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

Методические указания
МУК 4.1.1256—03

1. Введение

1.1. Назначение и область применения

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

Диапазон измеряемых концентраций 0,005—2,0 мг/дм^3.

Допустимо присутствие до 1 г/дм^3 щелочных, щелочно-земельных элементов, магния, алюминия, хлоридов, нитратов, сульфатов; до 20 мг/дм^3 меди, железа; до 2 мг/дм^3 свинца; до 1 мг/дм^3 марганца, кобальта, никеля.

1.2. Физико-химические и токсикологические свойства цинка

Цинк – голубовато-серебристый металл.

Физические характеристики: температура плавления 419,5 °С, температура кипения 906,2 °С, плотность 7,14.

Химические свойства: растворяется в кислотах и щелочах.

Токсическое действие цинка: у рабочих, занятых в производстве цинковой пыли, обнаружены выраженные атрофические и субатрофические катары верхних дыхательных путей. При хроническом воздействии пыли цинка отмечаются желудочно-кишечные рас-

стройства и гипохромная анемия. Появляются жалобы на бессонницу, раздражительность, снижение памяти, потливость по ночам, шум в ушах и снижение слуха. На рентгенограмме – усиление легочного рисунка, эмфизема, начальные признаки пневмосклероза. Повышена заболеваемость верхних дыхательных путей, распространен кариес зубов. (Вредные вещества в промышленности: Справочник /Под общ. ред. Н. В. Лазарева. Л.: Химия, 1977. Т. III.)

Цинк относится к веществам 3-го класса опасности.

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

2. Характеристика погрешности измерений

Характеристика погрешности измерений (граница допускаемой относительной погрешности измерений для доверительной вероятности $P = 0,95$) приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика погрешности измерений для доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерения, мг/дм^3	Характеристика погрешности измерений, $\pm \delta$, %
от 0,005 до 0,1 включительно	25
свыше 0,1 до 2,0 включительно	15

3. Метод измерений

Флуоресцентный метод измерений массовой концентрации цинка основан на образовании комплексного соединения с 8-меркаптохинолином в среде ацетатного буфера (pH 4,6—4,9), экстракции его хлороформом и измерении интенсивности флуоресценции экстракта. Для устранения мешающего влияния меди используют 8,8'-дихинолилдисульфид, а железа – 1,10-фенантролин.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

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

4.1. Средства измерений

Анализатор жидкости «Флюорат-02» или другой люминесцентный анализатор, флуориметр или спектрофлуориметр, удовлетворящий 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 2-1 000-2, 2-100-2, 2-50-2, 2-25-2	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 цинка: массовая концентрация 1 $мг/см^3$, границы допускаемого значения относительной погрешности ± 1 %.	

4.2. Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
Натрий 8-меркаптохинолинат 2-водный, ч. д. а.	ТУ 6-09-4933—68
Аскорбиновая кислота	Р.73.941.09
Натрий уксусно-кислый трехводный, ос. ч.	ТУ 6-09-1567—78
Кислота азотная, х. ч.	ГОСТ 4461
Кислота уксусная, х. ч.	ГОСТ 61
Пероксид водорода, х. ч.	ГОСТ 10929
1,10-фенантролин	ТУ 6-09-40-2472—87
Хлороформ, ч. д. а.	ТУ 6-09-4263—76
Аммиак водный, х. ч.	ГОСТ 3760
8,8'-дихинолилдисульфид, ч. д. а.	ТУ 6-09-16-907—84

Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ 18300

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

4.3. Вспомогательное оборудование и материалы

Бидистиллятор или аппарат для перегонки воды кварцевый или стеклянный	ТУ 25.11-1592—81
Чашки кварцевые, вместимостью 50 и 100 $см^3$ или стакан лабораторный термостойкий, вместимостью 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 19908 ГОСТ 25336
Воронки делительные, вместимостью 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 25336
Воронки лабораторные	ГОСТ 25336
Фильтры обеззоленные «красная лента»	ТУ 6-09-1678—86
Бумага индикаторная универсальная	ТУ 6-09-1181—76
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 пробы, приготовление вспомогательных растворов и растворов для градуировки, 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.

Объем отбираемой пробы – не менее 250 $см^3$ при предполагаемой концентрации цинка менее 0,2 $мг/дм^3$ и не менее 50 $см^3$ при более высокой концентрации. Для хранения и транспортирования проб используют сосуды из полиэтилена или фторопласта.

Пробы консервируют добавлением концентрированной азотной кислоты из расчета 3 $см^3$ на 1 $дм^3$ пробы. Срок хранения консервированной пробы – 3 дня.

Незаконсервированную пробу необходимо проанализировать в течение 4 ч с момента отбора. Если пробу не консервировали, то пе-

ред выполнением анализа ее подкисляют раствором азотной кислоты по п. 5.2.7 из расчета 3 $см^3$ на 1 $дм^3$ пробы.

5.2. Приготовление растворов

5.2.1. Получение бидистиллированной воды

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

5.2.2. Раствор 8,8'-дихинолилдисульфида в хлороформе, массовая концентрация 0,2 г/$дм^3$

В 100 $см^3$ хлороформа растворяют 20 мг 8,8'-дихинолилдисульфида. Срок хранения раствора в холодильнике – 3 месяца.

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

В 100—150 $см^3$ бидистиллированной воды растворяют 13,6 г уксусно-кислого натрия, переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$, приливают 5,5 $см^3$ концентрированной уксусной кислоты, перемешивают и разбавляют до метки бидистиллированной водой.

Раствор необходимо хранить в полиэтиленовой посуде, срок хранения – 3 месяца.

5.2.4. Раствор аскорбиновой кислоты, массовая концентрация 2 г/$дм^3$

В 100 $см^3$ бидистиллированной воды растворяют 200 мг аскорбиновой кислоты. Срок хранения раствора в холодильнике – 3 дня.

5.2.5. Раствор 1,10-фенантролина в этаноле, массовая концентрация 5 г/$дм^3$

В 50 $см^3$ этанола растворяют 250 мг 1,10-фенантролина. Срок хранения раствора в холодильнике – 3 месяца. Признаком его непригодности является появление окраски.

5.2.6. Раствор 8-меркаптохинолината натрия, массовая концентрация 1 г/$дм^3$

В 25 $см^3$ бидистиллированной воды растворяют 25 мг 8-меркаптохинолината натрия. Допускается опалесценция или помутнение раствора. Приготовленный раствор фильтровать запрещается.

Срок хранения раствора при комнатной температуре – 1 сутки, в холодильнике – до 3 суток.

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

Разбавляют 7 $см^3$ концентрированной азотной кислоты до 1 000 $см^3$ бидистиллированной водой. Раствор хранят в сосуде из полиэтилена или фторопласта. Срок хранения не ограничен.

5.2.8. Раствор цинка, массовая концентрация 100,0 мг/$дм^3$

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ переносят 5 $см^3$ ГСО состава водного раствора ионов цинка массовой концентрации 1 мг/$см^3$, добавляют 1 $см^3$ раствора азотной кислоты по п. 5.2.7 и разбавляют до метки бидистиллированной водой. Срок хранения раствора – 3 месяца.

5.2.9. Раствор цинка, массовая концентрация 1,0 мг/$дм^3$

Раствор готовят двукратным разбавлением раствора с концентрацией 100,0 мг/$дм^3$ (п. 5.2.8). Для этого 10 $см^3$ более концентрированного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, добавляют 1 $см^3$ раствора азотной кислоты по п. 5.2.7 и разбавляют до метки бидистиллированной водой. Срок хранения раствора концентрации 10 мг/$дм^3$ – 1 месяц, концентрации 1 мг/$дм^3$ – 1 неделя.

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

В делительную воронку вместимостью 50 $см^3$ помещают 5 $см^3$ бидистиллированной воды, приливают 1 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты по п. 5.2.4, 5 $см^3$ ацетатного буферного раствора по п. 5.2.3, 1 $см^3$ раствора 1,10-фенантролина по п. 5.2.5 и 1 $см^3$ раствора 8-меркаптохинолината натрия по п. 5.2.6. *Запрещается изменять указанный порядок добавления реагентов.*

Через 2 мин приливают 5 $см^3$ хлороформа и экстрагируют 8-меркаптохинолинат цинка в течение 1 мин. После разделения слоев нижний слой фильтруют через фильтр «красная лента» в кювету прибора «Флюорат-02» (раствор № 1).

Аналогичным образом готовят раствор № 2, используя вместо бидистиллированной воды 5 $см^3$ раствора цинка с концентрацией 1 мг/$дм^3$ по п. 5.2.9.

5.4. Градуировка анализатора и контроль стабильности градуировочной характеристики

Градуировку прибора осуществляют путем измерения сигналов флуоресценции растворов, приготовленных по п. 5.3. При градуи-

ровке прибора и всех измерениях в канале возбуждения используют светофильтр № 11, а в канале регистрации – светофильтр № 5.

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 1,000.

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

Входят в меню «Градуировка», устанавливают С0 = 0 и С1 = 1,000. Значение параметра «J0» устанавливают по раствору № 1, а «J1» – по раствору № 2. При этом значения параметров «С2» – «С6» и «J2» – «J6» должны быть равны нулю.

Контроль стабильности градуировочной характеристики состоит в проведении измерений концентрации цинка в нескольких специально приготовленных смесях (табл. 2). Приготовление образца для измерения производится согласно п. 5.3. На стадии освоения методики контроль производится ежедневно перед началом измерения проб, а в дальнейшем – после замены партии реактивов, буферного раствора и стандартных образцов, но не реже 1 раза в неделю.

Таблица 2

Смеси для контроля стабильности градуировочной характеристики анализатора

№ смеси	Компоненты	Объем, $см^3$	Концентрация цинка, $мг/дм^3$	Относительная погрешность (P = 0,95), %
1	Раствор цинка по п. 5.2.9		1,0	1,6
2	Смесь № 1 Азотная кислота по п. 5.2.7 Бидистиллированная вода	50 1 до 100	0,5	1,8
3	Смесь № 1 Азотная кислота по п. 5.2.7 Бидистиллированная вода	20 1 до 100	0,2	1,8
4	Смесь № 1 Азотная кислота по п. 5.2.7 Бидистиллированная вода	10 1 до 100	0,1	1,8

Градуировка признается стабильной, если полученное значение концентрации цинка в смеси отличается от известного не более чем

на 10 % в диапазоне 0,5—2,0 мг/дм^3 и на 20 % при более низких концентрациях.

При несоответствии полученных результатов указанным нормативам процесс градуировки необходимо повторить.

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

Для приборов модификаций «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3», не имеющих энергонезависимой памяти, контроль стабильности градуировочной характеристики проводят после каждой новой градуировки прибора.

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

6. Выполнение измерений

При выполнении измерений массовой концентрации цинка должны быть выполнены следующие работы: маскирование мешающих компонентов, приготовление экстрактов проб и измерение интенсивности их флуоресценции.

Для проведения определения отбирают не менее двух аликвотных порций исследуемого образца. Объем аликвотной порции зависит от предполагаемой концентрации цинка (табл. 3).

Таблица 3

Рекомендуемые аликвотные порции пробы в зависимости от предполагаемой концентрации цинка

Предполагаемая концентрация цинка, мг/дм^3	Объем аликвотной порции, см^3	Степень концентрирования, (K)
от 0,005 до 0,1 включительно	50	10
свыше 0,1 до 2,0 включительно	5	1

Указанный в табл. 3 объем пробы помещают в делительную воронку вместимостью 50 или 100 см^3, контролируют pH при помощи универсальной индикаторной бумаги и при необходимости добавляют по каплям аммиак водный до достижения pH раствора 3—5 (не выше!).

К раствору в делительной воронке добавляют 1 см^3 раствора аскорбиновой кислоты по п. 5.2.4, 5 см^3 буферного раствора с pH 4,6—4,9 по п. 5.2.3 и 5 см^3 раствора 8,8'-дихинолилдисульфида в хлороформе по п. 5.2.2. Экстрагируют в течение 2 мин комплексное соединение меди с образовавшимся 8-меркаптохинолином. После разделения слоев экстракт отделяют и отбрасывают.

К раствору в делительной воронке добавляют 1 см^3 раствора 1,10-фенантролина (п. 5.2.5), 1 см^3 раствора 8-меркаптохинолината натрия (п. 5.2.6) и через 2 мин 5 см^3 хлороформа. **Запрещается** *изменять указанный порядок добавления реагентов.*

Экстрагируют 8-меркаптохинолинат цинка в течение 1 мин и после разделения слоев органический экстракт фильтруют через фильтр «красная лента» в кювету прибора «Флюорат-02». Измеряют интенсивность флуоресценции экстракта не менее двух раз и вычисляют среднее арифметическое.

Примечание. Допускается не проводить экстракцию с 8,8'-дихинолилдисульфидом, если концентрация меди в пробе не превышает 0,1 мг/дм^3. В этом случае после добавления буферного раствора сразу добавляют раствор 1,10-фенантролина.

7. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию цинка в пробе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C_{изм}}{K}, \text{ где} \qquad (1)$$

X – концентрация цинка в анализируемом объекте, мг/дм^3;

$C_{изм}$ – измеренная концентрация цинка в экстракте пробы, мг/дм^3;

K – степень концентрирования (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

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

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