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 фенолов общих и летучих флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования

Методические указания
МУК 4.1.1263—03

1. Введение

1.1. Назначение и область применения

Настоящие методические указания устанавливают методику выполнения измерения массовой концентрации фенолов (общих и летучих) в пробах воды поверхностных и подземных источников водопользования, а также питьевой воды флуориметрическим методом.

Диапазон измеряемых концентраций фенолов 0,0005—25 мг/дм^3. При концентрации фенолов свыше 1 мг/дм^3 пробу необходимо разбавить дистиллированной водой до достижения концентрации от 0,1 до 1,0 мг/дм^3.

Мешающее влияние нефтепродуктов устраняется при подготовке проб к анализу.

1.2. Физико-химические и токсикологические свойства фенолов

Фенолы являются производными ароматических углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода в ядре замещены на гидроксильные группы.

Все фенолы обладают кислотными свойствами, в водных растворах едких щелочей образуют соли – феноляты, которые легко гидролизуются водой и разлагаются кислотами (даже угольной), вы-

деляя свободные фенолы. На воздухе фенолы постепенно окисляются, приобретая розовую, красную или темную окраску.

Токсическое действие фенолов: одноатомные фенолы – сильные нервные яды, вызывающие общее отравление организма, при попаданию на кожу действуют прижигающе. Высшие члены ряда (например, тимол) в производственных условиях малоопасны.

Многоатомные фенолы могут быть причиной кожных заболеваний, при длительном поступлении в организм способны угнетать ферменты, в первую очередь окислительного процесса, иногда действуют как разобщители дыхания и фосфорилирования. Продукты окисления фенолов менее токсичны. (Вредные вещества в промышленности. Т. 1: Органические соединения: Справочник /Под общ. ред. Н. В. Лазарева, 7-е изд. Л.: Химия, 1977. 608 с.)

Фенолы относятся к веществам 4-го класса опасности.

ПДК фенола в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0,001 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), в питьевой воде 0,001 мг/дм^3 (Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. СанПиН 2.1.4.1074—01).

2. Характеристика 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, ± δ, %
от 0,0005 до 0,001 включительно	65
свыше 0,001 до 0,005 включительно	50
свыше 0,005 до 0,02 включительно	25
свыше 0,02 до 25,0 включительно	10

3. Метод измерения

3.1. Метод А – измерение концентрации общих фенолов

Флуориметрический метод измерения массовой концентрации фенолов основан на извлечении фенолов из воды бутилацетатом, реэкстракции их в водный раствор гидроксида натрия и измерении массовой концентрации на анализаторе «Флюорат-02» по интенсивности флуоресценции фенолов после подкисления реэкстракта. В процессе измерения происходит возбуждение флуоресценции фенолов, ее регистрация и автоматическое вычисление концентрации фенола при помощи градуировочной характеристики, заложенной в памяти анализатора.

3.2. Метод Б - измерение концентрации летучих фенолов

Флуориметрический метод измерения массовой концентрации летучих фенолов включает операцию перегонки пробы воды с помощью перегонного устройства и измерение концентрации фенолов в отгоне по методу, изложенному в п. 3.1.

Метод рекомендуется для анализа окрашенных, мутных вод, а также вод с большим содержанием органических веществ, препятствующих разделению фаз при экстракции, и проб, содержащих лигнин.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

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

4.1. Средства измерений

Анализатор жидкости «Флюорат-02» или другой люминесцентный анализатор, флуориметр или спектрофлуориметр, удовлетворяющий требованиям указанных ТУ	ТУ 4321-001-20506233—94
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой деления 1,0 мг, любого типа	ГОСТ 24104
Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности, вместимостью 5, 10, 25 $см^3$	ГОСТ 29169
Пипетки градуированные 2-го класса точности, вместимостью 1, 2, 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227

Колбы мерные 2-100-2, 2-50-2	ГОСТ 1770
Цилиндры мерные 2-го класса точности, вместимостью 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 1770
Государственный стандартный образец состава раствора фенола: массовая концентрация 1 $мг/см^3$, границы допускаемого значения относительной погрешности ± 1 %	

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

4.2. Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
Гексан, х. ч.	ТУ 6-09-4521—77
Бутиловый эфир уксусной кислоты (бутилацетат), х. ч.	ГОСТ 22300
Соляная кислота, х. ч.	ГОСТ 3118
Натрия гидроксид, х. ч.	ГОСТ 4328
Кислота фосфорная, х. ч.	ГОСТ 6552
Медь серно-кислая 5-водная, ч. д. а.	ГОСТ 4165

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

4.3. Вспомогательные устройства и материалы

Стаканы лабораторные термостойкие, вместимостью 50, 100, 500 $см^3$	ГОСТ 25336
Колбы конические вместимостью 100, 500 и 1 000 $см^3$ типа Кн-1	ГОСТ 25336
Воронки делительные, вместимостью 500, 250, 100 и 50 $см^3$ типа ВД-1	ГОСТ 25336
Аппарат для отгонки фенолов, стеклянный	
Нагревательное устройство закрытого типа или электроплитка бытовая	ГОСТ 14919
Бумага индикаторная универсальная	ТУ 6-09-1181—76

5. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: отбор и консервирование проб, подготовка анализатора к работе, контроль чистоты растворителей для экстракции фенолов, приготовление вспомогательных растворов и растворов для градуировки прибора и градуировка анализатора.

5.1. Отбор и консервирование 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.

Отбор проб воды производят в стеклянные бутыли, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Методика подготовки стеклянной посуды изложена в прилож. А.

Анализ необходимо произвести в течение 8 ч с момента отбора. При необходимости консервирования пробу подкисляют раствором фосфорной кислоты по п. 5.3.6 до pH 4 (контроль по универсальному индикатору) и добавляют раствор сернокислой меди по п. 5.3.5 из расчета 5 $см^3$ на 1 $дм^3$ пробы. Срок хранения законсервированной пробы – не более 3 суток.

Объемы проб, отбираемые для анализа, зависят от ожидаемой концентрации фенолов и составляют не менее 500 $см^3$ в диапазоне 0,0005—0,01 $мг/дм^3$, не менее 250 $см^3$ в диапазоне 0,01—0,1 $мг/дм^3$ и не менее 100 $см^3$ при больших концентрациях.

5.2. Подготовка анализатора к работе

Подготовку прибора к работе производят в соответствии с руководством по эксплуатации. В канал возбуждения помещают светофильтр № 1, в канал регистрации – № 3.

5.3. Приготовление вспомогательных растворов

5.3.1. Подготовка дистиллированной воды для приготовления растворов фенола

Дистиллированную воду для приготовления растворов фенола с концентрацией 0,1 $мг/дм^3$ и менее и для разбавления проб перед использованием кипятят, охлаждают и хранят в стеклянной склянке с притертой пробкой во избежание насыщения кислородом воздуха. Срок хранения – 1 сутки.

5.3.2. Раствор гидроксида натрия, массовая доля 5 %

В стакан из термостойкого стекла или коническую колбу помещают 95 $см^3$ воды и постепенно, тщательно перемешивая, добавляют 5 г гидроксида натрия. Раствор хранят в полиэтиленовой бутыли. Срок хранения – 2 месяца.

5.3.3. Раствор фенола, массовая концентрация 1 мг/$дм^3$

Методика приготовления раствора приведена в табл. 2.

Срок хранения раствора фенола с концентрацией 1 мг/$дм^3$ – 2 недели, с концентрацией 100 мг/$дм^3$ – 2 месяца. Растворы хранят в холодильнике.

Таблица 2

Методика приготовления раствора с массовой концентрацией фенола 1 мг/$дм^3$

Компоненты	Объем, $см^3$	Концентрация фенола, мг/$дм^3$	Относительная погрешность для $P = 0,95$, %
ГСО состава раствора фенола	5	1 000	1,0
Вода п. 5.3.1	до 50	100	1,2
Раствор № 1	1		
Вода п. 5.3.1	до 100	1,0	1,5

5.3.4. Раствор соляной кислоты, молярная концентрация 5 моль/$дм^3$

К 300 $см^3$ дистиллированной воды постепенно при перемешивании приливают 200 $см^3$ концентрированной соляной кислоты. Раствор хранят в стеклянной бутыли. Срок хранения не ограничен.

5.3.5. Раствор меди серно-кислой

В 100 $см^3$ дистиллированной воды растворяют 10 г меди серно-кислой пятиводной. Хранят в стеклянной склянке с притертой пробкой. Срок хранения – 3 месяца.

5.3.6. Раствор фосфорной кислоты, объемная доля 10 %

Дистиллированной водой разбавляют 10 $см^3$ концентрированной фосфорной кислоты до 100 $см^3$. Срок хранения не ограничен.

5.3.7. Раствор гидроксида натрия, массовая доля 1 %

Раствор готовят разбавлением 20 $см^3$ раствора гидроксида натрия по п. 5.3.2 до 100 $см^3$ дистиллированной водой.

Срок хранения раствора в сосуде из полиэтилена – 2 месяца.

5.4. Контроль чистоты растворителей для экстракции фенолов

В делительную воронку вместимостью 50 $см^3$ наливают 10 $см^3$ бутилацетата и приливают 10 $см^3$ раствора гидроксида натрия с массовой долей 1 % по п. 5.3.7. После интенсивного перемешивания и расслоения фаз производят их разделение. Верхний слой отбрасывают, а нижний сливают в лабораторный стакан, добавляют по каплям раствор соляной кислоты по п. 5.3.4, раствор после добавления каждой капли перемешивают и определяют значение pH при помощи универсальной индикаторной бумаги. Требуемое значение pH 3—6. Полученный раствор (в дальнейшем – *контрольный раствор*) подвергают анализу на приборе «Флюорат-02».

Производят предварительную градуировку прибора.

Для анализаторов модификаций «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3» установку режима «Фон» проводят по дистиллированной воде, а параметра «А» в режиме «Градуировка» – по раствору фенола с концентрацией 1 $мг/дм^3$ (п. 5.3.3). Параметр «С» задают равным 1,000.

Для анализаторов модификаций «Флюорат-02-2М» и «Флюорат-02-3М» вводят в память значения С0 = 0,000; С1 = 1,000. Значение параметра «J0» устанавливают по дистиллированной воде, а параметра «J1» – по раствору фенола с концентрацией 1 $мг/дм^3$ (п. 5.3.3). При этом значения параметров «С2»—«С6» и «J2»—«J6» должны быть равны нулю.

Определяют концентрацию фенола в контрольном растворе в режиме «Измерение». Если измеренное значение превышает 0,02 $мг/дм^3$, то растворитель необходимо подвергнуть очистке.

С этой целью в делительной воронке вместимостью 1 000 $см^3$ встряхивают 700—750 $см^3$ растворителя с 50 $см^3$ раствора гидроксида натрия по п. 5.3.2 в течение 3 мин. Контролируют pH нижнего слоя при помощи универсальной индикаторной бумаги. Если реакция среды сильно щелочная (pH > 10), то растворитель промывают дистиллированной водой порциями по 50 $см^3$ до достижения нейтральной реакции промывных вод.

Затем растворитель сушат над безводным хлористым кальцием и перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 124—126 °С.

Аналогичным образом можно регенерировать собираемые остатки бутилацетата.

Примечание. Если после обработки бутилацетата раствором щелочи нижний слой имеет более низкое значение pH (pH ≤ 10), то обработку раствором гидроксида натрия повторяют до достижения сильно щелочной реакции нижнего слоя.

5.5. Приготовление градуировочных растворов

В делительную воронку вместимостью 50 $см^3$ помещают 10 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют 10 $см^3$ бутилацетата и проводят экстракцию в течение 30 с. Водный (нижний) слой отбрасывают, а к органическому слою пипеткой добавляют 10 $см^3$ раствора гидроксида натрия по п. 5.3.7 и проводят реэкстракцию в течение 30 с. Нижний слой помещают в сухой стаканчик вместимостью 25—50 $см^3$ и добавляют по каплям раствор соляной кислоты по п. 5.3.4, перемешивая и контролируя pH раствора при помощи универсального индикатора. Требуемое значение pH 3—6 (раствор № 1). Одновременно готовят аналогичным образом градуировочный раствор, используя для этого вместо дистиллированной воды 10 $см^3$ раствора фенола по п. 5.3.3 с концентрацией 1 $мг/дм^3$ (раствор № 2).

5.6. Градуировка анализатора и контроль стабильности градуировочной характеристики

Градуировку осуществляют путем измерения сигналов флуоресценции растворов № 1 и 2, приготовленных по п. 5.4.

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

Установку режима «Фон» производят при помощи раствора № 1, а установление параметра «А» в режиме «Градуировка» (нажатием клавиши «Г») – при помощи раствора № 2. Параметр «С» задается равным 1,000. Допускается вводить известное значение множителя «А» с клавиатуры прибора.

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

Входят в меню «Градуировка», устанавливают C0 = 0 и C1 = 1,000. Значение параметра «J0» устанавливают по раствору № 1, а «J1» – по раствору № 2. При этом значения параметров «С2»—«С6» и «J2»—«J6» должны быть равны нулю.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в неделю, а также при смене партий реактивов, стандартных образцов.

Контроль стабильности градуировочной характеристики состоит в измерении концентрации фенола в одной или нескольких смесях (табл. 3), обработанных в соответствии с п. 5.4.

Градуировка признается стабильной, если различие между измеренным и заданным значением концентрации фенола в смесях не превосходит 10 % в диапазоне 1,0—0,2 мг/дм^3 и 20 % при меньших концентрациях. При несоответствии полученных результатов указанным нормативам процесс градуировки повторяют.

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

Таблица 3

Смеси для контроля стабильности градуировочной характеристики анализатора

№ смеси	Компоненты	Объем, см^3	Концентрация фенола, мг/дм^3	Относительная погрешность (P = 0,95), %
1	Раствор фенола по п. 5.3.3		1,0	1,5
2	Раствор фенола по п. 5.3.3 Вода п. 5.3.1	50 до 100	0,5	1,7
3	Раствор фенола по п. 5.3.3 Вода п. 5.3.1	20 до 100	0,2	1,7
4	Раствор фенола по п. 5.3.3 Вода п. 5.3.1	10 до 100	0,1	1,7
5	Смесь № 2 Вода п. 5.3.1	5 до 50	0,05	1,9
6	Смесь № 2 Вода п. 5.3.1	5 до 100	0,025	1,9

6. Выполнение измерений

6.1. Метод А – измерение массовой концентрации общих фенолов

6.1.1. Дозирование пробы

Для выполнения анализа отбирают аликвотную порцию воды, объем которой регулируют в зависимости от предполагаемого значения концентрации согласно рекомендациям табл. 4.

Таблица 4

Рекомендуемые объемы проб воды, экстрагента и реэкстрагента и степень концентрирования (*N*) в зависимости от предполагаемой концентрации фенолов

Диапазон измеряемых концентраций, мг/дм^3	Объем пробы, см^3	Объем экстрагента, см^3	Объем реэкстрагента, см^3	*N*
0,0005—0,01	250	25	5	50
0,01—0,1	100	10	10	10
0,1—1,0	10	10	10	1

Отбор проб для анализа производится мерным цилиндром (100 и 250 см^3) или пипеткой (10 см^3). При ожидаемой концентрации фенолов выше 1 мг/дм^3 пробу разбавляют до концентрации фенола от 0,1 до 1,0 мг/дм^3. Разбавление (Q) равно соотношению объемов мерной колбы, в которой производится разбавление, и аликвотной порции пробы. Одновременно анализируют две аликвотные порции воды.

Примечание. Допускается изменять соотношения объемов проб, экстрагента и реэкстрагента и, как следствие, степень концентрирования *N* по сравнению с рекомендуемыми значениями, указанными в таблице 4, при обязательном соответствии фактической погрешности измерения характеристике погрешности (табл. 1).

6.1.2. Устранение мешающего влияния нефтепродуктов

Отмеренную аликвотную порцию пробы помещают в делительную воронку (вместимость воронки должна превосходить суммарный объем пробы и экстрагента в 1,5—2 раза), добавляют раствор гидроксида натрия по п. 5.3.2 из расчета 5 см^3 на 1 дм^3 пробы, приливают гексан и экстрагируют нефтепродукты путем переворачивания воронки в течение 30 с. После разделения гексановый (верхний) слой отбрасывают, а нижний вновь обрабатывают гексаном. Объем гексана при каждой обработке составляет 10—25 см^3.

Примечание. После добавления раствора гидроксида натрия необходимо проверить pH смеси. Среда должна быть сильно щелочной (pH > 10). В противном случае добавляют дополнительное количество раствора гидроксида натрия до достижения указанных значений pH.

6.1.3. Экстракция фенолов из воды

После удаления нефтепродуктов к пробе добавляют раствор соляной кислоты по п. 5.3.4 до достижения значения pH 3—6 (контроль по универсальному индикатору). Затем к водному слою приливают бутилацетат. Объем экстрагента указан в табл. 4. Содержимое воронки перемешивают в течение 30 с путем ее переворачивания. После отстаивания и разделения нижний (водный) слой отбрасывают, а к верхнему (органическому) добавляют 5 или 10 $см^3$ реэкстрагента – раствора гидроксида натрия по п. 5.3.7 (объем приведен в табл. 4) и проводят реэкстракцию в течение 30 с. Нижний (водный) слой помещают в сухой стаканчик вместимостью 25—50 $см^3$ и добавляют по каплям раствор соляной кислоты по п. 5.3.4. Перемешивают и контролируют pH раствора после добавления каждой капли при помощи универсального индикатора. Требуемое значение pH 3—6. Обработанная таким способом проба готова к проведению измерений по п. 6.1.4.

6.1.4. Измерение массовой концентрации фенолов

Измеряют не менее двух раз массовую концентрацию фенолов в полученном растворе в режиме «Измерение» и находят среднее арифметическое. Полученные значения записывают в журнал.

6.1.5. Приготовление холостой пробы

Холостую пробу необходимо готовить только при работе с пробами в диапазоне концентраций 0,0005—0,01 $мг/дм^3$. В качестве холостой пробы используют 10 $см^3$ дистиллированной воды, которая применялась для приготовления растворов для градуировки анализатора; объемы органического растворителя и гидроксида натрия совпадают с объемами, использованными при анализе проб. Проводят все операции по п.п. 6.1.2—6.1.4 аналогично анализируемой пробе. Полученные значения записывают в журнал.

6.2. Метод Б – измерение массовой концентрации летучих фенолов

Отбирают аликвотную порцию анализируемой пробы в соответствии с рекомендациями табл. 4, подкисляют ее до pH 1—2 раствором фосфорной кислоты по п. 5.3.6, добавляют 5 $см^3$ раствора сернокислой меди (п. 5.3.5) и осуществляют перегонку*. В приемник

* Если пробу консервировали согласно п. 5.1, то растворы фосфорной кислоты и серно-кислой меди не добавляют, если pH пробы менее двух. В противном случае добавляют раствор фосфорной кислоты по п. 5.3.6 до достижения значения pH 1—2.

следует внести 5 см^3 раствора гидроксида натрия по п. 5.3.2 и погрузить в него конец аллонжа. Отгоняют не менее 80% объема взятой пробы. Отгон переносят в делительную воронку и дважды обрабатывают 10—25 см^3 гексана. Гексан отбрасывают, а в водном слое определяют фенолы по п. 6.1.3—6.1.4.

При ожидаемой концентрации фенолов выше 1 мг/дм^3 пробу перед перегонкой или полученный отгон разбавляют дистиллированной водой до концентрации фенола от 0,1 до 1,0 мг/дм^3.

При анализе проб в диапазоне концентраций 0,0005—0,01 мг/дм^3 проводят анализ холостой пробы, для чего в делительную воронку помещают 10 см^3 дистиллированной воды и проводят с ней все операции, предусмотренные п.п. 6.1.2—6.1.4. Объемы бутилацетата и раствора для реэкстракции соответствуют указанным в табл. 4.

Допускается изменять соотношения объемов проб, экстрагента и реэкстрагента и, как следствие, степень концентрирования N по сравнению с рекомендуемыми значениями, указанными в табл. 4, при обязательном соответствии фактической погрешности измерения характеристике погрешности (табл. 1).

7. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию фенолов в пробе воды вычисляют по формуле:

$$X = (C_{изм} - C_{хол}) \cdot Q / N, \text{ где} \qquad (1)$$

X – концентрация фенолов в анализируемой пробе воды, мг/дм^3;

$C_{изм}$ – измеренная концентрация фенолов в растворе, полученном из анализируемой пробы, мг/дм^3;

$C_{хол}$ – измеренная концентрация фенолов в растворе, полученном из холостой пробы, мг/дм^3;

N – степень концентрирования (табл. 4);

Q – разбавление пробы; если пробу не разбавляют, то $Q = 1$.

Если холостую пробу не готовят, то полагают $C_{хол} = 0$.

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 контроля сходимости d. Значения норматива контроля сходимости

приведены в прилож. Б. Значение d выбирают для среднего арифметического $\overline{X}$.

Результат количественного анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют одним из следующих способов:

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

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \overline{X}}{100} \qquad (2)$$

Результат измерений должен оканчиваться тем же десятичным разрядом, что и погрешность. Результаты измерений регистрируют в протоколах, в которых указывают:

- ссылку на настоящий документ;
- описание пробы (номер, источник, дата отбора и анализа и т. п.);
- отклонения от текста методики при проведении измерений, если таковые имелись, и факторы, отрицательно влияющие на результаты анализа;
- результат измерения и его погрешность;
- фамилию исполнителя.

9. Контроль точности измерений

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

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