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

Методические указания
МУК 4.1.1257—03

1. Введение

1.1. Назначение и область применения

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

Диапазон измеряемых концентраций 0,05—5,0 мг/дм^3. Определению не мешает присутствие до 1 г/дм^3 аммония, щелочных, щелочно-земельных элементов, магния, алюминия; до 100 мг/дм^3 фосфата; до 10 мг/дм^3 фторида, цинка, свинца, меди, железа.

1.2. Физико-химические и токсикологические свойства бора

Бор встречается в виде собственных минералов – боратов различного состава (ашарит, гидробарит, датолит и др.). Чистый кристаллический бор серовато-черного цвета.

Химические свойства: аморфный бор – мелкозернистый порошок, химически инертен на воздухе.

Токсическое действие: у людей, потребляющих воду с содержанием бора 2—4 мг/дм^3, наблюдается понижение кислотности желудочного сока и активности энтерокиназы в кале. Длительное применение лечебных препаратов, содержащих бор (в частности, тартрат бора), вызывает кахексию, дерматит, гипопластическую ане-

мию, язву желудка, облысение. (Вредные вещества в промышленности: Справочник /Под общ. ред. Н. В. Лазарева. Л.: Химия, 1977. Т. III.)

Предельно допустимые концентрации бора в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования 0,5 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).

Предельно допустимые концентрации бора в питьевой воде 0,5 мг/дм^3 (Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. СанПиН 2.1.4.1074—01).

Бор относится к веществам 2-го класса опасности.

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 бора, мг/дм^3	Значения характеристики погрешности, $\pm \delta$, %
от 0,05 до 0,1 включительно	65
свыше 0,1 до 0,5 включительно	50
свыше 0,5 до 2,5 включительно	25
свыше 2,5 до 5,0 включительно	10

3. Метод измерений

Метод измерений основан на взаимодействии борат-ионов с хромотроповой кислотой в присутствии трилона Б, маскирующего ионы металлов, с образованием флуоресцирующего комплекса с последующим измерением интенсивности флуоресценции.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

При выполнении измерений массовой концентрации бора 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, 2-500-2, 2-25-2	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, 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Государственный стандартный образец состава раствора ионов бора: 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
Гидроксид натрия, х. ч.	ГОСТ 4328
Хромотроповая кислота или хромотроповой кислоты динатриевая соль 2-водная	ТУ 6-09-05-1371—88
Этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты динатриевая соль, 2-водная (трилон Б), ч. д. а.	ГОСТ 10652

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

4.3. Вспомогательные устройства и материалы

Стакан лабораторный термостойкий, вместимостью 500, 1 000 $см^3$	ГОСТ 25336

Воронки лабораторные	ГОСТ 25336
Фильтры обеззоленные «синяя лента»	ТУ 6-09-1678—86
Сосуды фторопластовые или полиэтиленовые для хранения растворов, вместимостью 25, 50, 100 $см^3$	ТУ 6-09-1678—86

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 проб, приготовление вспомогательных и градуировочных растворов и градуировка анализатора.

5.1. Отбор и консервирование проб

Общие требования к отбору проб по ГОСТ Р 51592. Отбор проб питьевой воды по ГОСТ Р 51593, из источников водоснабжения по ГОСТ 17.1.5.05. Для отбора и транспортирования проб используются сосуды из полиэтилена и фторопласта, Срок хранения пробы – 3 дня. Объем отбираемой пробы составляет 100 $см^3$. Хлорированную питьевую воду отстаивают в сосуде с открытой крышкой в течение 3 ч.

5.2. Приготовление растворов

5.2.1. Раствор хромотроповой кислоты, молярная концентрация 0,0025 моль/$дм^3$

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают 45,5 мг хромотроповой кислоты или 54,6 мг динатриевой соли хромотроповой кислоты, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и затем доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Раствор необходимо хранить в темном месте в полиэтиленовой или фторопластовой посуде.

Срок хранения – 1 месяц.

5.2.2. Раствор смешанного реагента

В 50 $см^3$ горячей дистиллированной воды растворяют 5,6 г трилона Б и после охлаждения переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, приливают 10 $см^3$ раствора хромотроповой кислоты по п. 5.2.1 и разбавляют до метки дистиллированной водой. Раствор переносят в сосуд из полиэтилена или фторопласта.

Срок хранения раствора в холодильнике – 1 неделя.

5.2.3. Раствор гидроксида натрия, молярная концентрация 0,1 моль/дм^3

В 200—300 см^3 дистиллированной воды растворяют 4 г гидроксида натрия и разбавляют дистиллированной водой до 1 000 см^3. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде.

Срок хранения – 2 месяца.

5.2.4. Раствор бора, массовая концентрация 100 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 5 см^3 ГСО состава раствора бора массовой концентрации 1 мг/см^3 и разбавляют до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в сосуде из фторопласта или полиэтилена.

Срок хранения – 3 месяца.

5.2.5. Раствор бора, массовая концентрация 2,5 мг/дм^3

В мерной колбе вместимостью 100 см^3 разбавляют 2,5 см^3 раствора бора концентрации 100 мг/дм^3 дистиллированной водой до метки. Раствор хранят в сосуде из фторопласта или полиэтилена.

Срок хранения – 1 неделя.

5.3. Приготовление растворов для градуировки анализатора жидкости «Флюорат-02»

В мерную колбу вместимостью 25 см^3 помещают 5 см^3 дистиллированной воды (раствор № 1), а во вторую мерную колбу вместимостью 25 см^3 – 5 см^3 раствора бора (п. 5.2.5) массовой концентрации 2,5 мг/дм^3 (раствор № 2). Затем в обе колбы прибавляют 5 см^3 раствора смешанного реагента (п. 5.2.2). Содержимое колб доводят до метки раствором гидроксида натрия (п. 5.2.3), перемешивают и сразу же измеряют интенсивность флуоресценции приготовленных растворов на анализаторе жидкости «Флюорат-02».

5.4. Градуировка анализатора и контроль стабильности градуировочной характеристики

Градуировку анализатора жидкости осуществляют путем измерения сигналов флуоресценции растворов, приготовленных по п. 5.3. При градуировке анализатора жидкости и всех измерениях в канале возбуждения используют светофильтр № 3, а в канале регистрации – светофильтр № 7.

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

Настройку режима «Фон» производят по раствору № 1 (п. 5.3). Для этого помещают в кюветное отделение кювету с этим раствором и нажимают клавишу «Ф». Для установления градуировочного коэффициента используют раствор № 2 (п. 5.3), при этом в память ана-

лизатора вводят значение С = 2,500. В кюветное отделение помещают кювету с раствором № 2 и нажимают клавишу «Г». При настройке режима «Фон» происходит автоматическое измерение и запоминание уровня фонового сигнала. В процессе настройки режима «Градуировка» происходит вычисление, запоминание и индикация градуировочного множителя, который при переходе в режим «Измерение» автоматически используется для вычисления концентрации бора в пробе. Градуировочные растворы рекомендуется готовить перед анализом каждой новой партии проб.

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

Входят в меню «Градуировка», устанавливают С0 = 0 и С1 = 2,50. При помощи клавиш со стрелками переводят курсор на ячейку со значением параметра «J0», в кюветное отделение помещают кювету с раствором № 1 (п. 5.3) и нажимают клавишу «Ent». Затем переводят курсор на ячейку со значением параметра «J1», в кюветное отделение 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 бора в нескольких смесях (табл. 2) с использованием градуировочной характеристики, хранящейся в памяти анализатора жидкости. Приготовление образца для измерения производится согласно п. 5.3.

Градуировка признается стабильной, если полученное значение концентрации бора в смеси отличается от заданного не более чем на 10 % в диапазоне 0,5—2,5 мг/дм^3 и не более чем на 20 % при меньших концентрациях.

При несоответствии полученных результатов указанному нормативу 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 анализатора жидкости.

Примечание. 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 бора, $мг/дм^3$	Относительная погрешность ($P = 0,95$), %
1	Раствор бора (п. 5.5.8)		2,5	1,3
2	Смесь № 1 Дистиллированная вода	20 до 50	1,0	1,6
3	Смесь № 1 Дистиллированная вода	10 до 50	0,5	1,6
4	Смесь № 1 Дистиллированная вода	5 до 50	0,25	1,6
5	Смесь № 3 Дистиллированная вода	20 до 100	0,1	1,8
6	Смесь № 3 Дистиллированная вода	10 до 100	0,05	1,8

6. Выполнение измерений

При выполнении измерений должны быть выполнены следующие работы: приготовление рабочих растворов и измерение интенсивности их флуоресценции. Для каждой пробы выполняют не менее двух параллельных определений.

В мерные колбы вместимостью 25 $см^3$ помещают 5 $см^3$ исследуемого раствора, прибавляют 5 $см^3$ раствора смешанного реагента (п. 5.2.2). Содержимое колб разбавляют до метки раствором гидроксида натрия (п. 5.2.3), перемешивают и сразу же измеряют интенсивность флуоресценции на приборе «Флюорат-02» в режиме «Измерение» не менее двух раз и вычисляют среднее арифметическое.

Если измеренное значение концентрации бора превышает 2,5 $мг/дм^3$, то пробу необходимо разбавить дистиллированной водой таким образом, чтобы концентрация бора в полученном растворе составляла от 0,5 до 2,5 $мг/дм^3$. Коэффициент разбавления (Q) равен соотношению объемов разбавленной и исходной пробы, взятой для разбавления.

7. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию бора в пробе вычисляют по формуле:

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

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

$X_{изм}$ – результат измерения массовой концентрации бора по п. 6, мг/дм^3;

Q – коэффициент разбавления пробы, равный соотношению объемов мерной колбы и пипетки, использованных при разбавлении по п. 6. Если пробу не разбавляют, то $Q = 1$.

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