

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

УТВЕРЖДАЮ

Главный государственный санитарный врач Российской Федерации, Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации

Г. Г. Онищенко

1 апреля 2003 г.

Дата введения: 1 сентября 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовой концентрации бора

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

Методические указания

МУК 4.1.1257—03

1. Введение

1.1. Назначение и область применения

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

Диапазон измеряемых концентраций $0,05—5,0$ мг/дм³. Определению не мешает присутствие до 1 г/дм³ аммония, щелочных, щелочно-земельных элементов, магния, алюминия; до 100 мг/дм³ фосфата; до 10 мг/дм³ фторида, цинка, свинца, меди, железа.

1.2. Физико-химические и токсикологические свойства бора

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

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

Токсическое действие: у людей, потребляющих воду с содержанием бора $2—4$ мг/дм³, наблюдается понижение кислотности желудочного сока и активности энтерокиназы в кале. Длительное применение лечебных препаратов, содержащих бор (в частности, таратрат бора), вызывает кахексию, дерматит, гипопластическую ане-

мио, язву желудка, облысение. (Вредные вещества в промышленности: Справочник /Под общ. ред. Н. В. Лазарева. Л.: Химия, 1977. Т. III.)
 Предельно допустимые концентрации бора в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (ПДК) химической веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. ГН 2.1.5.689—98).

Предельно допустимые концентрации бора в питьевой воде 0,5 мг/дм³ (Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. СанПиН 2.1.4.1074—01).
 Бор относится к веществам 2-го класса опасности.

2. Характеристика погрешности измерений

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

Таблица 1

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

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

3. Метод измерений

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

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

При выполнении измерений массовой концентрации бора применяются следующие средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы.

4.1. Средства измерений

Анализатор жидкости «Флюорат-02» или другой люминесцентный анализатор, флуориметр или спектрофлуориметр, удовлетворяющий требованиям указанных ТУ

ТУ 4321-001-20506233—94

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой деления 1,0 мг, любого типа
 Колбы мерные 2-100-2, 2-50-2, 2-500-2, 2-25-2

ГОСТ 24104

ГОСТ 1770

ГОСТ 29169

ГОСТ 29227

Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности, вместимостью 5, 10, 25 см³
 Пипетки градуированные 2-го класса точности, вместимостью 1, 2, 5, 10 см³
 Государственный стандартный образец состава раствора ионов бора: массовая концентрация 1 мг/см³, границы допускаемого значения относительной погрешности ± 1 %.

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

4.2. Реактивы

ГОСТ 6709

ГОСТ 4328

ТУ 6-09-05-1371—88

ГОСТ 10652

Вода дистиллированная
 Гидроксид натрия, х. ч.
 Хромотроповая кислота или хромотроповой кислоты динатриевая соль 2-водная
 Этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты динатриевая соль, 2-водная (трилон Б), ч. д. а.

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

4.3. Вспомогательные устройства и материалы

Стакан лабораторный термостойкий, вместимостью 500, 1 000 см³

ГОСТ 25336

ГОСТ 25336

ТУ 6-09-1678—86

Воронки лабораторные

Фильтры обеззоленные «синяя лента»

Сосуды фторопластовые или

полиэтиленовые для хранения растворов,

вместимостью 25, 50, 100 см³ — 86

Описание подготовки химической посуды к анализу приведено в прилож. А.

5. Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: отбор проб, приготовление вспомогательных и градуировочных растворов и градуировка анализатора.

5.1. Отбор и консервирование проб

Общие требования к отбору проб по ГОСТ Р 51592. Отбор проб питьевой воды по ГОСТ Р 51593, из источников водоснабжения по ГОСТ 17.1.5.05. Для отбора и транспортирования проб используются сосуды из полиэтилена и фторопласта. Срок хранения пробы — 3 дня. Объем отбираемой пробы составляет 100 см³. Хлорированную питьевую воду отстаивают в сосуде с открытой крышкой в течение 3 ч.

5.2. Приготовление растворов

5.2.1. Раствор хромотропной кислоты, молярная концентрация 0,0025 моль/дм³

В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают 45,5 мг хромотропной кислоты или 54,6 мг динатриевой соли хромотропной кислоты, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и затем доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Раствор необходимо хранить в темном месте в полиэтиленовой или фторопластовой посуде.

Срок хранения — 1 месяц.

5.2.2. Раствор смешанного реагента

В 50 см³ горячей дистиллированной воды растворяют 5,6 г трилона Б и после охлаждения переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 10 см³ раствора хромотропной кислоты по п. 5.2.1 и разбавляют до метки дистиллированной водой. Раствор переносят в сосуд из полиэтилена или фторопласта.

Срок хранения раствора в холодильнике — 1 неделя.

5.2.3. Раствор гидроксида натрия, молярная концентрация 0,1 моль/дм³. В 200—300 см³ дистиллированной воды растворяют 4 г гидроксида натрия и разбавляют дистиллированной водой до 1 000 см³. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде.

Срок хранения — 2 месяца.

5.2.4. Раствор бора, массовая концентрация 100 мг/дм³

В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают 5 см³ ГСО состава раствора бора массовой концентрации 1 мг/см³ и разбавляют до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в сосуде из фторопласта или полиэтилена.

Срок хранения — 3 месяца.

5.2.5. Раствор бора, массовая концентрация 2,5 мг/дм³

В мерной колбе вместимостью 100 см³ разбавляют 2,5 см³ раствора бора концентрации 100 мг/дм³ дистиллированной водой до метки. Раствор хранят в сосуде из фторопласта или полиэтилена.

Срок хранения — 1 неделя.

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

В мерную колбу вместимостью 25 см³ помещают 5 см³ дистиллированной воды (раствор № 1), а во вторую мерную колбу вместимостью 25 см³ — 5 см³ раствора бора (п. 5.2.5) массовой концентрации 2,5 мг/дм³ (раствор № 2). Затем в обе колбы прибавляют 5 см³ раствора смешанного реагента (п. 5.2.2). Содержимое колб доводят до метки раствором гидроксида натрия (п. 5.2.3), перемешивают и сразу же измеряют интенсивность флуоресценции приготовленных растворов на анализаторе жидкости «Флюорат-02».

5.4. Градуировка анализатора и контроль стабильности градуировочной характеристики

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

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

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

Смеси для контроля стабильности градуировочной характеристики анализатора

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

6. Выполнение измерений

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

В мерные колбы вместимостью 25 см³ помещают 5 см³ исследуемого раствора, прибавляют 5 см³ раствора смешанного реагента (п. 5.2.2). Содержимое колб разбавляют до метки раствором гидроксида натрия (п. 5.2.3), перемешивают и сразу же измеряют интенсивность флуоресценции на приборе «Флюорат-02» в режиме «Измерение» не менее двух раз и вычисляют среднее арифметическое.

Если измеренное значение концентрации бора превышает 2,5 мг/дм³, то пробу необходимо разбавить дистиллированной водой таким образом, чтобы концентрация бора в полученном растворе составляла от 0,5 до 2,5 мг/дм³. Коэффициент разбавления (Q) равен соотношению объемов разбавленной и исходной пробы, взятой для разбавления.

7. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию бора в пробе вычисляют по формуле:

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

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

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

Входят в меню «Градуировка», устанавливают $C0 = 0$ и $C1 = 2,50$. При помощи клавиш со стрелками переводят курсор на ячейку со значением параметра «J0», в кюветное отделение помещают кювету с раствором № 1 (п. 5.3) и нажимают клавишу «Ent». Затем переводят курсор на ячейку со значением параметра «J1», в кюветное отделение помещают кювету с раствором № 2 и нажимают клавишу «Ent». При этом значения параметров «C2» — «C6» и «J2» — «J6» должны быть равны нулю.

Контроль стабильности градуировочной характеристики состоит в проведении измерений концентрации бора в нескольких смесях (табл. 2) с использованием градуировочной характеристики, хранящейся в памяти анализатора жидкости. Приготовленные образцы для измерения производятся согласно п. 5.3.

Градуировка признается стабильной, если полученное значение концентрации бора в смеси отличается от заданного не более чем на 10 % в диапазоне 0,5—2,5 мг/дм³ и не более чем на 20 % при меньших концентрациях.

При несоответствии полученных результатов указанному нормативу процесс градуировки необходимо повторить.

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

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

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

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 $\frac{1}{2}$ 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:

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

\bar{X}_1 — результат анализа рабочей пробы, мг/дм³;

\bar{X}_2 — результат анализа этой же пробы, полученный другим аналитиком с использованием другого набора мерной посуды и других партий реактивов, мг/дм³;

\bar{X} — среднее арифметическое \bar{X}_1 и \bar{X}_2 , мг/дм³;

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 неадекватным результатам контроля, и устраняют их.

Продолжение таблицы Б.1

Диапазон измерений, мг/дм ³	Нормативы контроля	
	сходности $d(n=2)$, %	воспроизводимости $D(m=2)$, %
свыше 0,02 до 25,0 включительно	10	14
<i>Цинк</i>		
от 0,005 до 0,1 включительно	28	34
свыше 0,1 до 2,0 включительно	14	20
<i>АПАВ</i>		
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
<i>Формальдегид</i>		
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 делат 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/дм³), то величина добавки должна в 2—3 раза превышать нижнюю границу диапазона измерений.

Таблица Б.1

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

Диапазон измерений, мг/дм ³	Нормативы контроля	
	сходности $d(n=2)$, %	воспроизводимости $D(m=2)$, %
<i>Алюминий</i>		
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
<i>Цинк</i>		
от 0,005 до 0,1 включительно	28	34
свыше 0,1 до 2,0 включительно	14	20
<i>Бор</i>		
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
<i>Медь</i>		
от 0,005 до 0,01 включительно	25	60
свыше 0,01 до 0,1 включительно	15	30
<i>Железо общее</i>		
от 0,05 до 1,0 включительно	18	25
свыше 1,0 до 5,0 включительно	14	20
<i>Нитрит</i>		
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
<i>Фторид</i>		
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
<i>Фенолы</i>		
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

Величину добавки (C_0 , мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$C_0 = \frac{C_0 \cdot V_0}{V}, \text{ где} \quad (\text{Б.2})$$

C_0 — концентрация алюминия в стандартном образце (аттестованной смеси), использованном для внесения добавки, мг/дм³;

V_0 — объем стандартного образца (аттестованной смеси), внесенного в качестве добавки, см³;

V — объем пробы, см³;

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

$$|X' - X - C_0| \leq K_0, \text{ где} \quad (\text{Б.3})$$

X — результат анализа рабочей пробы, мг/дм³;

X' — результат анализа рабочей пробы с добавкой алюминия, мг/дм³;

C_0 — значение добавки алюминия, мг/дм³;

K_0 — норматив контроля погрешности измерений, мг/дм³.

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

$$K_0 = \sqrt{\Delta_X^2 + \Delta_{X'}^2}, \text{ где} \quad (\text{Б.4})$$

Δ_X , $\Delta_{X'}$ — характеристика погрешности измерения массовой концентрации алюминия в исходной пробе и пробе с добавкой алюминия соответственно, мг/дм³;

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

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:

$$K_0 = 0,84 \cdot \sqrt{\Delta_X^2 + \Delta_{X'}^2} \quad (\text{Б.6})$$

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