

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. Семёновым 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 4.1.653—96

Дата введения: с момента утверждения

#### 4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

### Методические указания по реакционно-хроматографическому определению формальдегида в воде

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного реакционно-хроматографического анализа воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения для определения в ней содержания формальдегида в диапазоне концентраций 0,02—10,0 мг/м<sup>3</sup>.



мол. масса 30,03

Формальдегид – бесцветный газ с резким раздражающим запахом. Температура плавления – 92 °С, температура кипения – 19 °С. Хорошо растворим в воде, этаноле и эфире. Легко полимеризуется.

Формальдегид обладает общей токсичностью, раздражающее действует на слизистые оболочки верхних дыхательных путей, глаз и кожных покровов. Предельно допустимая концентрация в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водоснабжения 0,05 мг/дм<sup>3</sup>, относится ко 2-му классу опасности.

#### 1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 22 %, при доверительной вероятности 0,95.

---

Издание официальное

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

## 2. Метод измерений

Измерения концентрации формальдегида выполняют методом реакционной газовой хроматографии. Метод основан на реакции формальдегида с 2,4-динитрофенилгидразином в кислой среде с образованием 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида с последующим газохроматографическим анализом производного на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы 0,02 мкг.

Определению не мешают углеводороды, спирты, альдегиды, кислоты, фенолы и другие органические соединения.

## 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

Барометр-анероид М-67	ТУ 2504—1797—75
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—80 Е
Линейка измерительная	ГОСТ 17435—72
Лупа измерительная	ГОСТ 8309—75
Меры массы	ГОСТ 7328—82Е
Микрошипцик типа МШ-10М	ГОСТ 8043—75
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТ 1770—74Е, 20292—80, 25336—82
Секундомер СДС пр-1-2-000	ГОСТ 5072—79
Термометр лабораторный школьный ТЛ-2, пределы измерения 0—100 °С, цена деления 1 °С	ГОСТ 215—73 Е

### 3.2. Вспомогательные устройства

Хроматографическая колонка  
из нержавеющей стали длиной 3 м  
и внутренним диаметром 3 мм

Баня водяная	ТУ 64—1—2850—76
Испаритель роторный вакуумный	МРТУ 25—11—67—77
Насос вакуумный водоструйный	ГОСТ 10696—75
Дистиллятор	ТУ 61—1—721—79
Редуктор водородный	ТУ 26—05—463—76
Редуктор кислородный	ТУ 26—05—235—70

### 3.3. Материалы

Азот сжатый в баллоне	ГОСТ 9293—74
Водород сжатый в баллоне	ГОСТ 3022—89
Воздух сжатый в баллоне	ГОСТ 11882—73
Стекловолокно обезжиренное	ГОСТ 10176—74

### 3.4. Реактивы

Ацетон, ч. д. а.	ГОСТ 2603—79
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—77
Гексан, х. ч.	ТУ 6—09—4521—77
2,4-динитрофенилгидразин, ч.	ТУ 6—09—2394—77
Йод, ч. д. а.	ГОСТ 4159—79
Кислота хлористоводородная, х. ч., пл. 1,19 г/см <sup>3</sup>	ГОСТ 3118—77
Крахмал растворимый (амилодекстрин), ч.д.а.	ГОСТ 10163—76
Натрия гидроксид, х. ч.	ГОСТ 4328—77
Натрия тиосульфат, ч. д. а.	ТУ 6—09—2540—72
Силикон SE-30, 5% на хроматоне N-AW-DMCS зернением 0,1— 0,125 мм (фирма "Chemapol", Чехия)	ГОСТ 5789—78
Толуол, ч. д. а.	ГОСТ 1625—15
Формалин, 40%-ный раствор формальдегида в воде	ГОСТ 1625—15

### 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 соблюдают следующие условия:

6.1. Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях согласно ГОСТу 15150—69 при температуре воздуха  $(20 \pm 10)^\circ\text{C}$ , атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст. и влажности воздуха не более 80 %.

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 и подготовка проб.

### 7.1. Приготовление растворов

10 %-й раствор хлористоводородной кислоты.  $24,1 \text{ см}^3$  кислоты (пл.  $1,19 \text{ г}/\text{см}^3$ ) помещают в мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$ , доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора – 2 недели.

2 М раствор хлористоводородной кислоты.  $73 \text{ см}^3$  кислоты (пл.  $1,19 \text{ г}/\text{см}^3$ ) помещают в мерную колбу вместимостью  $1000 \text{ см}^3$ , доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора – 2 недели.

20 %-й раствор гидроксида натрия. 20 г реактива вносят в мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$ , доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора – 30 дней.

0,1 М раствор йода готовят из фиксанала по приложенной инструкции.

0,1 М раствор тиосульфата натрия готовят из фиксанала.

0,5 % крахмала. 0,5 г крахмала помещают в мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$ , доводят водой до метки и тщательно перемешивают. Готовят в день анализа.

Исходный 1 %-й раствор формальдегида для градуировки готовят из формалина.  $26 \text{ см}^3$  формалина помещают в мерную колбу вместимо-

стью 1000 см<sup>3</sup>, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Точное содержание формальдегида в градуировочном растворе определяют йодометрическим методом. К 1,0 см<sup>3</sup> 1 %-го водного раствора формальдегида, добавляют 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 10 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора йода и по каплям 20 %-й раствор гидроксида натрия до получения устойчивой светло-желтой окраски. Колбу закрывают пробкой и оставляют на 10 мин, после чего подкисляют 5 см<sup>3</sup> 10 %-го раствора хлористоводородной кислоты и через 10 мин, добавив несколько капель 0,5 %-го раствора крахмала, титруют смесь 0,1 М раствором тиосульфата натрия (рабочая пробы).

Концентрацию формальдегида в исходном растворе рассчитывают по формуле:

$$C = (a - b) \cdot K, \text{ где}$$

а – объем (см<sup>3</sup>) 0,1 М раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование контрольного опыта;

в – объем (см<sup>3</sup>) 0,1 М раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование пробы;

К – коэффициент, равный 1,5 мг/см<sup>3</sup>;

Срок хранения раствора формальдегида 14 дней в склянке из темного стекла.

Рабочий раствор № 1 формальдегида ( $c = 10 \text{ мг/дм}^3$ ) в дистиллированной воде готовят из исходного раствора. Срок хранения не более 7-ми дней.

Рабочий раствор № 2 формальдегида ( $c = 0,1 \text{ мг/дм}^3$ ). 1,0 см<sup>3</sup> рабочего раствора № 1 формальдегида ( $c = 10 \text{ мг/дм}^3$ ) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор готовят в день анализа.

0,02 %-й раствор 2,4-динитрофенилгидразина в 2 М хлористоводородной кислоте. 50 мг реактива вносят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, доводят до метки 2 М кислотой и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора – 30 дней.

## 7.2. Подготовка хроматографической колонки

Перед заполнением насадкой хроматографическую колонку промывают дистиллированной водой, ацетоном, гексаном и высушивают в токе инертного газа. Заполнение хроматографической колонки насадкой проводят с помощью вакуумного водоструйного насоса. Концы колонки закрывают стекловолокном и, не подключая к детектору, кондиционируют

ют в токе газа-носителя (азота) с расходом 40 см<sup>3</sup>/мин при температуре 200 °С в течение 12 часов. После охлаждения колонку подключают к детектору, записывают нулевую линию в рабочем режиме. При отсутствии дрейфа нулевой линии колонка готова к работе.

### 7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки на градуировочных растворах формальдегида. Она выражает зависимость высоты пика 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида на хроматограмме (мм) от массы формальдегида (мкг) и строится по 5-ти сериям растворов для градуировки.

Каждую серию, состоящую из 6-ти растворов, готовят в пенициллиновых флаконах на 10 см<sup>3</sup>. Для этого в каждый флакон помещают 1 см<sup>3</sup> градуировочного раствора в соответствии с табл. 1, добавляют в каждый по 1 см<sup>3</sup> 0,02 %-ого раствора 2,4-динитрофенилгидразина в 2 М хлороводородной кислоте и 1 см<sup>3</sup> толуола. Полученную смесь периодически встряхивают в течение 30 мин.

Таблица 1

**Растворы для установления градуировочной характеристики  
при определении концентрации формальдегида**

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем рабочего раствора формальдегида № 1 (с = 10 мг/дм <sup>3</sup> ), см <sup>3</sup>	0	0	0	0	0,1	1,0
Объем рабочего раствора формальдегида № 2 (с = 0,1 мг/дм <sup>3</sup> ), см <sup>3</sup>	0	0,2	0,5	1,0	0	0
Содержание формальдегида, мкг	0	0,02	0,05	0,1	1,0	10,0

Растворы доводят дистиллированной водой до объема 1,0 см<sup>3</sup> (кроме раствора № 6), затем переливают в конусообразную пробирку емкостью 10 см<sup>3</sup> и после расслоения жидкости отбирают пипеткой нижний водный слой и отбрасывают. Верхний толуольный слой, содержащий 2,4-динитрофенилгидразон формальдегида, упаривают досуха на роторном испарителе (в токе азота) на водяной бане до 35—40 °С. К желто-красному осадку добавляют микрошприцем 50 мм<sup>3</sup> толуола и перемешивают раствор до полного растворения осадка. 2 мм<sup>3</sup> полученного раствора вводят в испаритель хроматографа на анализ при следующих условиях:

Температура термостата колонок	200 °C
Температура испарителя	250 °C
Температура детектора	250 °C
Расход газа-носителя (азота)	25 см <sup>3</sup> /мин
Расход водорода	25 см <sup>3</sup> /мин
Расход воздуха	250 см <sup>3</sup> /мин
Шкала по току усилителя	5 · 10 <sup>-10</sup> А
Скорость движения диаграммной ленты	200 мм/час
Время удерживания 2,4-динитрофенил- гидразона формальдегида	2 мин 5 сек
Время удерживания толуола	35 сек

На полученной хроматограмме измеряют высоты пика гидразонов и по средним результатам из 5-ти серий строят градуировочную характеристику.

#### 7.4. Отбор проб

Отбор проб воды проводят в соответствии с ГОСТом 2874—82, 4979—49, 17.1.5.04—81 в бутыли из темного стекла. Срок хранения проб — 24 ч.

### 8. Выполнение измерений

1,0 см<sup>3</sup> анализируемой воды помещают в пеницилличиновый флакон вместимостью 10 см<sup>3</sup>, далее подготавливают и анализируют пробу аналогично растворам для градуировки (п. 7.3.).

### 9. Вычисление результатов измерений

Концентрацию формальдегида в воде (мг/дм<sup>3</sup>) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{m}{V}, \text{ где}$$

m — масса формальдегида в пробе, найденная по градуировочной характеристике, мкг;

V — объем пробы воды, взятый для анализа, см<sup>3</sup>.

Методические указания разработаны А. Г. Малышевой (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН), А. А. Беззубовым, Ю. С. Друговым (Аналитический центр Геологического института РАН).