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 фторида флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования

Методические указания
МУК 4.1.1261—03

1. Введение

1.1. Назначение и область применения

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

Диапазон измеряемых концентраций 0,1—2,5 мг/дм^3 фторида.

Допустимо до 1 г/дм^3 аммония, щелочных металлов, 100 мг/дм^3 хлорида, сульфата, до 50 мг/дм^3 кальция, магния, до 25 мг/дм^3 фосфата, до 5 мг/дм^3 железа и до 1 мг/дм^3 алюминия.

Метод неприменим для анализа окрашенных вод и вод с осадком.

1.2. Токсикологические свойства фторидов

Фториды, соли фтористо-водородной кислоты по общему характеру токсического действия относятся к протоплазматическим ядам, действующим в основном на ферменты; блокируют также SH-группы. Полагают, что в присутствии фосфора фтор вступает в комплексные взаимодействия с магнием, марганцем, железом и другими биоэлементами. В результате нарушается обмен, особенно углеводный (подавляется гликолиз, образование пировиноградной и молочной кислот и угнетается тканевое дыхание). К тому же фтор осажда-

ет кальций, что приводит к нарушению кальциевого и фосфорного обмена (связано также с угнетением активности щелочной фосфатазы).

Тяжесть токсического действия фторсодержащих соединений зависит от их растворимости в биологических средах и уменьшается в ряду $HF > NaF > AlF_3$. При их совместном действии имеет место сложение токсических эффектов. Ядовитость многих фторидов обусловлена не только действием фтора, но и токсичностью катиона (например, BaF_2, CuF_2, PbF, CrF_2). (Вредные вещества в промышленности: Справочник /Под общ. ред. Н. В. Лазарева. Л.: Химия, 1977. Т. III.)

Фториды относятся ко 2-му классу опасности.

Предельно допустимые концентрации фторид-ионов в воде водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляют 0,7 мг/дм^3 для 4-го климатического района; 1,2 мг/дм^3 – для 3-го; 1,5 мг/дм^3 – для 1-го и 2-го (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 1,5 мг/дм^3 для I и II климатических районов; 1,2 мг/дм^3 для III климатического района (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 измерения, мг/дм^3	Характеристика погрешности измерений, $\pm\delta$, %
от 0,1 до 0,5 включительно	18
свыше 0,5 до 1,0 включительно	15
свыше 1,0 до 2,5 включительно	10

3. Метод измерения

Метод измерения основан на разрушении фторидом флуоресцирующего комплексного соединения алюминия с люмогаллионом в среде ацетатно-формиатного буфера с последующим измерением интенсивности флуоресценции. Мешающие катионы удаляют посредством сорбции на катионите в статических или динамических условиях.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

При выполнении измерений массовой концентрации фторида 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 25 $см^3$	ГОСТ 29169
Пипетки градуированные 2-го класса точности, вместимостью 1, 2, 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Колбы мерные 2-1 000-2, 2-200-2, 2-100-2, 2-25-2	ГОСТ 1770
Государственный стандартный образец состава раствора фторид-ионов: массовая концентрация 1 $мг/см^3$, границы допускаемого значения относительной погрешности ± 1 %	

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

4.2. Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
Алюминий серно-кислый 18-водный, х. ч.	ГОСТ 3758
Люмогаллион, ч. д. а.	ТУ 6-09-3122—66
Соляная кислота, х. ч.	ГОСТ 3118
Соляная кислота, стандарт-титр	ТУ 6-09-2540—87
Натрий уксусно-кислый 3-водный, ос. ч.	ТУ 6-09-1567—78
Уксусная кислота, ос. ч.	ГОСТ 18270
Катионит КРС-8П	ТУ 6-09-10-151—79
Кислота муравьиная, ч. д. а.	ГОСТ 5848

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

4.3. Вспомогательные устройства и материалы

Фильтры обеззоленные «красная лента»	ТУ 6-09-1678—86
Воронка лабораторная типа В-75-110-ХС	ГОСТ 25336
Стаканы лабораторные, вместимостью 50 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 25336
Колбы конические вместимостью 100, 500 и 1 000 $см^3$ типа Кн-1	ГОСТ 25336
Бидистиллятор или аппарат для перегонки воды (кварцевый или стеклянный)	ТУ 25.11-1592—81
Колонки хроматографические стеклянные длиной 20 см и внутренним диаметром 10 мм	
Устройство для встряхивания проб	
Бумага индикаторная универсальная	ТУ 6-09-1181—76

Описание подготовки химической посуды к анализу приведено в прилож. А.

5. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: отбор проб, приготовление растворов, а также подготовка катионита к ионообменному отделению ионов металлов.

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. Объем отбираемой пробы – 50 $см^3$.

5.2. Приготовление растворов

Для приготовления растворов используется только бидистиллированная вода, которую получают перегонкой дистиллированной воды в кварцевом или стеклянном аппарате.

5.2.1. Раствор соляной кислоты, концентрация 0,1 моль/дм^3

Готовят из стандарт-титра по прилагаемой инструкции. Срок хранения не ограничен.

5.2.2. Раствор соляной кислоты, молярная концентрация 2 моль/дм^3

К 500 см^3 бидистиллированной воды осторожно при перемешивании приливают 100 см^3 концентрированной соляной кислоты. Срок хранения не ограничен.

5.2.3. Ацетатный буферный раствор, pH 4,6—4,9

В 100—150 см^3 бидистиллированной воды растворяют 13,6 г уксусно-кислого натрия, переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 см^3, приливают 5,5 см^3 концентрированной уксусной кислоты, перемешивают и разбавляют до метки бидистиллированной водой. Раствор необходимо хранить в полиэтиленовой посуде. Срок хранения – 2 месяца.

5.2.4. Ацетатно-формиатный буферный раствор, pH 3,1—3,2

В 200—300 см^3 бидистиллированной воды растворяют 27,2 г уксусно-кислого натрия, переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 см^3, приливают 30 см^3 муравьиной кислоты, осторожно перемешивают и разбавляют до метки бидистиллированной водой. Раствор необходимо хранить в полиэтиленовой посуде. Срок хранения – 2 месяца.

5.2.5. Раствор алюминия, молярная концентрация 0,001 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают навеску 33,5 мг алюминия серно-кислого 18-водного, приливают 50—60 см^3 бидистиллированной воды, 1 см^3 раствора соляной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 по п. 5.2.1 и после полного растворения доводят до метки бидистиллированной водой. Раствор устойчив в течение 2 месяцев.

Примечание. Вместо алюминия серно-кислого допускается использовать эквивалентные по массе алюминия количества других солей алюминия (хлорида, нитрата).

5.2.6. Раствор люмогаллиона, молярная концентрация 0,00025 моль/дм³

В мерную колбу вместимостью 200 см³ помещают навеску 17,2 мг люмогаллиона и растворяют в бидистиллированной воде. Раствор устойчив в течение 2 месяцев при хранении в холодильнике.

5.2.7. Раствор смешанного реагента

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 25 см³ раствора люмогаллиона по п. 5.2.6, 2,5 см³ ацетатного буферного раствора с pH 4,6—4,9 по п. 5.2.3 и 1 см³ раствора алюминия по п. 5.2.5. Содержимое колбы доводят до метки бидистиллированной водой. Раствор готов к применению через 3 ч после приготовления и устойчив в течение 2 недель.

5.2.8. Раствор фторида для градуировки анализатора, массовая концентрация 10 мг/дм³.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 1 см³ ГСО состава раствора фторид-ионов с концентрацией 1 мг/см³ и разбавляют до метки бидистиллированной водой. Раствор устойчив в течение 1 недели, его следует хранить в полиэтиленовой посуде.

5.3. Подготовка катионита для ионообменного отделения ионов металлов

5.3.1. Подготовка колонки с катионитом для отделения металлов в динамическом режиме

Для ионообменного отделения металлов в динамическом режиме используют стеклянные хроматографические колонки длинной 20—25 см внутренним диаметром 10 мм с регулятором скорости пропускания (зажимом), заполненные на высоту 10—12 см катионитом КРС-8П.

Заполнение колонки производится в следующей последовательности. В стаканчик вместимостью 50 см³ помещают 4—6 г катионита и замачивают бидистиллированной водой на 30—40 мин. Затем катионит переносят в стеклянную колонку, в нижнюю часть которой помещают стекловату, прокипяченную с концентрированной соляной кислотой в течение 15—20 мин и промытую бидистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Через колонку пропускают 5—10 см³ раствора соляной кислоты концентрацией 2 моль/дм³ по п. 5.2.2 со скоростью 0,5—1 см³/мин, а затем бидистиллированную воду до pH не менее 4 (контроль по универсально-

му индикатору) с той же скоростью. После этого в колонку вводят анализируемую пробу.

Примечание. Слой катионита все время должен находиться под слоем жидкости. После пропускания анализируемой пробы колонку промывают раствором соляной кислоты и водой, как описано в настоящем пункте.

5.3.2. Подготовка катионита для отделения металлов в статическом режиме

Ионообменное отделение металлов можно проводить без использования колонки в статическом режиме. Для этого в коническую колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают 2—3 г катионита КРС-8П и замачивают на 30—40 мин в бидистиллированной воде. Воду декантируют, добавляют 10—15 $см^3$ раствора соляной кислоты концентрацией 2 моль/$дм^3$ по п. 5.2.2, перемешивают в течение 3 мин. Затем катионит промывают бидистиллированной водой до pH не менее 4 (контроль по универсальному индикатору).

6. Выполнение измерений

При выполнении измерений выполняют следующие работы: подготовку пробы (отделение мешающих катионов на катионите), приготовление градуировочных и рабочих растворов, градуировка анализатора жидкости «Флюорат-02» и измерение интенсивности флуоресценции пробы. Анализируют не менее двух аликвотных порций воды.

Внимание! *Приготовление и измерение градуировочных растворов и растворов серии проб производят одновременно!*

6.1. Отделение мешающих катионов

6.1.1. Динамический режим

Аликвотную порцию воды 5—10 $см^3$ переносят в колбу или стаканчик вместимостью 50 $см^3$, подкисляют 1 $см^3$ раствора соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ по п. 5.2.1 и пропускают через хроматографическую колонку, подготовленную по п. 5.3.1, со скоростью 0,5—1,0 $см^3$/мин. Сосуд, в котором находилась проба, промывают дистиллированной водой не менее двух раз и промывные воды пропускают через ту же колонку. Элюат собирают в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ (его общий объем не должен пре-

вышать 17—18 см^3). К содержимому колб добавляют по 5 см^3 ацетатно-формиатного буферного раствора (п. 5.2.4).

6.1.2. Статический режим

В коническую колбу, содержащую подготовленный катионит (п. 5.3.2), помещают аликвотную порцию пробы 10 см^3, подкисляют 1 см^3 раствора соляной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 (п. 5.2.1). Конические колбы помещают на перемешивающее устройство на 30 мин. Затем раствор количественно переводят в мерные колбы вместимостью 25 см^3 (общий объем не должен превышать 17—18 см^3).

К содержимому колб добавляют по 5 см^3 ацетатно-формиатного буферного раствора (п. 5.2.4).

6.2. Приготовление растворов для градуировки анализатора «Флюорат-02» и рабочих растворов проб

Растворы для градуировки готовят перед анализом каждой новой серии проб.

В пять мерных колб вместимостью 25 см^3 помещают по 1 см^3 раствора соляной кислоты (п. 5.2.1) с концентрацией 0,1 моль/дм^3, 0,00; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50 см^3 градуировочного раствора фторида по п. 5.2.8 с концентрацией 10 мг/дм^3, что соответствует его содержанию 0; 2; 5; 10 и 15 мкг. В каждый раствор добавляют по 5 см^3 ацетатно-формиатного буферного раствора по п. 5.2.4.

Затем во все колбы с градуировочными растворами, а также с растворами проб, полученными по п. 6.1, добавляют по 1,0 см^3 раствора смешанного реагента по п. 5.2.7 и доводят до метки бидистиллированной водой. Спустя 30—40 мин производят измерения на приборе.

6.3. Градуировка анализатора «Флюорат-02»

При градуировке прибора и всех измерениях в канале возбуждения используют светофильтр № 19, а в канале регистрации – светофильтр № 17.

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

Градуировку прибора осуществляют путем измерения сигналов флуоресценции растворов, приготовленных по п. 6.2. Устанавливают режим «Фон», для чего в кюветное отделение прибора помещают кювету с первым градуировочным раствором, не содержащим фто-

рид-иона, и нажимают клавишу «Ф». По окончании измерения полученное значение высветится на индикаторе прибора. Затем в память анализатора вводят значение градуировочного множителя «А», равное 1,000. Измерения сигналов флуоресценции растворов производятся в режиме «Измерение» при нажатии клавиши «И».

Для каждого градуировочного раствора производят по пять измерений сигнала (рекомендуется перейти в режим непрерывных измерений и задать интервал между измерениями 3—5 с), отбрасывают первое, а остальные усредняют, если различие между максимальным и минимальным значениями не превосходит 5 % от среднего арифметического значения. В качестве результата измерения интенсивности флуоресценции принимают среднее арифметическое.

После проведенных измерений строят градуировочную зависимость в координатах интенсивность флуоресценции – содержание фторида в объеме мерной колбы (q), мкг.

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

Входят в меню «Градуировка», устанавливают C0 = 0 и C1 = 2,000; C2 = 5,000; C3 = 10,00 и C4 = 15,00.

Переводят курсор на ячейку «J0» и устанавливают значение этого параметра по первому градуировочному раствору, не содержащему фторид-ион. Затем производят измерение параметров «J1»—«J4» по растворам, содержащим соответственно 2,0; 5,0; 10,0 и 15,0 мкг фторида. Значения параметров «C5»—«C6» и «J5»—«J6» должны быть равны нулю.

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

6.4. Измерение содержания фторида в пробе

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

Сразу после измерения градуировочных растворов измеряют интенсивность флуоресценции растворов проб, не изменяя режима работы анализатора.

Массу фторида в пробе (q_x, мкг) вычисляют, пользуясь градуировочным графиком или интерполяционной формулой:

$$q_x = \frac{q_1 \cdot (J - J_2) + q_2 \cdot (J_1 - J)}{J_1 - J_2}, \qquad (1)$$

При использовании этой формулы находят интервал между двумя соседними градуировочными растворами, внутри которого заключен сигнал (I) пробы. Здесь q – содержание фторида в градуировочном растворе, J – сигнал флуоресценции. Индекс «1» относится к градуировочному раствору, в котором содержание фторида меньше, чем в исследуемом растворе, а индекс «2» – к градуировочному раствору с содержанием, большим содержания фторида в пробе.

Если содержание фторида в пробе оказывается больше, чем для верхней границы диапазона градуировочной зависимости, то анализ необходимо повторить, разбавив пробу или уменьшив аликвотную порцию анализируемой пробы.

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

Сразу после градуировки анализатора переходят в режим «Измерение» и определяют содержание фторида в пробе, которое непосредственно индуцируется на дисплее прибора. Если измеренное значение превышает верхнюю границу диапазона градуировочной зависимости, то анализ необходимо повторить, разбавив пробу или уменьшив аликвотную порцию анализируемой пробы.

7. Обработка результатов измерений

Концентрацию фторида вычисляют по формуле:

$$X = \frac{q_x}{V}, \text{ где} \qquad (2)$$

X – концентрация фторида в пробе, мг/дм^3;

q_x – содержание фторида в аликвотной порции, мкг;

V – объем пробы, см^3.

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 в виде:

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

• или $\overline{X} \pm \Delta$, мг/дм^3, $P = 0{,}95$, где

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

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.

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