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

Методические указания
МУК 4.1.1258—03

1. Введение

1.1. Назначение и область применения

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

Диапазон измеряемых концентраций 0,005—0,1 мг/дм^3 без разбавления пробы. Допускается разбавление проб при концентрациях меди в диапазоне от 0,1 мг/дм^3 до 5 мг/дм^3 таким образом, чтобы концентрация меди в разбавленной пробе находилась в диапазоне от 0,01 до 0,1 мг/дм^3.

Допустимо присутствие до 1 г/дм^3 щелочных, щелочно-земельных элементов, магния, аммония, хлорида, до 500 мг/дм^3 сульфата, до 100 мг/дм^3 фторида, до 50 мг/дм^3 цинка, до 40 мг/дм^3 фосфата до 5 мг/дм^3 алюминия, кобальта, никеля, до 1,5 мг/дм^3 железа.

1.2. Физико-химические и токсикологические свойства меди

Медь – розовый или красноватый металл.

Физические характеристики: температура плавления 1 083 °С, температура кипения 2 543 °С, плотность 8,92—8,94.

Химические свойства: медь растворяется в азотной и в горячей концентрированной серной кислотах. Порошкообразная медь растворяется в 0,3 %-ном растворе соляной кислоты и в желудочном соке.

Токсическое действие: медь содержится в организме главным образом в виде комплексных органических соединений и играет важную роль в процессах кроветворения. Во вредном действии избытка меди решающую роль, по-видимому, играет реакция меди с SH-группами ферментов. Соединения меди, вступая в реакцию с белками тканей, оказывают резкое раздражающее действие на слизистые оболочки верхних дыхательных путей и желудочно-кишечного тракта. (Вредные вещества в промышленности: Справочник /Под общ. ред. Н. В. Лазарева. Л.: Химия, 1977. Т. III.)

Медь относится к веществам 3-го класса опасности.

Предельно допустимые концентрации меди в воде хозяйственно-бытового водопользования составляют 1,0 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 1,0 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 концентраций меди, мг/дм^3	Значения характеристики погрешности, $\pm \delta$, %
от 0,005 до 0,01 включительно	50
свыше 0,01 до 0,1 включительно	25

3. Метод измерений

Метод измерений основан на проведении в слабощелочной среде реакции образования флуоресцирующего димера люмокупферона, катализируемой ионами меди, с последующей остановкой реакции и измерении интенсивности флуоресценции.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

При выполнении измерений массовой концентрации меди применяются 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 2-100-2, 2-50-2, 2-25-2	ГОСТ 1770
Пипетки с одной отметкой 2-2-5, 2-2-10, 2-2-20	ГОСТ 29169
Пипетки градуированные 2-го класса точности, вместимостью 1, 2, 5 $см^3$	ГОСТ 29227
Государственный стандартный образец состава раствора ионов меди: 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
Люмокупферон, ч. д. а.	ТУ 6-09-07-1629—87
Уксусная кислота, ос. ч.	ГОСТ 18270
Аммиак водный, ос. ч.	ГОСТ 24147
Этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты динатриевая соль, 2-водная (трилон Б), ч. д. а.	ГОСТ 10652
Ацетон, х. ч.	ГОСТ 2603

Азотная кислота, ос. ч.	ГОСТ 11125
Водорода пероксид, х. ч.	ГОСТ 10929

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
Пробирки стеклянные, вместимостью 10 $см^3$ с пришлифованной пробкой	ГОСТ 25336
Колбы плоскодонные, вместимостью 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 25336
Водяная баня	
Воронки лабораторные	ГОСТ 25336
Чашки кварцевые, вместимостью 50 $см^3$	ГОСТ 19908
или стакан лабораторный термостойкий, вместимостью 50 $см^3$	ГОСТ 25336
Электроплитка бытовая	ГОСТ 14919

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 консервирование проб, а также приготовление растворов.

5.1. Отбор и консервирование проб

Общие требования к отбору проб по ГОСТ Р 51592. Отбор проб питьевой воды по ГОСТ Р 51593, из источников водоснабжения по ГОСТ 17.1.5.05. Объем отбираемой пробы не менее 100 $см^3$.

Для хранения и транспортирования проб используют сосуды из полиэтилена или фторопласта.

Для консервирования добавляют концентрированную азотную кислоту из расчета 3 $см^3$ на 1 $дм^3$ пробы. Срок хранения законсервированной пробы – 3 месяца.

Если консервирование не проводилось, то перед началом анализа к пробе добавляют 0,7 %-ный раствор азотной кислоты по п. 5.2.1 из расчета 1 $см^3$ раствора на 100 $см^3$ пробы. Срок хранения незаконсервированной пробы – не более 6 ч.

5.2. Приготовление растворов

Все растворы готовят только на бидистиллированной воде, которую получают путем повторной дистилляции воды, соответствующей ГОСТ 6709—72, в бидистилляторе или лабораторной установке для перегонки воды, выполненной из кварца или стекла.

5.2.1. Раствор азотной кислоты, объемная доля 0,7 %

К 500 $см^3$ бидистиллированной воды при тщательном перемешивании приливают 3,5 $см^3$ азотной кислоты. Раствор хранят в сосуде из полиэтилена или фторопласта. Срок хранения не ограничен.

5.2.2. Раствор азотной кислоты, объемная доля 0,007 %

К 500 $см^3$ бидистиллированной воды приливают при тщательном перемешивании 5 $см^3$ азотной кислоты по п. 5.2.1. Раствор хранят в сосуде из полиэтилена или фторопласта. Срок хранения не ограничен.

5 2.3. Люмокупферон, раствор в ацетоне, массовая концентрация 0,6 г/$дм^3$

Точную навеску 60,0 мг люмокупферона помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, растворяют в ацетоне и доводят ацетоном до метки. Раствор устойчив не более 3 месяцев при хранении в холодильнике.

5.2.4. Аммиачно-ацетатный буферный раствор

К 500—600 $см^3$ бидистиллированной воды прибавляют 2,5 $см^3$ концентрированной уксусной кислоты и 10,5 $см^3$ аммиака водного, тщательно перемешивают и разбавляют до 1 000 $см^3$ бидистиллированной водой. Раствор устойчив в течение 2 месяцев при хранении в полиэтиленовом сосуде.

5.2.5. Раствор трилона Б, молярная концентрация 0,01 моль/$дм^3$.

В 1 000 $см^3$ воды, подогретой до 60—70 °С, растворяют 3,72 г трилона Б. Срок хранения не ограничен.

5.2.6. Раствор меди, массовая концентрация 100 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 5 см^3 ГСО состава раствора ионов меди концентрации 1,0 мг/см^3, приливают 0,5 см^3 раствора азотной кислоты по п. 5.2.1 и разбавляют до метки бидистиллированной водой. Срок хранения – 2 месяца.

5.2.7. Раствор меди, массовая концентрация 10,0 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 раствора меди концентрации 100 мг/дм^3 по п. 5.2.6, приливают 1 см^3 раствора азотной кислоты по п. 5.2.1 и разбавляют до метки бидистиллированной водой. Срок хранения – 1 месяц.

5.2.8. Раствор меди, массовая концентрация 1,0 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 раствора меди концентрации 10 мг/дм^3 по п. 5.2.7, приливают 1 см^3 раствора азотной кислоты по п. 5.2.1 и разбавляют до метки бидистиллированной водой. Срок хранения – 1 неделя.

5.2.9. Градуировочные растворы меди, массовая концентрация 0,1 и 0,025 мг/дм^3

В мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают 10; 2,5 см^3 раствора меди концентрации 1 мг/дм^3 по п. 5.2.8, приливают 1 см^3 раствора азотной кислоты по п. 5.2.1 и разбавляют до метки бидистиллированной водой. Все растворы готовят непосредственно перед использованием.

5.2.10. Приготовление рабочего раствора люмокупферона

В мерной колбе вместимостью 50 см^3 смешивают 3 см^3 раствора люмокупферона по п. 5.2.3, 20 см^3 аммиачно-ацетатного буферного раствора по п. 5.2.4, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Раствор готовят непосредственно перед использованием.

6. Выполнение измерений

Одновременно анализируют не менее двух аликвотных порций воды. При выполнении измерений должны быть выполнены следующие работы: разрушение органических веществ, приготовление рабочих растворов и измерение интенсивности их флуоресценции.

6.1. Разрушение органических веществ

Отбирают 25 $см^3$ пробы, помещают в кварцевую чашку 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!) остаток обрабатывают 5—10 $см^3$ раствора азотной кислоты по п. 5.2.2, нагретой до 60—70 °С, переносят в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, разбавляют до метки тем же раствором азотной кислоты и используют для проведения определения по п. 6.3.

Одновременно приготавливают холостую пробу (не менее двух параллельных), для чего в кварцевую чашку или термостойкий стакан помещают азотную кислоту и пероксид водорода в тех же количествах, которые используются при обработке пробы, и упаривают как описано выше.

Примечание. Допускается не проводить разрушение органических веществ, если установлено, что расхождение между результатами, полученными без разрушения и с разрушением органических веществ, меньше величины характеристики погрешности измерений (табл. 1).

6.2. Приготовление анализируемого объекта

При ожидаемой концентрации меди свыше 0,1 $мг/дм^3$ указанный в табл. 2 объем подготовленной по п. 6.1 пробы помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, разбавляют до метки азотной кислотой по п. 5.2.2 и перемешивают.

Таблица 2

Методика разбавления пробы

Ожидаемая концентрация меди, $мг/дм^3$	Объем аликвотной порции, $см^3$	Степень разбавления (Q)
свыше 0,1 до 1,0 включительно	10	10
свыше 1,0 до 5,0 включительно	2,0	50

Допускается изменять объем аликвотных порций и, как следствие, фактор разбавления при обязательном соответствии фактической погрешности значениям характеристики погрешности (табл. 1).

6.3. Приготовление рабочих растворов

В ряд сухих пробирок вместимостью 10 $см^3$ с пришлифованными пробками помещают по 2 $см^3$ рабочего раствора люмокупферона по п. 5.2.10 и в две из них вводят по 2 $см^3$ раствора меди по п. 5.2.9 с концентрациями 0,1 и 0,025 $мг/дм^3$, в третью – 2 $см^3$ раствора азотной кислоты по п. 5.2.2, а в остальные – по 2 $см^3$ анализируемых проб и холостой пробы, приготовленных по п.п. 6.1—6.2. Пробирки погружают в кипящую водяную баню и нагревают в течение 15—20 мин. Затем добавляют по 1 $см^3$ раствора трилона Б (п. 5.2.5) и охлаждают.

Примечание. Допускается проводить реакцию в сосудах с завинчивающейся пробкой (виалах) вместимостью 5—10 $см^3$. В этом случае сосуды помещают в термореактор, предварительно нагретый до температуры 100 °С, и нагревают в течение 15—20 мин. Затем виалы вынимают из нагревательного устройства, осторожно отвинчивают крышки и добавляют в каждый раствор по 1 $см^3$ раствора трилона Б по п. 5.2.5.

6.4. Градуировка анализатора и измерение интенсивности флуоресценции

Градуировку анализатора осуществляют при анализе каждой новой серии проб.

При градуировке прибора и всех измерениях в канале возбуждения используют светофильтр № 13, а в канале регистрации – светофильтр № 14.

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

Настройку режима «Фон» проводят при помощи раствора, не содержащего меди (пробирка № 3). Затем переводят анализатор в режим градуировки по нескольким образцам, задавая значение F5 = 1 и вводя его в память (клавиша «#»). Нажимают клавиши «Г» и «#» (ввод в память). На цифровой клавиатуре набирают значение концентрации градуировочного раствора (25 $мкг/дм^3$) и помещают кювету с этим раствором в кюветное отделение. Нажимают клавишу «#» (ввод в память) и после завершения работы прибора вводят полученное значение градуировочного коэффициента в память анализатора (клавиша «#»). На цифровой клавиатуре набирают значение концентрации следующего градуировочного раствора (100 $мкг/дм^3$)

и проводят с ним те же операции. Для завершения градуировки еще раз нажимают клавишу «#» (ввод в память).

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

Входят в меню «Градуировка», устанавливают С0 = 0, С1 = 25 и С2 = 100. Значение параметра «J0» устанавливают по раствору, не содержащему меди, а «J1» и «J2» – по растворам с концентрациями меди 0,025 и 0,1 мг/дм^3, соответственно. При этом значения параметров «С3»—«С6» и «J3»—«J6» должны быть равны нулю.

Интенсивность флуоресценции подготовленных по п. 6.3 растворов анализируемых проб измеряют в режиме «Измерение» не менее двух раз и вычисляют среднее арифметическое значение.

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

Примечания.

1. Достаточно готовить две холостые пробы в каждой серии растворов.
2. Если разрушение органических веществ не производилось, то холостую пробу не готовят.

7. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию меди (мг/дм^3) в пробе вычисляют по формуле:

$$X = 10^{-3} \cdot K \cdot (C_{изм} \cdot C_{хол}), \text{ где} \qquad (1)$$

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

$C_{изм}$ – найденная концентрация меди в анализируемом объекте, мкг/дм^3;

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

Q – степень разбавления (табл. 2).

Примечание. В качестве $C_{хол}$ необходимо взять среднее арифметическое результатов для двух холостых проб. Если разрушение органических веществ не производилось, то полагают $C_{хол} = 0$.

8. Оформление результатов измерений

За результат анализа ($\overline{X}$) принимают среднее арифметическое результатов параллельных определений X_1 и X_2 ($\overline{X} = (X_1 + X_2)/2$),

расхождение между которыми не превосходит значений норматива контроля сходимости *d*. Значения норматива контроля сходимости приведены в прилож. Б. Значение *d* выбирают для среднего арифметического $\overline{X}$.

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

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

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

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

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

9. Контроль точности измерений

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

Приложение А
(рекомендуемое)

Подготовка химической посуды для выполнения измерений

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

1. Для мытья химической посуды разрешается использовать концентрированную серную кислоту или концентрированную азотную кислоту. **Категорически запрещается** *использовать для мытья соду, щелочи, все виды синтетических моющих средств, хромовую смесь.*

2. Посуда предварительно отмывается водопроводной водой, затем в нее наливают приблизительно на $^1/_2$ объема кислоту (п. 1) и тщательно обмывают ею всю внутреннюю поверхность, а затем выливают в специальный сосуд. Пипетки при помощи груши несколько раз заполняют кислотой выше метки. После промывания посуды дистиллированной водой (не менее 5 раз) ее окончательно споласкивают бидистиллированной водой (2—3 раза).

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

4. Рекомендуется иметь отдельный набор посуды, который используется только для определения алюминия.

Приложение Б
(обязательное)

Контроль точности измерений

1. Контроль воспроизводимости измерений

Периодичность контроля воспроизводимости измерений зависит от количества рабочих измерений за контролируемый период и определяется планами контроля.

Образцами для контроля являются пробы природных и питьевых вод. Объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому по методике для проведения анализа.

Отобранный объем делят на две равные части и анализируют в точном соответствии с прописью методики, максимально варьируя условия проведения анализа, т. е. измерения проводят либо в разных лабораториях, либо в одной лаборатории разными исполнителями или одним исполнителем, но в разное время. Результаты контроля признаются удовлетворительными, если выполняется условие:

$$| \bar{X}_1 - \bar{X}_2 | \le 0{,}01 \cdot \bar{X} \cdot D \text{, где} \qquad \text{(Б.1)}$$

$\bar{X}_1$ – результат анализа рабочей пробы, мг/дм^3;

$\bar{X}_2$ – результат анализа этой же пробы, полученный другим аналитиком с использованием другого набора мерной посуды и других партий реактивов, мг/дм^3;

$\bar{X}$ – среднее арифметическое $\bar{X}_1$ и $\bar{X}_2$, мг/дм^3;

D – норматив контроля воспроизводимости измерений (табл. Б.1), %.

Значение D выбирают для среднего арифметического $\bar{X}$.

При превышении норматива контроля погрешности воспроизводимости процедуру контроля повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Таблица Б.1

Нормативы контроля сходимости и воспроизводимости для доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений, мг/дм^3	Нормативы контроля	
	сходимости d (n =2), %	воспроизводимости D (m = 2), %
Алюминий		
от 0,01 до 0,05 включительно	42	55
свыше 0,05 до 0,2 включительно	20	35
свыше 0,2 до 5,0 включительно	15	25
Цинк		
от 0,005 до 0,1 включительно	28	34
свыше 0,1 до 2,0 включительно	14	20
Бор		
от 0,05 до 0,1 включительно	35	60
свыше 0,1 до 0,5 включительно	20	40
свыше 0,5 до 2,5 включительно	10	20
свыше 2,5 до 5,0 включительно	5	12
Медь		
от 0,005 до 0,01 включительно	25	60
свыше 0,01 до 0,1 включительно	15	30
Железо общее		
от 0,05 до 1,0 включительно	18	25
свыше 1,0 до 5,0 включительно	14	20
Нитрит		
от 0,005 до 0,01 включительно	25	50
свыше 0,01 до 0,05 включительно	15	25
свыше 0,05 до 1,0 включительно	12	20
свыше 1,0 до 5,0 включительно	7	14
Фторид		
от 0,1 до 0,5 включительно	15	20
свыше 0,5 до 1,0 включительно	12	17
свыше 1,0 до 2,5 включительно	8	11
Фенолы		
от 0,0005 до 0,001 включительно	50	80
свыше 0,001 до 0,005 включительно	35	55
свыше 0,005 до 0,02 включительно	20	34

Продолжение таблицы Б.1

Диапазон измерений, мг/дм^3	Нормативы контроля	
	сходимости d (n =2), %	воспроизводимости D (m = 2), %
свыше 0,02 до 25,0 включительно	10	14
Цинк		
от 0,005 до 0,1 включительно	28	34
свыше 0,1 до 2,0 включительно	14	20
АПАВ		
от 0,025 до 0,1 включительно	50	65
свыше 0,1 до 1,0 включительно	25	40
свыше 1,0 до 2,0 включительно	15	25
Формальдегид		
от 0,02 до 0,5 включительно	24	34

2. Контроль погрешности измерений

Периодичность контроля погрешности измерений зависит от количества рабочих измерений за контролируемый период и определяется планами контроля.

Образцами для контроля являются пробы природных и питьевых вод. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике.

Отобранный объем делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа исходной рабочей пробы – X, а во вторую часть делают добавку определяемого компонента и анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой – X'.

Результаты анализа исходной рабочей пробы и рабочей пробы с добавкой получают по возможности в одинаковых условиях, т. е. их получает один аналитик с использованием одного набора мерной посуды, одной партии реактивов и т. д.

Величина добавки должна составлять от 50 до 150 % от содержания алюминия в исходной пробе. Если содержание алюминия в исходной пробе меньше нижней границы диапазона измерений (0,01 мг/дм^3), то величина добавки должна в 2—3 раза превышать нижнюю границу диапазона измерений.

Величину добавки ($C_д$, мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$C_д = \frac{C_o \cdot V_o}{V}, \text{ где} \qquad (Б.2)$$

C_o – концентрация алюминия в стандартном образце (аттестованной смеси), использованном для внесения добавки, мг/дм^3;

V_o – объем стандартного образца (аттестованной смеси), внесенного в качестве добавки, см^3;

V – объем пробы, см^3.

Объем добавки не должен превышать 5 % объема пробы. Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия:

$$| X' - X - C_д | \le K_д, \text{ где} \qquad (Б.3)$$

X – результат анализа рабочей пробы, мг/дм^3;

X' – результат анализа рабочей пробы с добавкой алюминия, мг/дм^3;

$C_д$ – значение добавки алюминия, мг/дм^3;

$K_д$ – норматив контроля погрешности измерений, мг/дм^3.

При внешнем контроле (P = 0,95) норматив контроля вычисляют по формуле:

$$K_д = \sqrt{\Delta_X^2 + \Delta_{X'}^2}, \text{ где} \qquad (Б.4)$$

Δ_X, $\Delta_{X'}$ – характеристика погрешности измерения массовой концентрации алюминия в исходной пробе и пробе с добавкой алюминия соответственно, мг/дм^3:

$$\Delta_X = 0{,}01 \cdot \delta_X \cdot X \; ; \; \Delta_{X'} = 0{,}01 \cdot \delta_{X'} \cdot X', \text{ где} \qquad (Б.5)$$

δ_X, $\delta_{X'}$ – характеристика относительной погрешности измерения массовой концентрации алюминия в исходной пробе и пробе с добавкой алюминия соответственно (табл. 1), %.

Норматив контроля погрешности при внутрилабораторном контроле (P = 0,90) вычисляют по формуле:

$$K_д = 0{,}84 \cdot \sqrt{\Delta_X^2 + \Delta_{X'}^2} \qquad (Б.6)$$

При превышении норматива контроля погрешности процедуру контроля повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

gost.e-ecolog.ru