

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение N-нитрозодиметиламина (НДМА) в питьевой воде и воде водоемов

**Методические указания
МУК 4.1.1871—04**

ББК 51.21
Г12

Г12 Газохроматографическое определение N-нитрозодиметиламина (НДМА) в питьевой воде и воде водоемов: Методические указания.—М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004.—10 с.

ISBN 5—7508—0504—2

1. Разработаны Нижегородским НИИ гигиены и профпатологии (к.б.н. Е. А. Комракова, к.б.н. Л. В. Мельникова, И. А. Лобачева).
2. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Минздрава России 4 марта 2004 г.
3. Введены впервые.

ББК 51.21

ISBN 5—7508—0504—2

**© Минздрав России, 2004
© Федеральный центр госсанэпиднадзора
Минздрава России, 2004**

Содержание

Область применения	4
1. Погрешность измерения	4
2. Метод измерений	5
3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реагенты и материалы	5
3.1. Средства измерений	5
3.2. Вспомогательные устройства	5
3.3. Материалы	6
3.4. Реагенты	6
4. Требования безопасности	6
5. Требования к квалификации оператора	7
6. Условия измерений	7
7. Подготовка к выполнению измерений	7
7.1. Приготовление растворов	7
7.2. Подготовка хроматографической колонки	8
7.3. Установление градуировочной характеристики	8
7.4. Отбор и хранение проб	9
8. Выполнение измерений	10
9. Вычисление результатов измерений	10
10. Оформление результатов измерений	10
11. Контроль погрешности измерений	10
11.1. Контроль сходимости	10
11.2. Оперативный контроль погрешности	10

УТВЕРЖДАЮ

Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра
здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко

4 марта 2004 г.

Дата введения: 1 июля 2004 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение N-нитрозодиметиламина (НДМА) в питьевой воде и воде водоемов

Методические указания МУК 4.1.1871—04

Область применения

Настоящие методические указания устанавливают газохроматографическую методику анализа питьевой воды и воды водоемов на содержание N-нитрозодиметиламина в диапазоне концентраций 0,005—0,1 мг/дм³.



Мол. масса 74,09

В обычных условиях N-нитрозодиметиламин – жидкость, хорошо растворим в воде и органических растворителях, обладает слабыми щелочными свойствами, температура кипения 153 °С.

Относится к 1 классу опасности.

Предельно допустимая концентрация в питьевой воде 0,01 мг/дм³.

1. Погрешность измерения

Настоящая методика обеспечивает выполнение измерений концентраций НДМА с погрешностью ± 20 % при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерение концентрации N-нитрозодиметиламина основано на обработке пробы воды гидроксидом калия в герметичном сосуде и газохроматографическом анализе газовой фазы.

Нижний предел измерения составляет 0,005 мг/дм³. Определению не мешают: диметилформамид, несимметричный диметилгидразин, углеводороды, альдегиды, кетоны, спирты, амины, хлорсодержащие соединения.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реагенты и материалы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реагенты.

3.1. Средства измерений

Хроматограф лабораторный газовый
с азотно-фосфорным детектором

Система обработки хроматографической
информации «Полихром»

ТОО «Инфохром», г. Москва	ТУ 25-7473-0009—94
---------------------------	--------------------

Весы аналитические	ГОСТ 24104—01
--------------------	---------------

Гири	ГОСТ 7328—01
------	--------------

Секундомер, 3-го класса	ГОСТ 5272-79Е
-------------------------	---------------

Колбы мерные вместимостью 25 и 100 см ³	ГОСТ 1770-74Е
--	---------------

Пипетки вместимостью 2 и 20 см ³	ГОСТ 29227—91
---	---------------

Шприц медицинский стеклянный с поршнем с силиконовой прокладкой, вместимостью 1 см ³	ТУ 64-1-789—83
---	----------------

3.2. Вспомогательные устройства

Дистиллятор	ТУ 61-1-721—79
-------------	----------------

Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 10696—75
------------------------------	---------------

Редуктор водородный	ТУ 26-05-463—76
---------------------	-----------------

Редуктор кислородный	ТУ 26-05-232—70
----------------------	-----------------

Колонка хроматографическая стеклянная 200 х 0,3 см	ГОСТ 16225—00
---	---------------

Флаконы пенициллиновые, вместимостью	
--------------------------------------	--

15 см ³ с резиновыми пробками и	
--	--

алюминиевыми колпачками	
-------------------------	--

МУК 4.1.1871—04

Пресс для обжима колпачков на фляконах	ТУ 42-2-2442—73
Чашка фарфоровая выпарительная, вместимостью 100 см ³	ГОСТ 9147—73
Баня водяная лабораторная	ТУ 61-1-2850—76Е
Холодильник бытовой	

3.3. Материалы

Азот технический	ГОСТ 9293—74
Водород технический марки А	ГОСТ 3022—89
Воздух сжатый, класс 7	ГОСТ 17433—80
Пленка фторопластовая	ГОСТ 24222—80
Стекловата или стекловолокно	

3.4. Реактивы

Полисорб-1, зернением 0,10—0,25 мм	ТУ 10П-392—69
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—77
Калия гидроксид, чда	ГОСТ 24363—80
Кислота серная, осн	ГОСТ 14262—78
Гексаметилдисилазан, ч	ТУ 609-11-647—75
N-нитрозодиметиламин (99,9 %), фирма Aldrich chemical Company Inc	
Толуол, чда	ГОСТ 5789—78
Ацетон, чда	ГОСТ 2603—79
Хлороформ, чда	ТУ 2631-020-112910-58—96
Спирт этиловый ректифицированный	ГОСТ Р 51652—00
Насадка для хроматографической колонки: 15 % Carbowax 20M + 5% KOH на хроматоне N-AW-HMDS (0,25—0,315 мм).	

Примечание: Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов по метрологическим характеристикам и качеству не хуже указанных.

4. Требования безопасности

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

4.2. При выполнении измерений на газовом хроматографе соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и в соответствии с требованиями эксплуатационных документов.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускаются лица, имеющие квалификацию не ниже инженера-химика, с опытом работы на газовом хроматографе.

6. Условия измерений

6.1. Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях согласно ГОСТ 15150—69 при температуре воздуха $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст. и влажности воздуха не более 80 %.

6.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору и настоящими методическими указаниями.

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

Исходный раствор НДМА для градуировки № 1 ($C = 500 \text{ мг}/\text{дм}^3$). В мерную колбу вместимостью 25 см³ вводят 12,5 мг НДМА и доводят до метки 1,5 %-ным раствором серной кислоты. Срок хранения в холодильнике – 1 месяц.

Исходный раствор НДМА для градуировки № 2 ($C = 5 \text{ мг}/\text{дм}^3$). В мерную колбу вместимостью 100 см³ вводят 1 см³ исходного градуировочного раствора № 1 и доводят до метки 1,5 %-ным раствором серной кислоты. Срок хранения в холодильнике – 2 недели.

Рабочий градуировочный раствор НДМА ($C = 0,5 \text{ мг}/\text{дм}^3$). В мерную колбу вместимостью 100 см³ вводят 10 см³ исходного градуировочного раствора № 2 и доводят до метки 1,5 %-ным раствором серной кислоты. Срок хранения в холодильнике – одна неделя.

Раствор гексаметилдисилазана. В 30 см³ толуола растворяют 5 см³ гексаметилдисилазана.

Раствор гидроксида калия. Растворяют 0,1 г гидроксида калия в 60 см³ этилового спирта.

Серной кислоты 15 %-ный раствор. В мерную колбу на 100 см³ вносят 50—60 см³ дистиллированной воды, добавляют 8,2 см³ кон-

центрированной серной кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Серной кислоты 1,5 %-ный раствор. В мерную колбу вместимостью 100 см³ вводят 10 см³ 15 %-ного раствора серной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор Carbowax 20 M. В 60 см³ хлороформа растворяют 0,3 г Carbowax 20 M.

7.2. Подготовка хроматографической колонки

Стеклянную колонку промывают дистиллированной водой, ацетоном, толуолом и заполняют раствором гексаметилдисилазана. Этим же раствором обрабатывают стекловату, используемую для закрепления насадки в колонке. Через 5—6 ч раствор сливают, колонку высушивают в токе воздуха, стекловату — в сушильном шкафу при 100—110 °C.

В фарфоровую чашку высыпают 2 г хроматона и заливают 60 см³ раствора гидроксида калия. Испаряют этиловый спирт, нагревая насадку на водяной бане до сыпучего состояния. Затем насадку заливают 60 см³ раствора Carbowax 20 M, испаряют хлороформ так же, как и этиловый спирт, и окончательно высушивают насадку при 100—110 °C. Силанизированную колонку заполняют подготовленным сорбентом, оставляя пустым конец колонки, входящий в испаритель. Колонку подсоединяют к испарителю и кондиционируют в течение 7—8 ч без подсоединения к детектору при постепенном повышении температуры от 50 до 150 °C и расходе газоносителя 20 см³/мин. Подготовленную колонку охлаждают и подсоединяют к детектору.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражющую зависимость высоты пика НДМА (мВ) от его концентрации (мг/дм³), устанавливают методом абсолютной градуировки по градуировочным растворам НДМА. Для этого готовят 5 серий растворов, каждая из которых состоит из 5 растворов с концентрациями от 0,005 мг/дм³ до 0,1 мг/дм³.

Градуировочные растворы готовят в соответствии с табл. I в мерных колбах вместимостью 100 см³. Объем колб доводят до метки 1,5 %-ным раствором серной кислоты.

Таблица

**Растворы для установления градуировочной характеристики
при определении концентраций нитрозодиметиламина**

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5
Объем рабочего раствора ($C=0,5 \text{ мг}/\text{дм}^3$), см 3	1	2	4	8	20
Концентрация градуиро- вочного раствора, мг/дм 3	0,005	0,01	0,02	0,04	0,1

Срок хранения растворов в холодильнике – 5 суток.

Вводят 2 см 3 градуировочного раствора в пробирку вместимостью 5 см 3 . В пенициллиновый флакон вместимостью 15 см 3 засыпают ($10 \pm 0,5$) г гидроксида калия. Выливают во флакон градуировочный раствор из пробирки, закрывают флакон резиновой пробкой с прокладкой из фторопластовой пленки и обжимают ее прессом. Встряхивают флакон несколько раз, помещают в термостат и выдерживают 5 мин при 80 °C. Анализируют 1 см 3 газовой фазы, отбирая ее шприцем, предварительно прогретым при 80 °C. Анализ газовой фазы проводят дважды при следующих условиях:

температура колонки	80 °C;
температура испарителя	150 °C;
температура детектора	390 °C;
скорость потока газа-носителя (азот)	20 см 3 /мин;
скорость потока водорода	15 см 3 /мин;
скорость потока воздуха	150 см 3 /мин;
ориентировочное время удерживания НДМА	260 с.

На полученных хроматограммах автоматически рассчитывают высоты пиков НДМА и по средним результатам измерений строят градуировочную характеристику, которую проверяют каждый раз перед проведением измерений.

7.4. Отбор и хранение проб

Отбор проб проводят по ГОСТ Р 51592—00 и 51593—00.

Пробы воды объемом не менее 15 см 3 отбирают в стеклянные герметично закрывающиеся емкости и консервируют добавлением 0,1 см 3 концентрированной серной кислоты.

Хранение проб допускается в холодильнике не более 5 суток.

8. Выполнение измерений

Вводят 2 см³ пробы воды в пробирку вместимостью 5 см³, затем выливают из пробирки в пеницилловый флакон, содержащий (10 ± 0,5) г гидроксида калия, флакон герметизируют, термостатируют 5 мин при 80 °C и анализируют в условиях построения градуировочной характеристики.

9. Вычисление результатов измерений

Концентрации НДМА (мг/дм³) определяют по его градуировочной характеристике.

10. Оформление результатов измерений

Результаты измерений НДМА в двух параллельных пробах воды оформляют протоколом в виде: С_{ср.}, мг/дм³ ± 20 % или С_{ср.} ± 0,20 С_{ср.} с указанием даты проведения анализа, места отбора пробы, названия лаборатории, юридического адреса организации, ответственного исполнителя и руководителя лаборатории.

11. Контроль погрешности измерений

11.1. Контроль сходимости

Контроль сходимости выполняют по п. 9. При превышении норматива оперативного контроля сходимости эксперимент повторяют. При повторном превышении норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

11.2. Оперативный контроль погрешности

Контроль погрешности (точности) проводят по мере необходимости: при смене реагентов, после ремонта прибора. Образцами для контроля являются реальные пробы воды, к которым делается добавка измеряемого вещества в виде раствора. Отбирают 2 пробы воды и к одной из них делают добавку таким образом, чтобы содержание определяемого вещества увеличилось по сравнению с исходным на 50—150 %, и концентрация в пробе не выходила за верхний диапазон.

Каждую пробу анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа исходной рабочей пробы С_{исх.} и рабочей пробы с добавкой С¹. Результаты анализа исходной

рабочей пробы $C_{исх}$ и с добавкой C^1 получают по возможности в одинаковых условиях, т. е. их получает один аналитик с использованием одного набора мерной посуды, одной партии реактивов и т. д.

Результаты контроля признаются удовлетворительными, если выполняется условие:

$$|C' - C_{исх}| - C^1 < K_g, \text{ где}$$

C – добавка вещества, мг/дм³;

K_g – норматив оперативного контроля погрешности, мг/дм³.

При внешнем контроле ($P = 0,95$) принимают:

$$K_g = \sqrt{(\Delta C^1)^2 + (\Delta C_{исх})^2}, \text{ где}$$

$\Delta C'$ и $\Delta C_{исх}$ – характеристика погрешности для исходной пробы и пробы с добавкой, мг/дм³;

$$\Delta C_{исх} = 0,01 \cdot \delta_{отн.} \cdot C_{исх} \text{ и}$$

$$\Delta C' = 0,01 \cdot \delta_{отн.} \cdot C^1.$$

При внутрилабораторном контроле ($P = 0,90$) принимают:

$$K'_g = 0,84 \cdot K_g$$

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

**Газохроматографическое определение
N-нитрозодиметиламина (НДМА)
в питьевой воде и воде водоемов**

**Методические указания
МУК 4.1.1871—04**

**Редакторы Аванесова Л. И., Акопова Н. Е.
Технический редактор Климова Г. И.**

Подписано в печать 30.08.04

Формат 60x88/16

**Печ. л. 0,75
Заказ 66**

Тираж 3000 экз.

**Министерство здравоохранения Российской Федерации
101431, Москва, Рахмановский пер., д. 3**

**Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
Издательским отделом
Федерального центра гигиенического контроля Минздрава России
125167, Москва, проезд Аэропорта, 11.
Отдел реализации, тел. 198-61-01**