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 железа общего флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования

Методические указания
МУК 4.1.1259—03

1. Введение

1.1. Назначение и область применения

Настоящие методические указания устанавливают методику выполнения измерения массовой концентрации железа общего (далее – железа) в пробах воды поверхностных и подземных источников водопользования, а также питьевой воды флуориметрическим методом.

Диапазон измеряемых концентраций без разбавления пробы 0,05—5,0 мг/дм^3.

Допустимо присутствие до 1 г/дм^3 аммиака, щелочных, щелочно-земельных элементов, сульфатов, хлоридов, алюминия, до 200 мг/дм^3 хрома (III), фосфатов, до 100 мг/дм^3 меди, до 50 мг/дм^3 фторидов. Методика позволяет также проводить измерения массовой концентрации железа в пробах природной и питьевой воды.

1.2. Физико-химические и токсикологические свойства меди

Железо – серебристо-белый металл.

Физические характеристики: температура плавления 1 539 °С, температура кипения около 3 200 °С, плотность 7,87.

Химические свойства: реагирует с кислотами, с углеродом образует карбиды.

Токсическое действие: соединения Fe (II) обладают некоторым общетоксическим действием, при этом хлориды токсичнее сульфатов. Соединения Fe (III) менее токсичны, но действуют прижигающе на пищеварительный канал и вызывают рвоту. Реальную опасность острого отравления для человека при приеме внутрь представляет железо, поступающее в организм в составе лекарственных препаратов, и сульфата Fe (II). В интоксикации хлоридом и сульфатом Fe (III) на первый план выступают расстройства на уровне микроциркуляции: гиповолемия, вазоплагия и нарушение насосной деятельности сердца. Возможны конкурентные отношения с другими металлами. (Вредные вещества в промышленности: Справочник /Под общ. ред. Н. В. Лазарева. Л.: Химия, 1977. Т. III.)

Токсичность соединений железа в воде зависит от pH. В щелочной среде токсичность возрастает.

Железо относится к веществам 3-го класса опасности.

Предельно допустимые концентрации железа общего в воде хозяйственно-бытового водопользования составляют 0,3 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 0,3 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 железа, мг/дм^3	Значения характеристики погрешноети, $\pm \delta$, %
от 0,05 до 0,1 включительно	20
свыше 1,0 до 5,0 включительно	15

3. Метод измерений

Метод измерения основан на образовании продукта взаимодействия железа (III) и о-фенилендиамина, его экстрагирования высшими спиртами (гексанол, гептанол, октанол или изоамиловый спирт) и измерении интенсивности флуоресценции экстракта.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

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

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 2-100-2, 2-200-2, 2-500-2	ГОСТ 1770
Пипетки с одной отметкой 2-2-5, 2-2-10, 2-2-25	ГОСТ 29169
Пипетки градуированные 2-го класса точности, вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Государственный стандартный образец состава раствора ионов железа: массовая концентрация 1 $мг/см^3$, границы допускаемого значения относительной погрешности ± 1 %.	

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

4.2. Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
о-Фенилендиамин основание	ТУ 6-09-5888—69

Кислота соляная, ос. ч.	ГОСТ 14261
Кислота азотная, ос. ч.	ГОСТ 11125
Пероксид водорода, х. ч.	ГОСТ 10929
Калий-натрий винно-кислый 4-водный	ГОСТ 5845
Калий роданистый, ч. д. а.	ГОСТ 4139
Гидроксид натрия, х. ч. или ч. д. а.	ГОСТ 4328
Гептанол	ТУ 6-09-2652—65
или гексанол,	ТУ 6-09-5532—68
или октанол,	ТУ 6-09-5533—69
или спирт изоамиловый	ГОСТ 5830
Бумага индикаторная универсальная	ТУ 6-09-1181—76

Допускается применение реактивов, изготовленных по иной нормативно-технической документации с техническими характеристиками не хуже, чем у указанных. **Категорически запрещается** *использовать пероксид водорода, стабилизированный солями серной и/или фосфорной кислот.*

4.3. Вспомогательные устройства и материалы

Бидистиллятор или аппарат для перегонки воды (кварцевый или стеклянный)	ТУ 25.11-1592—81
Стаканы стеклянные лабораторные, вместимостью 1 000, 100 $см^3$	ГОСТ 25336
Фильтры обеззоленные «синяя лента»	ТУ 6-09-1678—86
Воронки лабораторные	ГОСТ 25336
Воронки делительные, вместимостью 50 $см^3$	ГОСТ 25336
Чашка кварцевая, вместимостью 50 $см^3$	ГОСТ 19908
или стакан лабораторный термостойкий, вместимостью 50 $см^3$	ГОСТ 25336
Колбы конические, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 25336
Электроплитка бытовая	ГОСТ 14919

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

4.4. Приготовление растворов

4.4.1. Получение бидистиллированной воды

Бидистиллированную воду получают путем повторной дистилляции воды, соответствующей ГОСТ 6709, в бидистилляторе или

лабораторной установке для перегонки воды, выполненной из кварца или стекла. Все растворы готовят на бидистиллированной воде.

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

В стакан вместимостью 1 000 см^3 помещают 500—600 см^3 бидистиллированной воды и при помешивании добавляют 8,5 см^3 концентрированной соляной кислоты, а затем разбавляют до 1 000 см^3 бидистиллированной водой. Срок хранения не ограничен.

4.4.3. Раствор соляной кислоты, молярная концентрация 0,01 моль/дм^3

Разбавляют 100 см^3 раствора соляной кислоты по п. 4.4.2 бидистиллированной водой до 1 000 см^3. Раствор хранят в сосуде из полиэтилена или фторопласта. Срок хранения не ограничен.

4.4.4. Раствор о-фенилендиамина, молярная концентрация 0,001 моль/дм^3

Навеску 21,6 мг о-фенилендиамина основания (или 36,2 мг дигидрохлорида) помещают в мерную колбу вместимостью 200 см^3, растворяют в разбавленной соляной кислоте по п. 4.4.3 и доводят до метки этим же раствором.

Срок хранения раствора – не более трех дней в холодильнике. Признаком его непригодности является появление окраски.

4.4.5. Раствор винно-кислого калия-натрия, массовая доля 15 %

Растворяют 15 г винно-кислого калия-натрия в 85 см^3 бидистиллированной воды и при необходимости фильтруют. Срок хранения раствора – 1 месяц. Признаком его непригодности является появление осадка или мути.

4.4.6. Раствор гидроксида натрия, массовая доля 5 %

Растворяют 5 г гидроксида натрия в 95 см^3 бидистиллированной воды. Срок хранения раствора в посуде из полиэтилена – не более 2 месяцев.

4.4.7. Раствор роданистого калия, массовая доля 5 %

Растворяют 5 г роданистого калия в 95 см^3 бидистиллированной воды. Срок хранения – 1 месяц.

4.4.8. Раствор железа, массовая концентрация 50 мг/дм^3

Раствор готовят разбавлением 5 см^3 ГСО состава раствора ионов железа массовой концентрации 1 мг/см^3 в мерной колбе вместимостью 100 см^3 раствором соляной кислоты по п. 4.4.3. Срок хранения раствора – 3 месяца.

4.4.9. Раствор железа, массовая концентрация 0,5 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 исходного раствора по п. 4.4.8 и разбавляют до метки раствором соляной кислоты по п. 4.4.3. Срок хранения раствора – 2 недели.

5. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: отбор и консервирование пробы, приготовление градуировочных растворов и градуировка анализатора.

5.1. Отбор и консервирование проб воды

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 не менее 100 см^3. Для хранения и транспортирования проб используют посуду из полиэтилена или фторопласта.

При определении железа общего пробу не фильтруют. Срок хранения незаконсервированной пробы – не более 4 ч. Для консервирования прибавляют концентрированную азотную кислоту из расчета 3 см^3 на 1 000 см^3 пробы. Срок хранения законсервированной пробы – 3 дня.

5.2. Приготовление растворов для градуировки анализатора «Флюорат-02»

В делительную воронку вместимостью 50 см^3 помещают 10 см^3 раствора соляной кислоты по п. 4.4.3 (раствор № 1).

Во вторую делительную воронку вместимостью 50 см^3 помещают 10 см^3 раствора железа по п. 4.4.9 с концентрацией 0,5 мг/дм^3 (раствор № 2).

К обоим растворам приливают по 5 см^3 раствора о-фенилендиамина по п. 4.4.4 и оставляют на 40—50 мин.

Затем к обоим растворам приливают по 5 см^3 раствора винно-кислого калия-натрия по п. 4.4.5 и добавляют раствор гидроксида натрия по п. 4.4.6 до pH 8 (контроль по универсальному индикатору). Затем приливают по 5 см^3 гептанола или гексанола, или октанола, или изоамилового спирта и осторожно экстрагируют, переворачивая делительную воронку, в течение 30 с. После разделения отбирают верхний (органический) слой в кювету прибора.

Примечание. Допускается проводить экстракцию в мерных цилиндрах вместимостью 50 $см^3$. После расслаивания верхний слой отбирают в кювету пипеткой.

5.3. Способы установления и контроля стабильности градуировочной характеристики

Градуировку анализатора осуществляют путем измерения сигналов флуоресценции растворов, приготовленных по п. 5.2.

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

5.3.1. 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 0,500.

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

Входят в меню «Градуировка», устанавливают C0 = 0 и C1 = 0,500. При помощи клавиш со стрелками переводят курсор на ячейку со значением параметра «J0», в кюветное отделение прибора помещают кювету с раствором № 1 и нажимают клавишу «Ent». Затем переводят курсор на ячейку со значением параметра «J1», в кюветное отделение прибора помещают кювету с раствором № 2 и нажимают клавишу «Ent». При этом значения параметров «С2»—«С6» и «J2»—«J6» должны быть равны нулю.

Контроль стабильности градуировочной характеристики состоит в проведении измерений концентрации железа в одной или нескольких смесях (табл. 2, смеси № 3—7), подготовленных согласно п. 5.2.

Градуировка признается стабильной, если расхождение между заданным и измеренным значением концентрации железа в смеси не превышает 10 % в диапазоне концентраций 0,2—1,0 $мг/дм^3$ и 15 % при более низких концентрациях.

При несоответствии полученных результатов указанным нормативам процесс градуировки необходимо повторить.

Таблица 2

Смеси для контроля стабильности градуировочной характеристики анализатора

№ смеси	Компоненты	Объем, $см^3$	Концентрация железа, $мг/дм^3$	Относительная погрешность ($P = 0,95$), %
1	Раствор железа (п. 4.4.8)		50,0	1,2
2	Смесь № 1 Соляная кислота по п. 4.4.3	5 до 50	5,0	1,4
3	Смесь № 2 Соляная кислота по п. 4.4.3	10 до 50	1,0	1,6
4	Смесь № 2 Соляная кислота по п. 4.4.3	5 до 50	0,5	1,6
5	Смесь № 3 Соляная кислота по п. 4.4.3	10 до 50	0,2	1,8
6	Смесь № 3 Соляная кислота по п. 4.4.3	5 до 50	0,1	1,8
7	Смесь № 3 Соляная кислота по п. 4.4.3	5 до 100	0,05	1,8

6. Выполнение измерений

При выполнении измерений должны быть выполнены следующие работы: разрушение органических веществ, приготовление рабочих растворов и измерение в них концентрации железа.

Для проведения определения отбирают не менее двух аликвотных порций исследуемого образца. Объем аликвотной порции зависит от предполагаемой концентрации железа (табл. 3). Одновременно проводят анализ холостой пробы.

Таблица 3

Рекомендуемые аликвотные порции пробы в зависимости от предполагаемой концентрации железа

Предполагаемая концентрация железа, $мг/дм^3$	Объем аликвотной порции, $см^3$	Коэффициент разбавления, (Q)
от 0,05 до 0;5 включительно	10	1
свыше 0,5 до 5,0 включительно	1	10

6.1. Разрушение органических веществ

Аликвотную порцию анализируемого объекта (табл. 3) помещают в кварцевую чашку вместимостью 50 $см^3$ или термостойкий стакан вместимостью 50 $см^3$, прибавляют 5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 0,5 $см^3$ пероксида водорода. Раствор упаривают досуха и вновь обрабатывают 5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 0,5 $см^3$ пероксида водорода. После упаривания досуха (избегать прокаливания!) смесь обрабатывают при нагревании 10 $см^3$ раствора соляной кислоты по п. 4.4.3 и используют для проведения определения по п. 6.2.

Необходимо убедиться, что по окончании разрушения органических веществ pH пробы не превышает 3. В противном случае раствор вновь упаривают досуха, избегая прокаливания, остаток обрабатывают раствором соляной кислоты по п. 4.4.3 и вновь контролируют pH.

Одновременно приготавливают холостую пробу, для чего отбирают 10 или 1 $см^3$ (в зависимости от объема пробы) бидистиллированной воды, если проба не консервировалась. В противном случае в качестве холостой пробы используют 10 или 1 $см^3$ раствора азотной кислоты, полученного разбавлением 3 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, использовавшейся при консервации пробы, до 1 000 $см^3$ бидистиллированной водой.

С холостой пробой проводят все операции, описанные в настоящем пункте.

Примечание. Допускается не проводить разрушение органических веществ, если при анализе серии представительных проб установлено, что результаты измерения концентрации железа без разрушения и после разрушения органических веществ различаются на величину меньшую, чем характеристика погрешности измерений (табл. 1).

Если проба была законсервирована, то 10 $см^3$ пробы выпаривают досуха, сухой остаток обрабатывают 10 $см^3$ раствора соляной кислоты по п. 4.4.3 (молярная концентрация 0,01 моль/$дм^3$), слегка нагревают и используют для проведения определения по п. 6.2.

Если пробу не консервировали, то в колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 1 $см^3$ раствора соляной кислоты (1 моль/$дм^3$) и разбавляют до метки пробой. Отбирают из колбы 10 $см^3$ и используют для проведения определения по п. 6.2.

6.2. Приготовление рабочих растворов и измерение концентрации железа

В делительную воронку вместимостью 50 $см^3$ переносят раствор, полученный по п. 6.1. Прибавляют 5 $см^3$ раствора о-фенилендиамина (п. 4.4.4), оставляют на 45—50 мин, а затем вводят 5 $см^3$ раствора винно-кислого калия-натрия по п. 4.4.5, добавляют раствор гидроксида натрия по п. 4.4.6 до pH 8. Экстрагируют в течение 30 с 5 $см^3$ гептанола или гексанола, или октанола, или изоамилового спирта. После разделения верхний слой отбирают в кювету анализатора «Флюорат-02» и измеряют концентрацию железа, делая не менее двух последовательных отсчетов в режиме «Измерение» и вычисляя среднее арифметическое.

7. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию железа в пробе вычисляют по формуле:

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

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

$C_{изм}$ – измеренная концентрация железа в рабочем растворе (п. 6.2), мг/$дм^3$;

C_o – измеренная концентрация железа в растворе холостой пробы, мг/$дм^3$;

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

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

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 погрешности 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