПАВ обладают политропным действием, вызывают сдвиги в ЦНС, системе крови, желудочно-кишечном тракте, выделительной системе – поражают печень и почки.

Способность ПАВ нарушать проницаемость кишечных мембран способствует усилению всасывания пищи, но также и некоторых токсических веществ, например ДДТ, ФОС. Те же свойства ПАВ могут способствовать выведению токсических веществ из организма.

Существуют данные о возможности канцерогенного действия некоторых ПАВ, например 40 %-ного сульфанола.

Многие ПАВ оказывают аллергенное действие при любом пути поступления в организм: через кожу, верхние дыхательные пути или желудочно-кишечный тракт. На кожу оказывают местное раздражающее действие, обезжиривая ее. ПАВ всех классов хорошо проникают через кожу, вызывая в равной степени токсический и аллергенный эффект (Вредные вещества в промышленности: Органические вещества. Новые данные с 1974 по 1984 гг.: Справочник /Под общ. ред. Э. Н. Левиной и И. Д. Гаданской. Л.: Химия, 1985. 464 с.).

Натриевые соли алкилбензолсульфоновых, алкилсерных и сульфокарбоновых кислот относятся к 4-му классу опасности, натрий n-алкилбензолсульфонат (фракции С11-С14) имеет 3-й класс опасности.

Предельно допустимые концентрации в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования для большинства АПАВ 0,5 мг/дм^3 (Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. ГН 2.1.5.689—98).

Предельно допустимые концентрации АПАВ в питьевой воде 0,5 мг/дм^3 (Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. СанПиН 2.1.4.1074—01).

При санитарно-химическом контроле за содержанием АПАВ, если в водоем поступает одно известное вещество, то расчет ведут на него и учитывают величину соответствующего норматива. Если в водоем сбрасывается несколько АПАВ или состав их неизвестен, расчет ведут по додецилсульфату натрия – веществу, имеющему наименьший норматив 0,1 мг/дм^3.

2. Характеристики погрешности измерений

Характеристика погрешности измерений (граница допускаемой относительной погрешности измерений для доверительной вероятности $P = 0,95$) приведена в табл.1.

Таблица 1

Характеристика погрешности измерений для доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон концентраций, мг/дм^3	Характеристика погрешности измерений, $\pm \delta$, %
от 0,025 до 0,1 включительно	50
свыше 0,1 до 1,0 включительно	30
свыше 1,0 до 2,0 включительно	20

При разбавлении проб дистиллированной водой характеристика погрешности измерения равна характеристике погрешности измерения массовой концентрации АПАВ в разбавленной пробе при условии, что погрешность разбавления пробы не превышает 3 %.

3. Метод измерения

Метод основан на экстракции хлороформом ионных пар анионных поверхностно-активных веществ с красителем акридиновым желтым и измерении интенсивности флуоресценции полученного экстракта.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

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

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
Пипетки с одной отметкой 2-2-5, 2-2-10	ГОСТ 29169
Пипетки градуированные 2-го класса точности, вместимостью 1, 2, 5 $см^3$	ГОСТ 29227
Колбы мерные 2-100-2, 2-500-2, 2-1 000-2, 2-50-2	ГОСТ 1770
Государственный стандартный образец состава додецилсульфата натрия: массовая доля 100 %, предел допускаемой абсолютной погрешности ± 2 %.	

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

4.2. Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
Хлороформ, х. ч., ч. д. а.*	ТУ 6-09-4263—76
Акридиновый желтый, ч. или имп.	ТУ 6-09-2729—65

* Допускается использование хлороформа квалификации «фармакопейный».

Додецилсульфат натрия, ч. д. а.	ТУ 6-09-64—75
Соляная кислота, х. ч.	ГОСТ 3118
Натрия гидроксид, х. ч.	ГОСТ 4328

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

4.3. Вспомогательные устройства и материалы

Делительные воронки, вместимостью 50 $см^3$	ГОСТ 25336
Воронки лабораторные	ГОСТ 25336
Стакан химический термостойкий, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 25336
Колбы плоскодонные, вместимостью 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 25336
Бумага индикаторная универсальная	ТУ 6-09-1181—76
Фильтры обеззоленные «красная лента»	ТУ 6-09-1678—86

5. Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: отбор и при необходимости подготовка проб, а также приготовление градуировочных растворов и растворов для проведения анализа, градуировка анализатора.

5.1. Отбор проб

Общие требования к отбору проб по ГОСТ Р 51592. Отбор проб питьевой воды по ГОСТ Р 51593, из источников водоснабжения по ГОСТ 17.1.5.05. Для отбора и транспортирования проб используют только стеклянные бутыли с навинчивающейся или пришлифованной пробкой. Перед отбором проб посуду подготавливают и проверяют на чистоту в соответствии с п. 10.

Анализ необходимо произвести в течение суток с момента отбора. До проведения анализа пробы желательно хранить в холодильнике при 4—6 °С. Объем отбираемой пробы воды составляет не менее 50 $см^3$.

5.2. Приготовление растворов

5.2.1. Раствор гидроксида натрия, массовая доля 5 %

В 95 $см^3$ дистиллированной воды растворяют 5 г гидроксида натрия. Срок хранения раствора в сосуде из полиэтилена – 2 месяца.

5.2.2. Раствор соляной кислоты, молярная концентрация 0,1 моль/дм³

В плоскодонную колбу помещают 500—600 см³ дистиллированной воды и приливают при перемешивании 8,4 см³ концентрированной соляной кислоты. После этого дистиллированной водой доводят содержимое колбы до 1 000 см³. Срок хранения раствора не ограничен.

5.2.3. Раствор красителя, массовая концентрация 100 мг/дм³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10,0 мг акридинового желтого, добавляют 50—60 см³ теплой (40...50 °С) дистиллированной воды и оставляют на несколько часов в темном месте до полного растворения красителя, периодически перемешивая. Затем доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор пригоден для использования в течение 1 месяца при хранении в стеклянной посуде в темном месте.

5.2.4. Раствор АПАВ, массовая концентрация 100 мг/дм³

Раствор массовой концентрации АПАВ 100 мг/дм³ готовят из государственного стандартного образца состава АПАВ путем растворения содержимого ампулы (0,1 г) в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 000 см³. Раствор пригоден для использования в течение 1 месяца при хранении в лабораторных условиях.

Примечание. При отсутствии ГСО состава АПАВ допускается приготовление исходного раствора с концентрацией 100 мг/дм³ по следующей методике. В мерную колбу вместимостью 500 см³ помещают точную навеску 50,0 мг додецилсульфата натрия, растворяют в дистиллированной воде и доводят раствор до метки дистиллированной водой.

5.2.5. Раствор АПАВ, массовая концентрация 10,0 мг/дм³

В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают 5 см³ раствора АПАВ с концентрацией 100 мг/дм³ (п. 5.2.4) и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор устойчив в течение 1 недели.

5.2.6. Раствор АПАВ, массовая концентрация 1,0 мг/дм³

В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают 5 см³ раствора АПАВ с концентрацией 10,0 мг/дм³ (п. 5.2.5) и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор используют свежеприготовленным.

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

При градуировке прибора и всех измерениях в канале возбуждения используют светофильтр № 15, а в канале регистрации – светофильтр № 14.

5.3.1. Приготовление экстракта фонового раствора

Для приготовления экстракта фонового раствора в подготовленную делительную воронку (п. 10) помещают 9 $см^3$ дистиллированной воды, приливают 1 $см^3$ раствора красителя по п. 5.2.3, 1 $см^3$ раствора соляной кислоты по п. 5.2.2, 5 $см^3$ хлороформа и проводят экстракцию, интенсивно встряхивая воронку в течение 1 мин. После разделения фаз 0,5—1 $см^3$ органического (нижнего) слоя используют для промывки крана и носика делительной воронки, а следующие 2,5—3 $см^3$ помещают в кювету.

5.3.2. Измерение фонового раствора

При использовании анализатора модификаций «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3» кювету с экстрактом помещают в кюветное отделение и нажимают клавишу «Ф». Значение фонового сигнала, появляющееся на индикаторе прибора, записывают в журнал.

При использовании анализатора модификаций «Флюорат-02-2М» и «Флюорат-02-3М» входят в меню «Выбор метода» и выбирают метод «Люминесценция», затем входят в меню «Градуировка», устанавливают значения параметров «С0»—«С6» и «J0»—«J6» равными нулю. Затем перемещают курсор на ячейку со значением параметра J0, в кюветное отделение помещают кювету с экстрактом и нажимают клавишу «Ent». При этом измеряется интенсивность флуоресценции фонового раствора и автоматически заносится в память прибора.

5.3.3. Приготовление экстракта градуировочного раствора

В делительную воронку вместимостью 50 $см^3$ помещают 5 $см^3$ раствора додецилсульфата натрия с концентрацией 1,0 мг/$дм^3$, 4 $см^3$ дистиллированной воды, приливают 1 $см^3$ раствора красителя, 1 $см^3$ раствора соляной кислоты, 5 $см^3$ хлороформа и проводят экстракцию, интенсивно встряхивая воронку в течение 1 мин. После разделения фаз 0,5—1 $см^3$ нижнего слоя используют для промывки крана и носика делительной воронки, а 2,5—3 $см^3$ помещают в кювету.

5.3.4. Градуировка анализатора

При использовании анализатора модификаций «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3» вводят в память анализатора значение «С» = 1,000, кювету с экстрактом помещают в кюветное отделение, после чего нажимают клавишу «Г». Значение градуировочного множителя, появляющееся на индикаторе прибора, записывают в журнал.

При использовании анализатора модификаций «Флюорат-02-2М» и «Флюорат-02-3М» устанавливают значение параметра «С1» = 1,000, нажатием клавиши «Ent» вводят его в память прибора, переводят курсор на ячейку со значением параметра «J1», кювету с экстрактом помещают в кюветное отделение и нажимают клавишу «Ent». При этом измеряется интенсивность флуоресценции градуировочного раствора и автоматически заносится в память прибора.

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

5.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики состоит в проведении измерений концентрации АПАВ в одном или нескольких образцах для контроля в режиме «Измерение». Образцами для контроля являются аттестованные смеси с концентрациями АПАВ 0,025—2,0 мг/дм^3 (см. табл. 2). Приготовление экстракта проводится в соответствии с п. 5.3.3, исходя из 5 см^3 смеси. Градуировка признается стабильной, если измеренные значения концентрации АПАВ в смесях отличаются от заданных не более чем на 10 % в диапазоне 2,0—0,5 мг/дм^3, на 20 % при концентрациях 0,5—0,1 мг/дм^3 и на 35 % при более низких концентрациях.

Контроль стабильности градуировочной характеристики (модификации «Флюорат-02-2М» и «Флюорат-02-3М») проводят не реже одного раза в неделю, а также при замене партии хлороформа и приготовлении свежего раствора красителя. При получении неудовлетворительных результатов градуировка прибора проводится заново. Для приборов модификаций «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3», не имеющих энергонезависимой памяти, контроль стабильности градуировочной характеристики проводят после каждой новой градуировки прибора.

При измерении концентраций выше 1 мг/дм^3 основное внимание необходимо уделять контролю полноты экстракции (п. 11).

При измерении концентраций ниже 0,2 мг/дм^3 основная ошибка, как правило, определяется завышенной интенсивностью флуоресценции фонового раствора из-за недостаточной чистоты делительной воронки.

Таблица 2

Смеси для контроля стабильности градуировки анализатора

№ смеси	Компоненты	Объем, $см^3$	Концентрация АПАВ, $мг/дм^3$	Относительная погрешность ($P = 0,95$), %
1	Раствор АПАВ по п. 5.2.4 Вода дистиллированная	5 до 50	100 10	1,6
2	Смесь № 1 Вода дистиллированная	20 до 100	2,0	1,8
3	Смесь № 1 Вода дистиллированная	10 до 100	1,0	1,8
4	Смесь № 1 Вода дистиллированная	5 до 100	0,50	2,1
5	Смесь № 3 Вода дистиллированная	20 до 100	0,20	2,1
6	Смесь № 3 Вода дистиллированная	10 до 100	0,10	2,1
7	Смесь № 3 Вода дистиллированная	5 до 100	0,05	2,1
8	Смесь № 6 Вода дистиллированная	25 до 100	0,025	2,4

Второй часто встречающейся причиной занижения результатов измерения низких концентраций АПАВ являются остатки хлороформа в кране и носике делительной воронки от предыдущей экстракции, что приводит при малых концентрациях к заметному градиенту концентрации АПАВ в органическом слое. Для устранения этих эффектов после отстаивания и разделения слоев содержимое воронки интенсивно перемешивается круговыми движениями делительной воронки. Затем 0,5—1 $см^3$ органического (нижнего) слоя используют для промывки крана и носика делительной воронки, а следующие 2,5—3 $см^3$ помещают в кювету.

Из-за разницы температуры хлороформа в делительной воронке и в кюветном отделении прибора в течение примерно одной минуты показания прибора нестабильны (обычно уменьшаются), хотя эти изменения и находятся в пределах допустимой погрешности. Если такие изменения продолжаются по истечении указанного времени, хлороформ подлежит очистке (п. 12).

6. Выполнение измерений

Пробу воды объемом 5 $см^3$ помещают в делительную воронку вместимостью 50 $см^3$, добавляют 4 $см^3$ дистиллированной воды и контролируют pH при помощи универсального индикатора.

Если pH водной фазы выходит за пределы диапазона 3—8 то, добавляя раствор гидроксида натрия (п. 5.2.1) или соляной кислоты (п. 5.2.2), добиваются указанного значения pH. Затем в делительную воронку с пробой добавляют 1 $см^3$ раствора соляной кислоты молярной концентрации 0,1 моль/$дм^3$ (п. 5.2.2), 1 $см^3$ раствора красителя (п. 5.2.3), 5 $см^3$ хлороформа и проводят экстракцию в течение 1 мин путем интенсивного встряхивания делительной воронки. После разделения фаз 0,5—1 $см^3$ нижнего слоя используют для промывки крана и носика делительной воронки, а 2,5—3 $см^3$ помещают в кювету и измеряют концентрацию АПАВ в режиме «Измерение».

Допускается увеличение объема пробы до 20 $см^3$ при анализе проб с ожидаемой концентрацией АПАВ менее 0,1 мг/$дм^3$. В этом случае пробу помещают в делительную воронку вместимостью 50 $см^3$, устанавливают значение pH 3—8, добавляют 2 $см^3$ раствора соляной кислоты по п. 5.2.2, после чего проводят анализ как описано выше, начиная с добавления 1 $см^3$ раствора красителя.

Если измеренная концентрация АПАВ превышает 2 мг/$дм^3$, то пробу воды необходимо разбавить дистиллированной водой таким образом, чтобы измеренная концентрация АПАВ в экстракте после разбавления составляла от 0,1 до 2,0 мг/$дм^3$. При разбавлении используются только пипетки и мерные колбы. В том случае, если проба содержит видимый осадок или взвесь, перед отбором аликвотной порции ее перемешивают не менее 3 мин. Разбавленную пробу обрабатывают в точном соответствии с настоящим разделом.

Примечания.

1. Если проба содержит видимый осадок или взвесь, перед отбором аликвотной порции ее интенсивно перемешивают не менее 3 мин. В делительную воронку аликвотную порцию пробы помещают не фильтруя.
2. *Попадание капель водного слоя в кювету с экстрактом недопустимо*!
3. Фильтровать экстракты через бумажные фильтры или слой осушителя не рекомендуется.

7. Обработка результатов измерений

Концентрацию АПАВ в пробе (X, мг/$дм^3$) вычисляют по формуле:

$$X = C_{изм} \cdot Q_1 \cdot Q_2, \text{ где} \quad (1)$$

$C_{изм}$ – концентрация АПАВ, измеренная анализатором по п. 6, мг/дм^3;

Q_1 – коэффициент разбавления пробы, равный соотношению объемов мерной колбы и пипетки, использованных при разбавлении по п. 6. Если пробу не разбавляют, то $Q_1 = 1$;

Q_2 – степень концентрирования пробы при экстракции. Если объем пробы 5 см^3, то $Q_2 = 1$; при объеме пробы 20 см^3 $Q_2 = 0{,}25$.

8. Оформление результатов измерений

За результат анализа ($\overline{X}$) принимают среднее арифметическое результатов параллельных определений X_1 и X_2 ($\overline{X} = (X_1 + X_2)/2$), расхождение между которыми не превосходит значений норматива оперативного контроля сходимости d:

$$| X_1 - X_2 | \le 0{,}01 \cdot \overline{X} \cdot d, \quad (2)$$

Результат количественного анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

- результат анализа $\overline{X}$ (мг/дм^3), характеристика погрешности δ (%), $P = 0{,}95$ (табл. 1);
- или $\overline{X} \pm \Delta$, мг/дм^3, $P = 0{,}95$, где

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \overline{X}}{100} \quad (3)$$

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

Контроль точности измерений (воспроизводимости и погрешности) проводят в соответствии с алгоритмом, изложенным в прилож. Б. Нормативы контроля также приведены в прилож. Б.

10. Подготовка химической посуды для выполнения измерений

При выполнении измерений массовой концентрации АПАВ необходимо тщательно соблюдать чистоту химической посуды, руководствуясь следующими правилами.

10.1. Первоначально отмывка посуды, используемой для приготовления вспомогательных и градуировочных растворов и экстрактов, для отбора и транспортировки проб, производится горячим этанолом, а затем посуда многократно ополаскивается водопроводной водой.

10.2. При первоначальной отмывке особое внимание следует уделять очистке шлифованных поверхностей крана и пробки делительных воронок. Операцию ополаскивания делительной воронки этанолом полезно проводить ежедневно перед началом работы и после ее окончания.

10.3. При отсутствии этилового спирта отмывка новой делительной воронки проводится интенсивным встряхиванием в течение 2—3 мин водного раствора красителя (в делительную воронку заливают 15—25 $см^3$ воды и 2—3 $см^3$ раствора красителя). После этого воронку ополаскивают несколько раз водопроводной водой, затем 2—4 $см^3$ концентрированной азотной кислоты. Особенно тщательно необходимо промыть шлифованные поверхности крана и пробки.

10.4. После промывания воронки этанолом или азотной кислотой ополаскивают всю поверхность несколько раз водопроводной водой, а затем несколько раз большим количеством дистиллированной воды. (**Внимание**! *Необходимо избегать контакта концентрированной азотной кислоты и этанола, поэтому комбинировать промывание воронки этанолом и азотной кислотой не рекомендуется!*)

10.5. *Категорически запрещается* использовать для мытья посуды соду, щелочи, все виды синтетических моющих средств, хромовую смесь.

10.6. Для каждого раствора необходимо использовать свою пипетку. Раствор из колбы наливают в стаканчик, а из него набирают в пипетку. **Запрещается** *погружать пипетку во весь объем раствора во избежание загрязнения.*

10.7. Рекомендуется иметь отдельный набор посуды, который используется только для определения АПАВ. В этом случае перед началом и после работы пипетки и посуда ополаскиваются только водопроводной и дистиллированной водой. При этом пипетки и колбы для растворов АПАВ различных концентраций и проб обязатель-

но должны быть промаркированы. Для приготовления фонового и градуировочного растворов и анализа проб необходимо иметь отдельные делительные воронки (желательно – разные для проб с ожидаемыми низкими и высокими концентрациями АПАВ).

10.8. Посуду не рекомендуется сушить при высокой температуре, т. к. это приводит к долго не устраняемому повышенному фоновому сигналу. Ни в коем случае нельзя сушить в сушильном шкафу кюветы.

10.9. Растворы из кювет необходимо выливать сразу после измерений и ополаскивать кюветы хлороформом. При появлении долго не устраняемого желтого налета кюветы следует залить спиртом на несколько часов, а затем промыть дистиллированной водой. Расход этанола на 100 проб составляет 200 $см^3$.

10.10. Посуду, подготовленную для отбора проб, необходимо контролировать на чистоту. Для этого в нее заливают 10 $см^3$ дистиллированной воды, взбалтывают в течение 2—3 мин, воду сливают в делительную воронку, обрабатывают пробу в точном соответствии с п. 6 и затем измеряют массовую концентрацию АПАВ на предварительно отградуированном приборе. Если измеренная концентрация АПАВ превышает 0,01 $мг/дм^3$, посуду необходимо вымыть заново.

10.11. Проверка чистоты делительной воронки проводится следующим образом. Приготавливают экстракт фонового раствора согласно п. 5.3.1.

Если в памяти прибора градуировочная зависимость для определения АПАВ не заложена, то измеряют значение фонового сигнала. После этого экстракт сливают обратно из кюветы в воронку и процедуру экстракции повторяют несколько раз, добиваясь стабильных показаний прибора (различие между последовательно измеренными значениями сигнала не должно превышать 15 % от их среднего). Обычно для этого достаточно 5—6 экстракций. После этого воронку промывают горячей и холодной водопроводной водой и ополаскивают дистиллированной, после чего заново готовят фоновый раствор и измеряют фоновый сигнал аналогичным образом. Если по сравнению с предыдущими значениями происходит значительное изменение фонового сигнала (более 10 % как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения), отмывание делительной воронки необходимо продолжить.

При наличии в памяти прибора градуировочной зависимости вместо фонового сигнала измеряют концентрацию АПАВ в экстрак-

те фонового раствора. Если измеренное значение оказывается отрицательным, то это указывает на то, что приготовленный экстракт фонового раствора содержит меньшее количество примесей, чем экстракт, использованный для построения градуировочной зависимости. Если это значение по абсолютной величине больше, чем 0,01 мг/дм^3, то необходимо заново провести градуировку анализатора.

10.12. Вместо делительных воронок могут быть использованы пробирки или цилиндры вместимостью 25—50 см^3. При использовании пробирок или цилиндров отбор экстрактов производят при помощи пипетки.

11. Контроль полноты экстракции

На стадии освоения методики необходимо проверить полноту экстракции, для чего после проведения градуировки по экстракту раствора с концентрацией АПАВ 1 мг/дм^3 экстракт сливают обратно в делительную воронку и проводят повторную экстракцию. После этого измеряют концентрацию АПАВ в режиме «Измерение». Если результат превышает значение 1,1 мг/дм^3, операцию экстракции проводят еще несколько раз до достижения стабильных результатов. При этом уточняют время экстракции для данного оператора, которое является его индивидуальной характеристикой. Если была проведена хоть одна дополнительная экстракция, градуировочный раствор готовят заново, изменив время проведения экстракции, и проводят градуировку по экстракту этого раствора как описано выше.

12. Очистка хлороформа

Некоторые партии хлороформа не могут быть использованы для определения АПАВ без предварительной очистки. Критерий необходимости такой очистки приведен в п. 5.4.

Для очистки хлороформ помещают в делительную воронку соответствующей вместимости и 2—3 раза промывают дистиллированной водой из расчета 50—60 см^3 на 1 000 см^3 растворителя. Водные слои отбрасывают. Хлороформ переносят в бутыль из темного стекла и выдерживают 12 ч над слоем безводного хлорида кальция.

Высушенный хлороформ перегоняют, собирая фракцию, кипящую при температуре 60—62 °С. Перегнанный хлороформ устойчив не более 2 недель. Для длительного хранения его необходимо стабилизировать перегнанным этанолом из расчета 5 см^3 на 1 000 см^3 хлороформа.

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