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

Методические указания
МУК 4.1.1255—03

1. Введение

1.1. Назначение и область применения

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

Диапазон измеряемых концентраций алюминия в пробах природных и питьевых вод 0,01—5,0 мг/дм^3. Допускается разбавление пробы при высоком содержании алюминия, но не более чем в 10 раз.

Допустимо присутствие до 1 г/дм^3 аммония, щелочных, щелочно-земельных элементов, до 100 мг/дм^3 фосфата, до 5 мг/дм^3 фторида, до 10 мг/дм^3 цинка, свинца, до 2 мг/дм^3 железа, 0,5 мг/дм^3 хрома, 0,1 мг/дм^3 меди.

1.2. Физико-химические и токсикологические свойства алюминия

Алюминий – серебристый или светло-серый металл.

Физические характеристики: температура плавления технического Al (99,5 %) 658 °С, температура кипения 2 348...2 486 °С, плотность 2,7. Хорошо проводит тепло и электрический ток.

Химические свойства: растворяется в щелочах, соляной и серной кислотах. Покрыт тонкой пленкой оксида, защищающей от коррозии. Мелкая пыль в воздухе взрывоопасна.

Токсическое действие заключается, с одной стороны, в механическом раздражении легочной ткани, с другой – в осаждении белков и образовании необратимых белковых соединений в виде волокнистых субстанций без признаков воспаления.

Алюминий относится к веществам 3-го класса опасности.

Предельно допустимые концентрации алюминия в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляют 0,2 (0,5) мг/дм^3 (Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. ГН 2.1.5.1093—02).

Предельно допустимые концентрации алюминия 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).

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 алюминия, мг/дм^3	Значения характеристики погрешности, $\pm \delta$, %
от 0,01 до 0,05 включительно	50
свыше 0,05 до 0,2 включительно	30
свыше 0,2 до 5,0 включительно	20

3. Метод измерений

Метод измерений основан на взаимодействии ионов алюминия с люмогаллионом в среде ацетатного буфера (pH 4,6—4,9) с образованием флуоресцирующего комплекса в присутствии маскирующего агента – аскорбиновой кислоты, с последующим измерением интенсивности флуоресценции.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

При выполнении измерений массовой концентрации алюминия применяются следующие средства измерения, 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, 2-25-2, 2-1 000-2, 2-200-2	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 алюминия (III): массовая концентрация 1 $мг/см^3$, границы допускаемого значения относительной погрешности ± 1 %.	

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

4.2. Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
Кислота соляная, ос. ч.	ГОСТ 14261
Натрий уксусно-кислый трехводный, ос. ч.	ТУ 6-09-1567—78
Уксусная кислота, ос. ч.	ГОСТ 18270
Люмогаллион, ч. д. а.	ТУ 6-09-3122—66
Аскорбиновая кислота, фарм.	Р.73.941.09

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

4.3. Вспомогательные устройства и материалы

Бидистиллятор или аппарат для перегонки воды (кварцевый или стеклянный)	ТУ 25.11-1592—81
Колбы плоскодонные, вместимостью 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 25336
Воронки лабораторные	ГОСТ 25336
Стакан лабораторный термостойкий, вместимостью 50 и 100—150 $см^3$	ГОСТ 25336
Электроплитка бытовая	ГОСТ 14919
Фильтры обеззоленные «синяя лента»	ТУ 6-09-1678—86
Бумага индикаторная универсальная	ТУ 6-09-1181—76

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 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 производится по ГОСТ Р 51593, поверхностных вод – по ГОСТ 17.1.5.05. Для хранения и транспортирования проб используют сосуды из полиэтилена или фторопласта.

Объем отбираемой пробы составляет 100 $см^3$.

При определении общего алюминия пробу консервируют добавлением концентрированной соляной кислоты из расчета 1 $см^3$ на 1 $дм^3$ пробы, выдерживают 8—12 ч и фильтруют через фильтр «синяя лента» или мембранные фильтры с размером пор 0,45 мкм, отбрасывая первые 25 $см^3$ фильтрата.

Если проба фильтруется очень медленно, то фильтр предварительно промывают 25 $см^3$ раствора соляной кислоты по п. 5.2.3, а затем фильтруют пробу.

При определении растворимых форм алюминия пробу сначала фильтруют, а затем консервируют соляной кислотой в том же соотношении. Время хранения пробы до фильтрования не должно превышать 4 ч.

Далее в тексте отфильтрованная и законсервированная проба будет называться «подготовленная проба».

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 соляной кислоты, объемная доля 1 %

В стакан из термостойкого стекла помещают 500 $см^3$ бидистиллированной воды и медленно, при помешивании, добавляют 5 $см^3$ концентрированной соляной кислоты.

Срок хранения не ограничен.

5.2.3. Раствор соляной кислоты, объемная доля 0,1 %

В стакан из термостойкого стекла помещают 450 $см^3$ бидистиллированной воды и добавляют 50 $см^3$ раствора соляной кислоты по п. 5.2.2.

5.2.4. Раствор люмогаллиона, молярная концентрация 0,00025 моль/$дм^3$

Навеску 17,2 мг люмогаллиона растворяют в 200 $см^3$ бидистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в холодильнике в течение двух месяцев.

5.2.5. Раствор аскорбиновой кислоты, массовая концентрация 2 мг/$см^3$

В 100 $см^3$ бидистиллированной воды растворяют 200 мг аскорбиновой кислоты.

Срок хранения – не более 3 дней.

5.2.6. Ацетатный буферный раствор, pH 4,6—4,9

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

Срок хранения – 3 месяца.

5.2.7. Раствор алюминия, массовая концентрация 100 мг/$дм^3$

Для приготовления указанного раствора отбирают 5 $см^3$ ГСО состава раствора ионов алюминия массовой концентрации 1 мг/$см^3$, помещают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, добавляют 0,5 $см^3$ раствора соляной кислоты по п. 5.2.2, доводят до метки бидистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Срок хранения раствора – 3 месяца.

5.2.8. Раствор алюминия, массовая концентрация 10 мг/$дм^3$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 10 $см^3$ раствора, приготовленного по п. 5.2.7, прибавляют 1 $см^3$ раствора соляной кислоты (п. 5.2.2) и разбавляют до метки бидистиллированной водой.

Срок хранения раствора – 3 недели.

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

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 1 $см^3$ раствора алюминия по п. 5.2.8, приливают 1 $см^3$ раствора соляной кислоты по п. 5.2.2 и разбавляют до метки бидистиллированной водой.

Срок хранения раствора – 1 неделя.

5.3. Приготовление растворов для градуировки анализатора

В мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ помещают 10 $см^3$ бидистиллированной воды (раствор № 1). Во вторую мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ вводят 10 $см^3$ раствора алюминия (п. 5.2.9) с концентрацией 0,1 мг/$дм^3$ (раствор № 2). Затем в обе колбы прибавляют по 2,5 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты (п. 5.2.5), по 5 $см^3$ раствора люмогаллиона (п. 5.2.4) и 5 $см^3$ ацетатного буферного раствора (п. 5.2.6). Содержимое колб доводят до метки бидистиллированной водой, перемешивают и выдерживают до начала измерений не менее 45 мин, защищая от прямых солнечных лучей.

5.4. Градуировка анализатора и контроль стабильности градуировочной характеристики

При градуировке прибора и всех измерениях в канале возбуждения используют светофильтр № 19, а в канале регистрации – светофильтр № 17.

Градуировку анализатора осуществляют путем измерения сигналов флуоресценции растворов, приготовленных по п. 5.3. Градуировочные растворы и растворы для контроля стабильности градуировочной характеристики необходимо готовить одновременно с приготовлением растворов анализируемых проб по п. 6.

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

Установку режима «Фон» производят при помощи раствора № 1, а установление параметра «А» в режиме «Градуировка» (нажатием клавиши «Г») – при помощи раствора № 2. Параметр «С» задается равным 0,100.

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

Входят в меню «Градуировка», устанавливают С0 = 0 и С1 = 0,100. 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.

Диапазон измерений концентраций алюминия по градуировочной характеристике 0,01—1,0 мг/дм^3.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводится при измерении алюминия в каждой серии проб. Он состоит в проведении не менее двух параллельных измерений концентрации алюминия в одной или нескольких смесях (табл. 2, смеси №№ 2—8). Приготовление образца для измерения производится согласно п. 5.3.

Градуировка признается стабильной, если расхождение между аттестованным и измеренным значениями концентрации алюминия в смесях не превышает 10 % в диапазоне 0,1—1,0 мг/дм^3 и 20 % при меньших концентрациях. При несоответствии полученных результатов указанным нормативам процесс градуировки необходимо повторить.

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

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

Таблица 2

Смеси для контроля стабильности градуировочной характеристики анализатора

№ смеси	Компоненты	Объем, $см^3$	Концентрация алюминия, $мг/дм^3$	Относительная погрешность ($P = 0,95$), %
1	Раствор алюминия (п. 5.5.8)		10,0	1,4
2	Смесь № 1 Соляная кислота по п. 5.2.2 Бидистиллированная вода	10 1 до 100	1,0	1,6
3	Смесь № 2 Соляная кислота по п. 5.2.2 Бидистиллированная вода	50 1 до 100	0,5	1,8
4	Смесь № 2 Соляная кислота по п. 5.2.2 Бидистиллированная вода	20 1 до 100	0,2	1,8
5	Смесь № 2 Соляная кислота по п. 5.2.2 Бидистиллированная вода	10 1 до 100	0,1	1,8
6	Смесь № 5 Соляная кислота по п. 5.2.2 Бидистиллированная вода	50 1 до 100	0,05	2,0
7	Смесь № 5 Соляная кислота по п. 5.2.2 Бидистиллированная вода	20 1 до 100	0,02	2,0
8	Смесь № 5 Соляная кислота по п. 5.2.2 Бидистиллированная вода	10 1 до 100	0,01	2,0

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

6. Выполнение измерений

Для каждой подготовленной пробы выполняют два параллельных определения концентрации алюминия.

При выполнении измерений должны быть выполнены следующие работы: переведение алюминия в реакционноспособную форму, приготовление рабочих растворов и определение концентрации алюминия.

Для выполнения измерений при концентрации алюминия выше 1,0 мг/дм^3 подготовленную пробу разбавляют 0,1 %-ным раствором соляной кислоты по п. 5.2.3 таким образом, чтобы концентрация алюминия в разбавленной пробе составляла от 0,2 до 0,8 мг/дм^3. Коэффициент разбавления (Q_1) равен соотношению объемов разбавленной пробы и аликвотной порции исходной подготовленной пробы.

Для проведения анализа отбирают в термостойкий стакан аликвотную порцию подготовленной пробы (объем аликвотной порции составляет 10 см^3), кипятят в течение 15 мин. Одновременно готовят холостую пробу, для чего берут 10 см^3 соляной кислоты по п. 5.2.3 и также кипятят в течение 15 мин.

Полученные растворы количественно переносят в мерные колбы вместимостью 25 см^3, добавляют 2,5 см^3 раствора аскорбиновой кислоты (п. 5.2.5), 5 см^3 раствора люмогаллиона (п. 5.2.4) и 5 см^3 ацетатного буферного раствора (п. 5.2.6), доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают.

Через 45 мин производят определение концентрации алюминия на приборе «Флюорат-02», делая для каждого раствора по два последовательных отсчета и вычисляя среднее арифметическое.

Если измеренная концентрация алюминия в пробе превышает 1,0 мг/дм^3, то пробу необходимо разбавить раствором соляной кислоты (п. 5.2.3) таким образом, чтобы концентрация алюминия в разбавленной пробе составляла от 0,2 до 0,8 мг/дм^3, и повторить определение.

7. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию алюминия в пробе (X, мг/дм^3) вычисляют по формуле:

$$X = (C_{изм} - C_o) \cdot Q_1, \text{ где} \qquad (1)$$

$C_{изм}$ – измеренная концентрация алюминия в рабочем растворе, мг/дм^3;

C_o – концентрация алюминия в холостой пробе, мг/дм^3;

Q_1 – коэффициент разбавления пробы при содержании алюминия выше 1,0 мг/дм^3, равный соотношению конечного объема пробы и аликвотной порции разбавляемой подготовленной пробы. Если пробу не разбавляют, то $Q_1 = 1$.

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), δ (%), $P = 0{,}95$, где δ – характеристика погрешности (табл. 1), %;
- $\overline{X} \pm \Delta$, 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