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

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

Методические указания
МУК 4.1.1262—03

1. Введение

1.1. Назначение и область применения

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

Диапазон измеряемых концентраций 0,005—50 мг/дм^3.

Определению нефтепродуктов не мешают жиры, гуминовые вещества, насыщенные углеводороды природного происхождения. Методика не обеспечивает характеристик погрешности, приведенных в п. 2, при определении в водах легких нефтепродуктов (бензин), а также индивидуальных соединений, входящих в состав нефтепродуктов.

1.2. Физико-химические и токсикологические свойства нефтепродуктов

Нефть представляет собой сложную смесь органических соединений, главным образом углеводородов, относящихся к гомологическим рядам парафиновых углеводородов, циклопарафинов, ароматических углеводородов и многоядерных углеводородов.

При перегонке нефти получают нефтепродукты (НП), отличающиеся по температурам кипения: бензин (не выше 205 °С), лигроин (120—240 °С), реактивное и газотурбинное топливо (150—280 °С), керосин (180—320 °С), дизельное топливо (270—400 °С).

В результате отгона фракций, выкипающих до 300 °С, остается мазут. Из мазута при вакуумной перегонке получают масляные фракции нефти. А в остатке – гудрон, из которого получают битумы.

Сырая нефть, а также основные продукты ее переработки представляют собой маслянистые или вязкие жидкости от светло-желтого до темно-коричневого цвета плотностью 0,73—1,04 г/см^3. Растворяются в органических растворителях, в воде практически не растворимы.

Токсическое действие. Отравления нефтью и нефтепродуктами вызывают функциональные изменения со стороны ЦНС, снижение кровяного давления, сдвиги со стороны сердечно-сосудистой системы, поражения печени, нарушение желудочной секреции.

Высокое содержание ароматических углеводородов может угрожать хроническими отравлениями с изменением крови и кроветворных органов. Низкокипящие фракции обладают наркотическим действием, у высококипящих более выражено канцерогенное действие. (Вредные вещества в промышленности. Т. 1: Органические соединения: Справочник /Под общ. ред. Н. В. Лазарева и И. Д. Гадан-ской. 7-е изд. Л.: Химия, 1977. 608 с.).

Нефть и нефтепродукты относятся к веществам 4-го класса опасности. Лимитирующий показатель вредности всех нефтепродуктов органолептический.

Предельно допустимые концентрации в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляют 0,3 мг/дм^3 (Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. ГН 2.1.5.689—98).

Предельно допустимые концентрации нефтепродуктов в питьевой воде составляют 0,1 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 ± δ, %
от 0,005 до 0,01 включительно	65
свыше 0,01 до 0,5 включительно	40
свыше 0,5 до 50,0 включительно	25

3. Метод измерений

Флуориметрический метод измерения массовой концентрации нефтепродуктов основан на экстракции их гексаном и измерении интенсивности флуоресценции экстракта.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

При выполнении измерений массовой концентрации нефтепродуктов используют следующие средства измерений, 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

Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности, вместимостью 10 см^3 — ГОСТ 29169

Пипетки градуированные 2-го класса точности, вместимостью 1, 2, 5 см^3 — ГОСТ 29227

Колбы мерные 2-50-2, 2-25-2	ГОСТ 1770
Цилиндры мерные 2-100 и 2-25	ГОСТ 1770
Государственный стандартный образец состава раствора нефтепродуктов в гексане (массовая концентрация 1 мг/см^3, погрешность не более ± 5 %), например ГСО 7950 – 2001 или ГСО 7422—97 – для градуировки анализатора.	
Государственный стандартный образец состава нефтепродуктов в водорастворимой матрице (ГСО 7117—94) – для контроля погрешности.	

Все применяемые средства измерения должны быть поверены в установленные сроки. Допускается использование других средств измерений и стандартных образцов с аналогичными или лучшими метрологическими характеристиками.

4.2. Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
Гексан	ТУ 6-09-3375—78
Кислота соляная, х. ч.	ГОСТ 3118
Натрия гидроксид, х. ч.	ГОСТ 4328

Допускается применение реактивов, изготовленных по иной нормативно-технической документации с техническими характеристиками не хуже, чем у указанных. Требования к чистоте гексана изложены в п. 5.2.

4.3. Вспомогательное оборудование

Колба коническая, вместимостью 1000 см^3	ГОСТ 25336
Делительная воронка, вместимостью 250 см^3	ГОСТ 25336

Способ подготовки посуды приведен в п. 10.

5. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: отбор проб, приготовление растворов, градуировка анализатора жидкости «Флюорат-02» и контроль чистоты гексана.

5.1. Отбор 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.

Отбор проб воды производится в стеклянную посуду. *Попадание пленки нефтепродуктов в отбираемую пробу недопустимо!* Анализ необходимо выполнить в течение 3 ч после отбора проб, либо провести экстракцию нефтепродуктов согласно п. 6. Гексановый экстракт проб может храниться в течение 1 недели в колбе с пришлифованной пробкой в условиях, исключающих улетучивание растворителя.

Объем отбираемой пробы 100 $см^3$. Подготовленная и высушенная посуда для отбора проб проверяется на чистоту, для чего ее промывают гексаном (не менее 5 $см^3$), сливают его в кювету анализатора «Флюорат-02» и измеряют в режиме «Фон» (или «J0»). Полученное значение не должно отличаться от значений, полученных при проверке чистоты гексана (п. 5.2) более чем на 10 %.

5.2. Проверка чистоты гексана

Устанавливают в кюветное отделение кювету с гексаном и нажимают клавишу «Ф» (модификации «Флюорат-02—1» и «Флюорат-02-3») или регистрируют значение «J0» (модификации «Флюорат-02-2М» и «Флюорат-02—3М»). Записывают в журнал полученное значение ($Ф_{гекс}$). Помещают в кюветное отделение кювету с раствором НП с концентрацией $С_{нп}$ = 10 мг/$дм^3$ в гексане и нажимают клавишу «Ф» (или регистрируют значение «J0»). Записывают полученное значение ($Ф_{НП}$) в журнал. По формуле (1) рассчитывают минимально определяемую концентрацию НП в гексане ($С_{мин}$, мг/$дм^3$), которая ограничивает нижнюю границу диапазона определения НП.

$$С_{мин} = 0{,}1 \cdot \frac{Ф_{гекс}}{Ф_{НП} - Ф_{гекс}} \cdot С_{НП} \qquad (1)$$

Минимально определяемая концентрация НП в воде с учетом концентрирования в 10 раз ниже, чем $С_{мин}$.

Гексан пригоден для выполнения определения, если полученное значение минимально определяемой концентрации НП в воде не превосходит ранее заданного значения (например, 0,2 ПДК). В противном случае растворитель необходимо заменить или произвести его очистку.

Примечание. В процессе измерения фонового сигнала проверяют чистоту кюветы. В кювету помещают гексан, измеряют сигнал как описано выше, выливают гексан, снова заполняют кювету новой порцией гексана и измеряют сигнал. Если наблюдается уменьшение сигнала, процесс повторяют до тех пор, пока сигнал не перестанет уменьшаться (обычно кювета отмывается за 1—2 раза). В качестве окончательного значения $Ф_{гекс}$ принимают последнее значение.

5.3. Приготовление растворов

5.3.1. Раствор гидроксида натрия, массовая доля 5 %

В 95 г дистиллированной воды растворяют 5 г гидроксида натрия. Срок хранения раствора в сосуде из полиэтилена – 2 месяца.

5.3.2. Раствор соляной кислоты, объемная доля 3 %

В коническую колбу из термостойкого стекла помещают 970 $см^3$ воды и постепенно, тщательно перемешивая, добавляют 30 $см^3$ соляной кислоты. Срок хранения не ограничен.

5.3.3. Раствор НП в гексане, массовая концентрация 100 мг/$дм^3$

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают 5 $см^3$ стандартного образца состава раствора нефтепродуктов в гексане, разбавляют гексаном до метки и тщательно перемешивают.

Раствор устойчив не менее 3 месяцев при хранении в холодильнике в колбе с пришлифованной пробкой в условиях, исключающих улетучивание растворителя.

5.3.4. Раствор для градуировки анализатора, массовая концентрация НП 10 мг/$дм^3$

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ отбирают 5 $см^3$ раствора нефтепродуктов с концентрацией 100 мг/$дм^3$, разбавляют до метки гексаном и тщательно перемешивают.

Раствор устойчив не менее 3 месяцев при хранении в холодильнике в колбе с пришлифованной пробкой в условиях, исключающих улетучивание растворителя.

Для приготовления градуировочного раствора используют гексан из той же партии, что и для экстракции нефтепродуктов из проб. При замене партии гексана необходимо проверить его чистоту (п. 5.2) и при отличии от прежних значений концентрации примесей нефтепродуктов более чем на 10 % градуировочные растворы необходимо приготовить заново.

Посуда для приготовления растворов должна быть подготовлена в соответствии с п. 10.

Примечание. При известном источнике загрязнения для градуировки анализатора допускается использовать растворы нефтепродукта в гексане, составляющего основу загрязнения. Методика приготовления раствора с концентрацией 100 мг/дм^3 приведена в п. 11.

5.4. Градуировка анализатора

Градуировку прибора осуществляют путем измерения сигналов флуоресценции раствора нефтепродуктов и чистого растворителя – гексана. При градуировке прибора и всех измерениях в канале возбуждения используют светофильтр № 1, а в канале регистрации – светофильтр № 3.

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

Настройку режима «Фон» производят при помощи растворителя. Для этого помещают в кюветное отделение кювету с гексаном и нажимают клавишу «Ф». Для градуировки анализатора используют раствор НП с концентрацией 10 мг/дм^3. Устанавливают следующие значения параметров: C = 10,00. В кюветное отделение помещают кювету с градуировочным раствором (концентрация НП равна 10 мг/дм^3) и нажимают клавишу «Г».

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

Входят в меню «Градуировка», устанавливают C0 = 0 и C1 = 10,00. При помощи клавиш со стрелками переводят курсор на ячейку со значением параметра «J0», в кюветное отделение помещают кювету с гексаном и нажимают клавишу «Ent». Затем переводят курсор на ячейку со значением параметра «J1», в кюветное отделение помещают кювету с градуировочным раствором с концентрацией НП 10 мг/дм^3 и нажимают клавишу «Ent». При этом значения параметров «C2»—«C6» и «J2»—«J6» должны быть равны нулю.

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

5.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Для контроля стабильности градуировки анализатора приготавливают 1—2 контрольные смеси с концентрацией НП 1—10 мг/дм^3,

для чего отбирают $V_к$, см^3 ($0,5 < V_к < 5$) раствора нефтепродуктов с концентрацией 100 мг/дм^3 в сухую чистую мерную колбу вместимостью 50 см^3, разбавляют до метки гексаном и тщательно перемешивают. Концентрация НП в полученной смеси ($C_к$, мг/дм^3) составляет

$$C_к = \frac{100 \cdot V_к}{50} = 2 \cdot V_к \qquad (2)$$

Измеряют концентрацию НП в полученных растворах в режиме «Измерение». Градуировка признается стабильной, если измеренное значение концентрации НП в смесях отличается от $C_к$ не более чем на 10 %. В противном случае градуировку анализатора необходимо повторить.

При ожидаемой концентрации НП в экстракте менее 1 мг/дм^3 (анализ чистых проб) проводят дополнительный контроль стабильности градуировочной характеристики. С этой целью приготавливают 1—2 контрольные смеси с концентрацией НП 0,1—1 мг/дм^3, для чего отбирают $V_к$, см^3 ($0,5 < V_к < 5$) раствора нефтепродуктов с концентрацией 10 мг/дм^3 в сухую чистую мерную колбу вместимостью 50 см^3, разбавляют до метки гексаном и тщательно перемешивают. Концентрация НП в полученной смеси ($C_к$, мг/дм^3) составляет

$$C_к = \frac{10 \cdot V_к}{50} = 0,2 \cdot V_к \qquad (3)$$

Измеряют концентрацию НП в полученных растворах в режиме «Измерение». Градуировка признается стабильной, если измеренное значение концентрации НП в смесях отличается от $C_к$ не более чем на 40 % в диапазоне 0,05—0,2 мг/дм^3, на 20 % в диапазоне 0,2—0,5 мг/дм^3 и на 10 % при более высокой концентрации. В противном случае градуировку анализатора необходимо повторить. В случае отказа при градуировке (E13) необходимо заменить гексан на более чистый.

Примечание. Гексан, использующийся для приготовления контрольных растворов, должен удовлетворять условию: $C_{изм} < C_к$. Для приготовления растворов более низкой концентрации такой гексан непригоден. В этом случае необходимо взять более чистый гексан, заново приготовить градуировочные и контрольные растворы, произвести градуировку и выполнить процедуру контроля стабильности градуировочной характеристики.

6. Выполнение измерений

Пробу воды переносят в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$. При помощи пипетки отбирают 10 $см^3$ гексана и ополаскивают им сосуд, в котором находилась проба. Гексан помещают в делительную воронку. Проводят экстракцию нефтепродуктов, интенсивно перемешивая смесь в течение 1 мин, отстаивают до появления прозрачного верхнего слоя, который отделяют, переносят в кювету и измеряют концентрацию НП в экстракте на приборе «Флюорат-02» в режиме «Измерение». Одновременно фиксируют пропускание раствора (для модификаций «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3» при нажатии клавиши «Т», для модификаций «Флюорат-02-2М» и «Флюорат-02-3М» оно индицируется непосредственно при измерении концентрации НП). Водную фазу собирают в мерный цилиндр вместимостью 100—200 $см^3$ и точно фиксируют ее объем.

Если концентрация нефтепродуктов в экстракте выше 10 $мг/дм^3$ то допускаются измерения без разбавления экстракта в диапазоне концентраций 10—50 $мг/дм^3$, если при помощи 2—3 контрольных смесей с концентрацией НП от 10 до 50 $мг/дм^3$ установлено, что погрешность их измерения при градуировке анализатора по раствору с концентрацией 10 $мг/дм^3$ не превышает 10 %. При этом пропускание экстракта не должно быть меньше, чем пропускание раствора НП с концентрацией 50 $мг/дм^3$. Если линейность градуировочной зависимости не подтверждается или пропускание экстракта меньше, чем пропускание раствора НП с концентрацией 50 $мг/дм^3$, то пробу необходимо разбавить как описано ниже.

Если пропускание экстракта менее 0,5 (50 %), то в сухую мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ отбирают 2—5 $см^3$ экстракта и разбавляют до метки гексаном. Измеряют концентрацию нефтепродуктов в полученном растворе в режиме «Измерение». Если показание прибора в режиме «Измерение» оказывается менее 10 $мг/дм^3$, то контролируют пропускание раствора как описано выше.

Если в результате разбавления не удается добиться повышения пропускания раствора до значений, больших 0,5 (50 %), то экстракт необходимо подвергнуть дополнительной очистке путем обработки растворами соляной кислоты и гидроксида натрия как описано ниже.

При анализе проб сложного состава возможно плохое расслоение после экстракции. В этом случае дожидаются отделения 3—

4 см^3 верхнего слоя, переносят его в кювету и измеряют концентрацию нефтепродуктов как описано выше.

При наличии в пробе полярных веществ ее помещают в делительную воронку, прибавляют 20 см^3 раствора гидроксида натрия по п. 5.3.1, проводят экстракцию 10 см^3 гексана как описано выше, к экстракту добавляют 10 см^3 раствора соляной кислоты по п. 5.3.2, встряхивают воронку с полученной смесью в течение 1 мин и после разделения слоев измеряют концентрацию нефтепродуктов в верхнем гексановом слое. При необходимости (см. выше) очищенный экстракт разбавляют гексаном.

В этом случае обязательно готовят холостую пробу, для чего в делительную воронку помещают 20 см^3 раствора гидроксида натрия по п. 5.3.1, проводят экстракцию 10 см^3 гексана как описано выше, к экстракту добавляют 10 см^3 раствора соляной кислоты по п. 5.3.2, встряхивают в течение 1 мин и после разделения слоев проводят измерение. Если экстракт пробы разбавляли гексаном, то экстракт холостой пробы также разбавляют гексаном в тех же пропорциях.

При анализе проб, экстракты которых после обработки растворами кислоты и гидроксида натрия имеют пропускание менее 0,5 (50 %), гексановый экстракт подвергают дополнительной очистке на хроматографической колонке, заполненной оксидом алюминия (п. 12).

7. Обработка результатов измерений

Концентрацию нефтепродуктов в пробе воды вычисляют по формуле:

$$X_{пр} = \frac{X_{изм} \cdot V_г \cdot K_1}{V_{пр}} \cdot, \text{ где} \qquad (4)$$

$X_{пр}$ – концентрация НП в пробе воды, мг/дм^3;

$X_{изм}$ – концентрация НП в растворе гексана, мг/дм^3;

$V_г$ – объем гексана, взятый для экстракции, см^3;

$V_{пр}$ – объем пробы, см^3;

K_1 – разбавление экстракта, т. е. соотношение объемов мерной колбы и аликвотной порции экстракта. Если экстракт не разбавляют, то $K_1 = 1$.

При необходимости приготовления холостой пробы (п. 6) концентрацию НП в ней вычисляют аналогично. Результат анализа (X, мг/дм^3) находят по формуле:

$$X = X_{пр} - X_{хол} \quad (5)$$

Расчет результатов определения при хроматографической очистке экстракта приведен в п. 12.

8. Оформление результатов измерений

За результат анализа принимают значение X, вычисленное согласно п. 7 настоящей методики. Результат количественного анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

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

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X}{100} \quad (6)$$

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

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

Образцами для контроля являются образцы, полученные путем внесения таблетки ГСО 7117—94 (или аналогичного ему по метрологическим характеристикам) состава нефтепродуктов в дистиллированную воду. Приготовление образца и расчет значения концентрации

нефтепродуктов в образце производится в точном соответствии с прилож. 2 к свидетельству о метрологической аттестации ГСО 7117—94.

Используемую для приготовления контрольного образца дистиллированную воду необходимо предварительно проанализировать на содержание нефтепродуктов, концентрация которых не должна превышать 20 % от ожидаемой по процедуре приготовления в контрольном образце. При необходимости дистиллированную воду перед приготовлением образца очищают, экстрагируя примеси нефтепродуктов гексаном (не менее двух раз порциями по 50 $см^3$ на 1 $дм^3$ воды).

Подготовленный образец анализируют в точном соответствии с настоящей методикой и из полученного значения концентрации нефтепродуктов вычитают концентрацию нефтепродуктов в дистиллированной воде. Найденное значение принимают за результат анализа контрольного образца (X, мг/$дм^3$).

Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия:

$$| X - C | \le K \text{, где} \qquad (7)$$

X – результат анализа контрольного образца, мг/$дм^3$;

C – аттестованное значение концентрации НП в контрольном образце, мг/$дм^3$;

K – норматив оперативного контроля погрешности, мг/$дм^3$.

Значения норматива К вычисляют по формуле:

$$K = 0{,}01 \cdot K_{отн} \cdot C \text{, где} \qquad (8)$$

$K_{отн}$ – относительное значение норматива оперативного контроля погрешности. %.

Его значения для внутрилабораторного (P = 0,90) и внешнего контроля (P = 0,95) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Нормативы оперативного контроля погрешности измерений

Диапазон измерения, мг/$дм^3$	Норматив внешнего оперативного контроля погрешности, $K_{отн}$, % (P = 0,95)	Норматив внутрилабораторного оперативного контроля погрешности, $K_{отн}$, % (P = 0,90)
от 0,005 до 0,01 вкл.	65	55
свыше 0,01 до 0,5 вкл.	40	34
свыше 0,5 до 50 вкл.	25	21

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

10. Подготовка химической посуды для выполнения измерений

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

10.1. 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.*

10.2. Посуда предварительно отмывается водопроводной водой, затем в нее наливают приблизительно на $^1/_2$ объема кислоту (п. 10.1) 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 ополаскивают бидистиллированной водой (2—3 раза), а затем высушивают и после охлаждения промывают не менее 2—3 раз гексаном. В гексане после последней промывки измеряют остаточную концентрацию нефтепродуктов, предварительно проградуировав прибор по п. 5.4. В том случае, если она близка к нулю (не более 0,05 мг/дм^3), посуда пригодна к использованию. В противном случае требуется дальнейшая очистка посуды. Допускается контроль чистоты посуды в режиме «Фон» по п. 5.2.

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

10.4. Рекомендуется иметь отдельный набор посуды, который используется только для определения нефтепродуктов

10.5. **Категорически запрещается** *смазывать шлифы и краны делительной воронки всеми видами смазок.*

11. Методика приготовления исходного раствора нефтепродукта (в гексане), составляющего основу загрязнения пробы

Высушенную мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью V_0 = 100 см^3 взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,2 мг и при помощи пипетки с оттянутым концом вводят приблизительно 100 мг (0,10—0,12 см^3) нефтепродукта и снова взвешивают. Содержимое колбы разбавляют до метки гексаном и перемешивают. Массовую концентрацию нефтепродуктов в полученном растворе (C, мг/см^3) вычисляют по формуле:

$$C = 1\,000 \cdot (M_1 - M_o) / V_o, \text{ где} \qquad (9)$$

M_0 – исходная масса мерной колбы, г;

M_1 – масса мерной колбы с навеской, г;

V_0 – объем мерной колбы, см^3.

Допускается взвешивание навески нефтепродукта производить в бюксе. В этом случае содержимое бюкса после взвешивания растворяют в гексане, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и не менее трех раз промывают бюкс гексаном, который помещают в ту же мерную колбу, а затем содержимое колбы разбавляют до метки гексаном.

После приготовления исходного раствора приготавливают раствор с концентрацией нефтепродукта в гексане 100 мг/дм^3. Для этого в мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают пипеткой необходимый объем (V_1, см^3) исходного раствора, содержащий 5 мг нефтепродуктов, разбавляют до метки гексаном и тщательно перемешивают. Значение V_1 вычисляют по формуле:

$$V_1 = \frac{5}{C} \qquad (10)$$

Растворы устойчивы не менее 3 месяцев при хранении в колбе с пришлифованной пробкой в условиях, исключающих улетучивание растворителя.

12. Хроматографическая очистка экстракта нефтепродуктов на колонке с оксидом алюминия

Для хроматографической очистки гексанового экстракта нефтепродуктов необходимы следующие дополнительные реагенты и оборудование:

Колонка хроматографическая стеклянная (внутренний диаметр 10 мм, длина 20 см)	
Муфельная печь или электропечь сопротивления, обеспечивающая поддержание температурного режима от 150 до 600 °С с погрешностью ± 25 °С	
Натрий сернокислый безводный, х. ч.	ГОСТ 4166-76
Оксид алюминия для хроматографии	ТУ 6-09-3916—75

12.1. Подготовительные операции

12.1.1. Подготовка оксида алюминия II степени активности по Брокману

Перед употреблением оксид алюминия прокаливают при температуре 600 °С в течение 4 ч, после чего добавляют дистиллированную воду в количестве 3 % от его массы и выдерживают перед употреблением в течение суток в посуде с пришлифованной пробкой. Срок хранения в посуде с пришлифованной пробкой – 6 месяцев.

12.1.2. Подготовка хроматографической колонки

Непосредственно перед выполнением анализа необходимо подготовить хроматографическую колонку. Для этого в носик колонки помещают небольшое количество ваты, промытой гексаном. Затем к 2 г оксида алюминия, приготовленного по 12.1.1, прибавляют 10 $см^3$ гексана, взбалтывают и заполняют суспензией колонку, не допуская осушения слоя оксида алюминия*. Над слоем оксида алюминия помещают 0,5 г безводного серно-кислого натрия. После заполнения колонки и после пропускания каждой пробы колонку промывают 15 $см^3$ гексана. Последние порции гексана (3—4 $см^3$) собирают и измеряют концентрацию нефтепродуктов, которая должна быть близкой к нулевой (не более 0,1—0,2 $мг/дм^3$). В противном случае промывку колонки продолжают.

12.1.3. Очистка гексанового экстракта

В хроматографическую колонку при помощи градуированной пипетки вносят порцию экстракта, полученного по п. 6 методики (для «чистых» проб 5 $см^3$, для проб, образующих при экстракции устойчивую эмульсию – 1—2 $см^3$).

---

* При необходимости (анализ сильно загрязненных полярными веществами проб) масса оксида алюминия должна быть увеличена до 5—6 г.

Колонку промывают 10—15 $см^3$ гексана, собирая элюат в мерный цилиндр вместимостью 25 $см^3$. Объем элюата измеряют цилиндром, порцию элюата помещают в кювету и измеряют концентрацию нефтепродуктов. По окончании измерения фиксируют пропускание раствора.

Если измеренное значение «$C_{изм}$» оказывается выше 10 $мг/дм^3$ или же значение пропускания раствора меньше, чем 0,5 (50 %), то в сухую мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ отбирают 2—5 $см^3$ элюата и разбавляют до метки гексаном. Измеряют концентрацию НП в полученном растворе в режиме «Измерение».

Одновременно анализируют холостую пробу. Если гексановый экстракт обрабатывали растворами соляной кислоты и гидроксида натрия, через колонку пропускают экстракт холостой пробы в объеме равном объему очищаемого экстракта пробы. Если экстракт не обрабатывали растворами кислоты и щелочи, то через колонку пропускают такой же объем гексана, использованного для экстракции нефтепродуктов. Если элюат пробы разбавляли гексаном (см. выше), то перед измерениями аналогичным образом разбавляют элюат холостой пробы. Измеренное значение $C_{хол}$ фиксируют в журнале.

12.1.4. Обработка результатов измерения

Измеренную концентрацию НП в пробе воды вычисляют по формуле:

$$X_{пр} = \frac{X_{изм} \cdot V_г \cdot K_1 \cdot K_2}{V_{пр}}, \text{ где} \qquad (11)$$

K_2 – разбавление экстракта при очистке, равное соотношению объемов полученного элюата и исходной аликвотной порции экстракта, взятой для очистки. Остальные обозначения – те же, что и в п. 7.

Концентрацию НП в холостой пробе ($X_{хол}$) вычисляют аналогично. За результат анализа принимают разность

$$X = X_{пр} - X_{хол} \qquad (12)$$

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:

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

$\bar{X}_1$ – 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.