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

Методические указания
МУК 4.1.1260—03

1. Введение

1.1. Назначение и область применения

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

Диапазон измеряемых концентраций 0,005—5,0 мг/дм^3 нитрит-ионов. Допускается присутствие до 5 мг/дм^3 железа, до 10 мг/дм^3 меди, до 20 мг/дм^3 сульфида, до 100 мг/дм^3 аминокислот, до 1 г/дм^3 мочевины, щелочных, щелочно-земельных элементов, магния, алюминия, цинка, свинца, кадмия, нитрата, сульфата, хлорида, аммония.

1.2. Физико-химические и токсикологические свойства нитрита

Нитрит натрия – бесцветные или желтоватые кристаллы.

Физические характеристики: температура плавления 271 °С, плотность 2,17; при температуре выше 320 °С разлагается, не доходя до кипения.

Химические свойства: растворяется в воде 81,8 г/100 г (20 °С), 163 г/100 г (100 °С).

Токсическое действие нитритов: вызывают расширение сосудов вследствие пареза сосудодвигательного центра (при больших

дозах – и вследствие непосредственного действия на кровеносные сосуды), а также образование в крови метгемоглобина. (Вредные вещества в промышленности: Справочник /Под общ. ред. Н. В. Лазарева. Л.: Химия, 1977. Т. III.)

Нитриты относятся к веществам 2-го класса опасности; ПДК нитритов (по NO_2) в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 3,3 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 3,0 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 измерения, мг/дм^3	Характеристика погрешности измерений, ± δ, %
от 0,005 до 0,01 включительно	40
свыше 0,01 до 0,05 включительно	20
свыше 0,05 до 1,0 включительно	15
свыше 1,0 до 5,0 включительно	10

3. Метод измерения

Флуоресцентный метод определения массовой концентрации нитрита основан на взаимодействии нитрита с 2,3-диамино-нафталином в кислой среде с образованием нафто-[4,5-b]триазола. Щелочные растворы этого соединения при ультрафиолетовом облучении обладают синей флуоресценцией, интенсивность которой измеряется при помощи люминесцентного анализатора.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

При выполнении измерений массовой концентрации нитрита 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
Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2, 2-25-2, 2-500-2	ГОСТ 1770
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 $см^3$	ГОСТ 29227
Государственный стандартный образец состава раствора нитрит-ионов: массовая концентрация 1 $мг/см^3$, границы допускаемого значения относительной погрешности ± 1 %	

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

4.2. Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
Калия гидроксид, х. ч.	ГОСТ 24363
Этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты динатриевая соль 2-водная, ч. д. а. (трилон Б)	ГОСТ 10652
2,3-Диаминонафталин, имп.	

Кислота соляная, х. ч.	ГОСТ 3118
Аммиак водный, ч. д. а.	ГОСТ 3760
Алюминий серно-кислый 18-водный, х. ч.	ГОСТ 3758

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 «синяя лента», «красная лента»	ТУ 6-09-1678—86
Бумага индикаторная универсальная	ТУ 6-09-1181—76
Колбы конические плоскодонные, вместимостью 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 25336
Стаканы лабораторные термостойкие, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 25336
Воронка лабораторная	ГОСТ 25336
Воронка делительная, вместимостью 50 $см^3$	ГОСТ 25336
Электроплитка бытовая	ГОСТ 14919
Сосуды стеклянные с завинчивающейся крышкой для отбора и транспортирования проб	

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

5. Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: отбор и при необходимости подготовка пробы, а также приготовление вспомогательных и градуировочных растворов и градуировка анализатора «Флюорат-02».

5.1. Отбор и подготовка 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. Анализ пробы необходимо выполнить в течение 24 ч с момента отбора пробы. До момента анализа пробу следует хранить в холодильнике при 4—6 °С. Объем отбираемой пробы составляет не менее 100 $см^3$. Пробы, содержащие осадок или взвесь, необходимо профильтровать через фильтр «синяя лента», отбрасывая первые 25 $см^3$ фильтрата.

5.2. Приготовление растворов для анализа

5.2.1. Раствор соляной кислоты, молярная концентрация 1,6 моль/дм^3

В стакан из термостойкого стекла помещают 200—250 см^3 воды, осторожно приливают 65 см^3 концентрированной соляной кислоты, тщательно перемешивая раствор, а затем разбавляют водой до 500 см^3.

Раствор хранят в стеклянной бутыли. Срок хранения не ограничен.

5.2.2. Раствор гидроксида калия, содержащий трилон Б

В стакане из термостойкого стекла нагревают до 60—70°С 600 см^3 воды, растворяют при перемешивании 16,4 г трилона Б, охлаждают до комнатной температуры и постепенно, тщательно перемешивая, вносят 56 г гидроксида калия. После остывания раствор разбавляют до 1 000 см^3 водой.

Раствор хранят в полиэтиленовой бутыли. Срок хранения – 3 месяца.

5.2.3.Раствор 2,3-диаминонафталина, молярная концентрация 0,0002 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 помещают точную навеску 15,8 мг 2,3-диаминонафталина, растворяют в соляной кислоте (п. 5.2.1), доводят объем до метки той же кислотой, раствор тщательно перемешивают. При наличии помутнения раствор необходимо профильтровать через фильтр «красная лента».

Раствор устойчив в течение 3 месяцев при хранении в холодильнике.

5.2.4. Раствор 2,3-диаминонафталина, молярная концентрация 0,00002 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 раствора 2,3-диаминонафталина с концентрацией 0,0002 моль/дм^3 и разбавляют до метки раствором соляной кислоты (п. 5.2.1).

Раствор устойчив в течение 7 дней при хранении в холодильнике.

5.2.5. Раствор алюминия серно-кислого, массовая доля 10 %

В 90 см^3 дистиллированной воды с добавлением 0,5 см^3 концентрированной соляной кислоты растворяют 10 г раствора алюминия серно-кислого. Срок хранения раствора не ограничен. Признаком его непригодности является помутнение или выпадение осадка.

5.2.6. Раствор нитрита, массовая концентрация 100 мг/дм³

В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают 5 см³ ГСО состава раствора нитрит-ионов массовой концентрации 1 мг/см³, разбавляют до метки водой и перемешивают. Раствор устойчив в течение 3 месяцев при хранении в холодильнике.

5.2.7. Раствор нитрита, массовая концентрация 1,0 мг/дм³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 1,0 см³ раствора нитрита по п. 5.2.6 и разбавляют до метки водой. Раствор устойчив в течение 10 дней при хранении в холодильнике.

5.2.8. Раствор нитрита, массовая концентрация 0,1 мг/дм³

В мерную колбу на 100 см³ помещают 10 см³ раствора нитрита по п. 5.2.7 и разбавляют до метки водой. Раствор устойчив в течение 3 дней при хранении в холодильнике.

5.3. Приготовление градуировочных растворов

В первую мерную колбу вместимостью 25 см³ помещают 5 см³ дистиллированной воды, а во вторую – 5 см³ рабочего раствора нитрита (градуировочные растворы № 1 и 2, соответственно). Затем в обе колбы вводят по 2,5 см³ раствора 2,3-диаминонафталина и через 5 мин добавляют по 5 см³ раствора гидроксида калия по п. 5.2.2, содержимое колб доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и производят измерения на приборе.

Выбор рабочего раствора нитрита и концентрации раствора 2,3-диаминонафталина определяется ожидаемой концентрацией нитрита. В диапазоне 0,1—5,0 мг/дм³ используют рабочий раствор нитрита по п. 5.2.7 (концентрация 1,0 мг/дм³) и раствор 2,3-диаминонафталина по п. 5.2.3, а в диапазоне 0,01—0,1 мг/дм³ – рабочий раствор нитрита по п. 5.2.8 (концентрация 0,1 мг/дм³) и раствор 2,3-диаминонафталина по п. 5.2.4.

Примечание. Необходимо убедиться, что после добавления раствора гидроксида калия среда будет щелочной. Для этого к 2,5 см³ раствора соляной кислоты по п. 5.2.1 прибавляют 5 см³ раствора гидроксида калия по п. 5.2.2 и контролируют pH при помощи универсального индикатора. Если pH > 9, то никаких изменений в процедуру анализа не вносят. Если же pH оказывается меньше 9, то увеличивают добавляемый объем гидроксида калия таким образом, чтобы pH раствора было более 9.

5.4. Градуировка анализатора и контроль стабильности градуировочной характеристики

Градуировку прибора осуществляют путем измерения сигналов флуоресценции растворов, приготовленных по п. 5.3. При градуировке прибора и всех измерениях в канале возбуждения используют светофильтр № 7, а в канале регистрации – светофильтр № 6.

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

Установку режима «Фон» производят при помощи градуировочного раствора № 1, а установление параметра «А» в режиме «Градуировка» (нажатием клавиши «Г») – при помощи градуировочного раствора № 2. Параметр «С» задается равным 1 000 для раствора нитрита по п. 5.2.7 и 100 для раствора нитрита по п. 5.2.8. Допускается вводить известное значение множителя «А» с клавиатуры прибора.

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

Входят в меню «Градуировка», устанавливают С0 = 0 и С1 = 1 000 для раствора нитрита по п. 5.2.7 (100 для раствора нитрита по п. 5.2.8). Значение параметра «J0» устанавливают по градуировочному раствору № 1, а «J1» – по градуировочному раствору № 2. При этом значения параметров «С2»—«С6» и «J2»—«J6» должны быть равны нулю.

Контроль стабильности градуировочной характеристики состоит в измерении концентрации нитрита в нескольких специально приготовленных смесях (табл. 2, смеси № 2—9) в режиме «Измерение». Приготовление образца для измерений проводится по п. 5.3. Градуировка признается стабильной, если измеренное значение концентрации нитрита в смеси отличается от аттестованного не более чем на 7 % в диапазоне концентраций 100—1 000 мкг/дм^3 и не более чем на 15 % при меньших концентрациях. При несоответствии полученных результатов указанным нормативам процесс градуировки необходимо повторить.

На стадии освоения методики контроль стабильности градуировочной характеристики проводят ежедневно. В дальнейшем контроль градуировочной характеристики проводят не реже 1 раза в месяц, а также при смене реактивов.

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

Таблица 2

Смеси для контроля стабильности градуировочной характеристики анализатора

№ смеси	Компоненты	Объем, $см^3$	Концентрация нитрита, $мкг/дм^3$	Относительная погрешность ($P = 0,95$), %
1	Раствор по п. 5.2.6 Вода дистиллированная	10 до 100	100 000 10 000	1,2
2	Смесь № 1 Вода дистиллированная	10 до 100	1 000	1,4
3	Смесь № 1 Вода дистиллированная	5 до 100	500	1,4
4	Смесь № 2 Вода дистиллированная	25 до 100	250	1,6
5	Смесь № 2 Вода дистиллированная	10 до 100	100	1,6
6	Смесь № 2 Вода дистиллированная	5 до 100	50	1,6
7	Смесь № 5 Вода дистиллированная	25 до 100	25	1,8
8	Смесь № 5 Вода дистиллированная	10 до 100	10	1,8
9	Смесь № 5 Вода дистиллированная	5 до 100	5	1,8

6. Выполнение измерений

Одновременно анализируют не менее двух аликвотных порций воды. Если ожидаемая концентрация нитрита в пробе превышает 1 $мг/дм^3$, то ее разбавляют, помещая 5 $см^3$ пробы в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ и доводя содержимое до метки дистиллированной водой.

Подготавливают три мерные колбы вместимостью 25 $см^3$.

В первые две мерные колбы помещают аликвотные порции по 5 см^3 анализируемой пробы (исходной или разбавленной при высокой концентрации нитрита). В первую колбу (раствор № 1) приливают 2,5 см^3 раствора 2,3-диаминонафталина такой же концентрации, как и при построении градуировочной зависимости. Во вторую мерную колбу (раствор № 2) приливают 2,5 см^3 раствора соляной кислоты по п. 5.2.1. В третью мерную колбу (раствор № 3) помещают 2,5 см^3 раствора соляной кислоты по п. 5.2.1*.

Через 5 мин во все колбы вводят по 5 см^3 раствора гидроксида калия по п. 5.2.2, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и приступают к измерениям.

Измеряют массовую концентрацию нитрита в растворе № 1 в режиме «Измерение» (C_1, мкг/дм^3). Полученное значение может потребовать внесения поправки на собственную флуоресценцию примесей, содержащихся в пробе. Для ее нахождения измеряют интенсивности флуоресценции растворов № 2 и 3 в режиме «Измерение». Регистрируемые прибором значения выражаются в единицах концентрации нитрита и поэтому могут быть названы условными концентрациями нитрита в соответствующих растворах (C_2 и C_3, мкг/дм^3). Они могут выражаться отрицательными числами.

Если расхождение между измеренными значениями C_2 и C_3 не превышает 10 % от их среднего значения, то внесения поправки на собственную флуоресценцию примесей не требуется. В этом случае приступают к обработке результатов измерений по формуле (2) п. 7.

При большем расхождении между величинами C_2 и C_3 находят величину поправки

$$\Delta_C = C_2 - C_3 \qquad (1)$$

Если величина Δ_C не превышает 50 % от измеренной массовой концентрации нитрита в пробе (т. е. C_1), то в этом случае также приступают к вычислению результатов измерений по формуле (3) п. 7. В противном случае необходима дополнительная очистка пробы в соответствии с п. 10.

Примечания.

1. Операции контроля влияния флуоресцирующих примесей требуются, как правило, лишь для сильно загрязненных проб вод, а также некото-

* При анализе серии растворов достаточно приготовить один раствор № 3.

рых типов поверхностных вод с высоким содержанием органических веществ и малым содержанием нитрита. Если для определенного типа проб установлено, что поправку на собственную флуоресценцию примесей вводить не требуется, то растворы № 2 и 3 можно не готовить.

2. При измерении каждого из растворов делают не менее двух отсчетов и вычисляют среднее арифметическое.

3. При необходимости (см. примечание к п. 5.3) объем добавляемого раствора гидроксида калия увеличивается; объемы раствора щелочи, добавляемые в градуировочные растворы и растворы проб должны совпадать.

7. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию нитрита при отсутствии поправки на собственную флуоресценцию пробы вычисляют по формуле:

$$X = 0{,}001 \cdot C_1 \cdot Q_1, \text{ где} \qquad (2)$$

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

0,001 – коэффициент согласования размерности единиц концентрации;

C_1 – массовая концентрация нитрита в растворе, приготовленном по п. 6, мкг/дм^3;

Q_1 – коэффициент разбавления пробы по п. 6 при концентрации нитрита выше 1 мг/дм^3, равный соотношению объема разбавленной пробы (25 см^3) и аликвотной порции исходной (5 см^3). Если пробу не разбавляют, то $Q_1 = 1$.

Если требуется внесение поправки на собственную флуоресценцию примесей, то массовую концентрацию нитрита вычисляют по формуле

$$X = 0{,}001 \cdot (C_1 - \Delta_C) \cdot Q_1, \text{ где} \qquad (3)$$

Δ_C – поправка к измеренной концентрации нитрита, вычисленная по формуле (1), мкг/дм^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 (%), $P = 0{,}95$ (табл. 1)

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

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \overline{X}}{100} \qquad (4)$$

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. Очистка проб от флуоресцирующих и окрашенных примесей

Отбирают 25 см^3 пробы (исходной или разбавленной в соответствии с п. 6) в термостойкий стакан вместимостью 100 см^3 и приливают 5 см^3 раствора соли алюминия по п. 5.2.5. Контролируют pH полученной смеси при помощи универсального индикатора и в случае необходимости добавляют по каплям раствор соляной кислоты по п. 5.2.1 до достижения значения pH 3—4.

Добавляют по каплям разбавленный (1 : 1) раствор аммиака до достижения значения pH 7—8. Раствор с выпавшим осадком гидроксида алюминия выдерживают 10—15 мин (для ускорения коагуляции осадка содержимое стакана можно подогреть до 60—70 °С) и фильтруют через фильтр «красная лента» в мерную колбу вместимостью 50 см^3. Фильтр 2—3 раза промывают дистиллированной водой

и присоединяют промывные воды к основному фильтрату. Содержимое колбы разбавляют до метки дистиллированной водой и далее анализируют по п. 6.

Аналогичным образом проводят анализ холостой пробы, для проведения которого отбирают 25 $см^3$ дистиллированной воды вместо анализируемой пробы и проводят через все стадии, начиная с добавления раствора соли алюминия.

Концентрацию нитрита вычисляют по формуле:

$$X = 0{,}001 \cdot (C_1 - C_{хол}) \cdot Q_1 \cdot Q_2, \text{ где} \qquad (5)$$

X – массовая концентрация нитрита в пробе, $мг/дм^3$;

0,001 – коэффициент согласования единиц размерности концентрации;

C_1 – массовая концентрация нитрита в растворе, приготовленном по п. 6, $мкг/дм^3$;

$C_{хол}$ – массовая концентрация нитрита в холостой пробе, $мкг/дм^3$;

Q_1 – коэффициент разбавления пробы по п. 6 при концентрации нитрита выше 1 $мг/дм^3$, равный соотношению объема разбавленной пробы (25 $см^3$) и аликвотной порции исходной (5 $см^3$). Если пробу не разбавляют, то $Q_1 = 1$;

Q_2 – коэффициент разбавления пробы при очистке, равный соотношению объемов очищенной (50 $см^3$) и исходной пробы (25 $см^3$).

Примечание. Очистка при помощи гидроксида алюминия, как правило, полностью устраняет мешающее влияние окрашенных и флуоресцирующих примесей. При необходимости можно провести оценку этого влияния по п. 6. Если оно сохраняется, то необходимо или повторить обработку пробы, увеличив объем раствора соли алюминия, или ввести поправку в результат измерения:

$$X = (C_1 - C_{хол} - \Delta_C) \cdot Q_1 \cdot Q_2 \qquad (5)$$

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