

Государственная система санитарно-эпидемиологического
нормирования Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Методические указания
по определению концентраций химических
веществ в воде централизованного
хозяйственно-питьевого водоснабжения**

**Сборник методических указаний
МУК 4.1.646-4.1.660-96**

Издание официальное

**Минздрав России
Москва 1997**

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Методические указания по определению концентраций химических веществ в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения

**Сборник методических указаний
МУК 4.1.646—4.1.660—96**

ББК 51.21я8

M54

M54 Методические указания по определению концентраций химических веществ в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения: Сборник методических указаний.—М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 1997.—112 с.

ISBN 5—7508—0080—6

1. Подготовлены творческим коллективом специалистов в составе: Малышева А. Г. (руководитель), Зиновьева Н. П., Суворова Ю. Б., Растворников Е. Г., Топорова И. Н., Евстигнеева М. А., при участии Кучеренко А. И. (Госкомсанэпиднадзор России).

2. Утверждены и введены в действие Первым заместителем Председателя Госкомсанэпиднадзора России – заместителем Главного государственного санитарного врача Российской Федерации С. В. Семеновым 31 октября 1996 года.

3. Введены впервые.

ББК 51.21я8

**Редакторы Максакова Е. И., Карнаухова А. А.
Технический редактор Ломанова Е. В.**

Подписано в печать 12.05.97.

Формат 60x88/16

Печ. л. 7,0

Тираж 5000 экз.

Заказ 6712

**ЛР № 020877 от 20.05.94 г.
Министерство здравоохранения Российской Федерации
101431, Москва, Рахмановский пер., д. 3**

**Оригинал-макет подготовлен к печати
Информационно-издательским центром Минздрава России
125167, Москва, проезд Аэропорта, 11. Отдел реализации, тел. 198-61-01**

**Отпечатано с готового оригинал-макета в филиале Государственного ордена
Октябрьской Революции, ордена Трудового Красного Знамени
Московского предприятия "Первая Образцовая типография"
Комитета Российской Федерации по печати.
113114, Москва, Шпилевая наб., 10**

**© Информационно-издательский центр
Минздрава России**

Содержание

Область применения.....	4
Методические указания по газохроматографическому определению галогенсодержащих веществ в воде: МУК 4.1.646—96	6
Методические указания по газохроматографическому определению фенола в воде: МУК 4.1.647—96	13
Методические указания по газохроматографическому определению анилина и о-толуидина в воде: МУК 4.1.648—96.....	22
Методические указания по хромато-масс-спектрометрическому определению летучих органических веществ в воде: МУК 4.1.649—96	29
Методические указания по газохроматографическому определению ацетона, метанола, бензола, толуола, этилбензола, пентана, о-, м-, п-ксилола, гексана, октана и декана в воде: МУК 4.1.650—96	39
Методические указания по газохроматографическому определению толуола в воде: МУК 4.1.651—96	47
Методические указания по газохроматографическому определению этилбензола в воде: МУК 4.1.652—96	53
Методические указания по реакционно-хроматографическому определению формальдегида в воде: МУК 4.1.653—96	59
Методические указания по газохроматографическому определению бутаналя, бутанола, изобутанола, 2-этилгексанала, 2-этилгексеналя и 2-этилгексанола в воде: МУК 4.1.654—96	66
Методические указания по газохроматографическому определению диметилового эфира в воде: МУК 4.1.655—96	75
Методические указания по газохроматографическому определению метилакрилата и метилметакрилата в воде: МУК 4.1.656—96.....	81
Методические указания по газохроматографическому определению бутилакрилата и бутилметакрилата в воде: МУК 4.1.657—96.....	89
Методические указания по газохроматографическому определению акрилонитрила в воде: МУК 4.1.658—96	97
Методические указания по газохроматографическому определению динила в воде: МУК 4.1.659—96	103
Методические указания по газохроматографическому определению дивинилбензола в воде: МУК 4.1.660—96	108

УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель Председателя
Госкомсанэпиднадзора России
заместитель Главного государственного
санитарного врача Российской Федерации
С.В.Семенов

31 октября 1996 г.

МУК 4.1.646—4.1.660—96

Дата введения – с момента утверждения

Область применения

Методические указания по определению концентраций химических веществ в воде предназначены для использования органами государственного санитарно-эпидемиологического надзора при осуществлении государственного контроля за соблюдением требований к качеству воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения, водохозяйственными организациями, производственными лабораториями предприятий, контролирующими состояние водных объектов, а также научно-исследовательскими институтами, работающими в области гигиены водных объектов.

Включенные в сборник методические указания разработаны в соответствии с требованиями ГОСТа 8.010—90 "Методики выполнения измерений", ГОСТа 17.0.0.02—79 "Охрана природы. Метрологическое обеспечение контроля загрязненности атмосферы, поверхностных вод и почвы. Основные положения". В сборнике приведены методики по измерению концентраций 40 химических веществ.

Методики выполнены с использованием современных физико-химических методов исследования газовой хроматографии с различного вида детектированием, метрологически аттестованы и дают возможность контролировать содержание химических веществ на уровне и меньше их предельно допустимых концентраций в воде, установленных в СанПиН 2.1.4.559—96 "Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству

Издание официальное

Настоящие методические указания не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены без разрешения Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России.

воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества", а для веществ не включенных в перечень нового документа – в действующих "Санитарных правилах и нормах охраны поверхностных вод от загрязнения".

Методические указания одобрены и приняты на совместном заседании группы Главного эксперта Комиссии по санитарно-гигиеническому нормированию "Лабораторно-инструментальное дело и метрологическое обеспечение" Госкомсанэпиднадзора России и бюро секции по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды Проблемной комиссии "Научные основы экологии человека и гигиены окружающей среды".

УТВЕРЖДЕНО

Первым заместителем Председателя
Госкомсанэпиднадзора России –
заместителем Главного государственного
санитарного врача Российской Федерации

31 октября 1996 г.

МУК 4.1.654—96

Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Методические указания по газохроматографическому
определению концентраций бутаналя, бутанола,
изобутанола, 2-этилгексаналя, 2-этилгексеналя и
2-этилгексанола в воде**

Настоящие методические указания устанавливают количественный газохроматографический анализ воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения для определения в ней содержания бутаналя, бутанола, изобутанола, 2-этилгексаналя, 2-этилгексеналя и 2-этилгексанола в диапазоне концентраций соответственно 0,12—2,4; 0,015—0,3; 0,075—29; 0,004—0,08; 0,009—0,17; 0,04—0,8 мг/дм.

Физико-химические свойства указанных веществ представлены в табл. 1, а их гигиенические нормативы в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения – в табл. 2.

Издание официальное

Настоящие методические указания не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены без разрешения Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России.

Таблица 1

Физико-химические свойства веществ

Наименование вещества	Брутто-формула	Мол. масса	T _{кип.} , °C	Плотность, г/см ³	Растворимость	
					в воде (20 °C), мас.%	этаноле, эфире, толуоле
Бутаналь (масляный альдегид)	C ₄ H ₈ O	72,1	75,1	0,802	7,1	неограниченная
Бутанол (бутиловый спирт)	C ₄ H ₁₀ O	74,1	117,3	0,810	7,9	то же
Изобутанол (изобутиловый спирт)	C ₄ H ₁₀ O	74,1	108,0	0,802	9,0	то же
2-Этилгексаналь	C ₈ H ₁₆ O	128	163,0	0,820	0,07	то же
2-Этилгексеналь	C ₈ H ₁₄ O	126	175,5	0,848	0,07	то же
2-Этилгексанол	C ₈ H ₁₈ O	130,2	184,2	0,832	0,1	то же

Таблица 2

Предельно допустимые концентрации веществ в воде

Наименование вещества	ПДК, мг/л
Бутаналь	—
Бутанол	0,10
Изобутанол	0,15
2-Этилгексаналь	—
2-Этилгексеналь	—
2-Этилгексанол	0,15

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнения измерений с погрешностью, не превышающей $\pm 20,5\%$, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерения концентраций масляного альдегида, бутанола, изобутанола, 2-этилгексанала, 2-этилгексенала и 2-этилгексанола в воде водо-

емов выполняют методом газожидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Определение проводят как без концентрирования (бутаналь и изобутанол) в случае ожидаемых высоких концентраций, так и с концентрированием всех указанных веществ. Концентрирование осуществляют прямой перегонкой пробы с отбором 1 см³ дистиллата и последующим вводом его аликвотной части в хроматограф.

Определению не мешают углеводороды С₁ – С₁₀, изомасляный альдегид, ацетон, метилэтилкетон, бензол, этилбензол, ксиолы, стирол, фенол. Определению изобутанола мешает толуол.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы.

3.1. Средства измерений

Хроматограф газовый с пламенно-ионизационным детектором

Линейка измерительная с ценой

деления 1 мм

ГОСТ 427—75

Лупа измерительная

ГОСТ 8309—75

Микроприц МШ-10М

ГОСТ 8043—75

Пипетки 4,5-2-1,2; 6,7-2-5,10

ГОСТ 20292—74

Посуда стеклянная лабораторная

ГОСТ 1770—74, 20292—74Е

Секундомер СДС, пр. 1-2-000

ГОСТ 5072—79

3.2. Вспомогательные устройства

Хроматографическая колонка из стекла

длиной 2 м и внутренним диаметром 3 мм

Насос вакуумный водоструйный

ГОСТ 10696—75

Редуктор водородный

ТУ 26—05—463—76

Редуктор кислородный

ТУ 26—05—235—70

Установка из стекла для перегонки (см. рис.)

3.3. Материалы

Азот сжатый в баллоне

ГОСТ 9293—74

Воздух сжатый в баллоне	ГОСТ 11882—73
Водород сжатый в баллоне	ГОСТ 3022—89
Стекловата	

3.4. Реактивы

Альдегид масляный, свежеперегнанный, с концентрацией не ниже 97 %	ГОСТ 6709—77
Вода дистиллированная	ГОСТ 5208—81
Спирт бутиловый нормальный технический	ГОСТ 9536—79
Спирт изобутиловый технический	
2-Этилгексаналь, свежеперегнанный, с концентрацией не ниже 97 %	
2-Этилгексеналь, свежеперегнанный, с концентрацией не ниже 97 %	
2-Этилгексанол технический	ГОСТ 26624—85
Хроматон N-AW-DMCS с 15 % мас. реоплекса-400 (или ПЭГА), фракции 0,16—0,2 мм (Чехия) – готовая насадка для хроматографической колонки	

4. Требования безопасности

4.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТу 12.1.005—88.

4.2. При выполнении измерений с использованием газового хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже инженера-химика, с опытом работы на газовом хроматографе.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдаают следующие условия:

6.1. При проведении процессов приготовления растворов и подготовки проб к анализу соблюдают следующие условия:

температура воздуха	20 ± 10 °C
атмосферное давление	630—800 мм рт. ст.
влажность воздуха не более	80 % (при 25 °C)

6.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: приготовление растворов, подготовка хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Приготовление растворов

Исходные растворы бутаналя ($c = 20,05$ мг/дм³ и $c = 96,2$ мг/дм³). 5 мм³ (4,01 мг) и 6 мм³ (4,81 мг) вещества вносят соответственно в мерные колбы вместимостью 200 и 50 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Исходные растворы изобутанола ($c = 96,2$ мг/дм³ и $c = 60,15$ мг/дм³). 6 мм³ (4,81 мг) и 15 мм³ (12,0 мг) вещества вносят соответственно в мерные колбы вместимостью 50 и 200 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Исходный раствор бутанола ($c = 12,15$ мг/дм³). 3 мм³ (2,43 мг) бутанола вносят в мерную колбу вместимостью 200 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Исходные растворы 2-этилгексаналя, 2-этилгексеналя и 2-этилгексанола с концентрациями соответственно ($c = 3,28$; $6,78$ и $33,3$ мг/дм³). 4 мм³ (3,28 мг) 2-этилгексаналя, 8 мм³ (6,78 мг) 2-этилгексеналя и 8 мм³ (6,66 мг) 2-этилгексанола вносят соответственно в мерные колбы вместимостью 1000, 1000 и 200 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Сроки хранения исходных растворов, используемых при градуировке веществ без концентрирования (бутаналь и изобутанол), 2 недели при температуре ± 20 °C. Все градуировочные растворы, используемые при градуировке веществ с концентрированием пробы, готовятся перед использованием.

7.2. Подготовка хроматографической колонки

Сухую чистую хроматографическую колонку с помощью водоструйного насоса заполняют готовой насадкой, закрывают концы стекловатой, помещают в термостат хроматографа и, не присоединяя к детектору, продувают азотом со скоростью 30—40 см³/мин в течение 15 часов при температуре 60, 90, 120, 140 и 160 °C (соответственно по 3 ч при каждой температуре) и 5 ч при температуре 180 °C. После охлаждения термостата колонку подсоединяют к детектору и записывают нулевую линию. При отсутствии дрейфа нулевой линии колонка готова к работе.

7.3. Установление градиуровочной характеристики

Градиуровочную характеристику устанавливают методом абсолютной градиуровки на градиуровочных растворах индивидуальных веществ в воде. Она выражает зависимость среднего значения высоты пики вещества (мм) на хроматограмме от его концентрации (мг/дм³) в пробе воды и строится по 3-м стандартным сериям растворов, каждая из которых состоит из 6-ти растворов.

Для градиуровки бутаналя и изобутанола при анализе в области высоких концентраций (без концентрирования) в мерные колбы вместимостью 50 см³ вносят соответствующие количества их исходных растворов согласно табл. 3

Таблица 3

Градиуровочные растворы бутаналя и изобутанола
без использования концентрирования

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем исходного р-ра бутаналя (с = 20,05 мг/дм ³), см ³	0,3	0,6	1,2	2,4	3,0	6,0
Концентрация бутаналя, мг/дм ³	0,12	0,24	0,48	0,96	1,2	2,4
Объем исходного р-ра изобутанола (с = 96,2 мг/дм ³), см ³	0,6	1,2	2,4	4,0	8,0	15,0
Концентрация изобутанола, мг/дм ³	1,15	2,31	3,45	4,6	9,2	29,0

2 мм³ каждого из градиуровочных растворов вводят в испаритель хроматографа и проводят определение не менее 3 раз.

Для градуировки бутаналя, бутанола, изобутанола, 2-этилгексаналя, 2-этилгексеналя и 2-этилгексанола с проведением концентрирования в колбы вместимостью 1000 см³ вносят 800 см³ дистиллированной воды с каждым из анализируемых веществ согласно табл. 4 (общий объем раствора 800 ± 10 см³).

Таблица 4

**Градуировочные растворы бутаналя, бутанола, изобутанола,
2-этилгексаналя, 2-этилгексеналя и 2-этилгексанола
при использовании концентрирования**

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем исходного р-ра бутаналя (с = 96,2 мг/дм ³), см ³	1,000	2,000	4,000	8,000	14,000	20,000
Концентрация бутаналя, мг/дм ³	0,120	0,240	0,480	0,960	1,200	2,400
Объем исходного р-ра изобутанола (с = 60,15 мг/дм ³), см ³	1,000	2,000	4,000	8,000	14,000	20,000
Концентрация изобутанола, мг/дм ³	0,075	0,150	0,300	0,600	1,050	1,500
Объем исходного р-ра бутанола (с = 12,15 мг/дм ³), см ³	1,000	2,000	4,000	8,000	14,000	20,000
Концентрация бутанола, мг/дм ³	0,015	0,030	0,060	0,120	0,210	0,300
Объем исходного р-ра 2-этилгексаналя (с = 3,28 мг/дм ³), см ³	1,000	2,000	4,000	8,000	14,000	20,000
Концентрация 2-этилгексаналя, мг/дм ³	0,0041	0,0082	0,0164	0,0328	0,057	0,082
Объем исходного р-ра 2-этилгексеналя (с = 6,78 мг/дм ³), см ³	1,000	2,000	4,000	8,000	14,000	20,000
Концентрация 2-этилгексеналя, мг/дм ³	0,0085	0,017	0,034	0,068	0,119	0,170
Объем исходного р-ра 2-этилгексанола (с = 33,3 мг/дм ³), см ³	1,000	2,000	4,000	8,000	14,000	20,000
Концентрация 2-этилгексанола, мг/дм ³	0,042	0,084	0,168	0,336	0,588	0,840

Далее градуировочные растворы подвергают перегонке в колбе вместимостью 1000 см³, отбирают 1 см³ дистиллата в цилиндр, закрывают его пробкой, тщательно перемешивают и вводят в хроматограф его аликовтную часть в количестве 2 мм³. Повторяют измерения не менее 3 раз.

По высотам пиков на хроматограмме рассчитывают градуировочные коэффициенты для каждого вещества (b, мг/дм³ · мм) по формуле:

$$b = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{k \cdot h_i}, \text{ где}$$

C_i – концентрация вещества в градуировочном растворе, мг/дм³;

h_i – высота пика вещества на хроматограмме, мм;

k – коэффициент пересчета чувствительности усилителя;

n – число измерений.

Анализ градуировочных растворов проводят в следующих условиях:

Температура термостата колонок	90 °C
Температура испарителя	160 °C
Температура детектора	160 °C
Расход газа-носителя (азота)	30 см ³ /мин
Расход водорода	30 см ³ /мин
Расход воздуха	300 см ³ /мин
Скорость движения диаграммной ленты	240 мм/ч
Диапазон измерения чувствительности усилителя ИМТ 0,5	5 · 10 ⁻¹² — 10 · 10 ⁻¹⁰ А
Время удерживания:	
бутаналь	1,8 мин
изобутанол	3,4 мин
бутанол	4,6 мин
2-этилгексаналь	7,1 мин
2-этилгексеналь	13,3 мин
2-этилгексанол	26,3 мин

7.4. Отбор проб

Отбор проб воды проводят в соответствии с ГОСТом 4979—49, 2874—82, 24481—80 и ГОСТом 17.1.5.04—81. Анализируют в день отбора.

На анализ отбирают не менее 2 дм³ воды.

8. Выполнение измерений

Выполнение измерений концентраций бутаналя, изобутанола, бутанола, 2-этилгексаналя, 2-этилгексеналя и 2-этилгексанола в воде проводят в условиях, описанных в п. 7.3.

9. Вычисление результатов измерений

Концентрацию каждого вещества в воде ($\text{мг}/\text{дм}^3$) вычисляют по формуле:

$$C = b \cdot k \cdot h, \text{ где}$$

b – градуировочный коэффициент для анализируемого вещества, $\text{мг}/\text{дм}^3 \cdot \text{мм}$;

h – средняя высота пика анализируемого вещества на хроматограммах воды или дистиллата, мм;

k – коэффициент пересчета чувствительности усилителя.

Методические указания разработаны С. В. Зубаревым, Л. К. Вагиной, В. А. Ушаковой (НПО по разработке и внедрению нефтехимических процессов, г. С.-Петербург).