Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение концентраций химических веществ в воде централизованных систем питьевого водоснабжения

Сборник методических указаний
МУК 4.1.1205—4.1.1212—03

Выпуск 3

Издание официальное

Минздрав России
Москва • 2004

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение концентраций химических веществ в воде централизованных систем питьевого водоснабжения

Сборник методических указаний
МУК 4.1.1205—4.1.1212—03

Выпуск 3

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** концентраций химических веществ в воде централизованных систем питьевого водоснабжения: Сборник методических указаний. Вып. 3.—М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004.—72 с.

ISBN 5—7508—0468—2

1. Подготовлены НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН под руководством д. б. н. А. Г. Малышевой авторским коллективом специалистов в составе: к. б. н. Н. П. Зиновьева, к. х. н. Е. Е. Сотников, А. В. Зорина, Т. И. Голова.

2. Утверждены и введены в действие Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации Г. Г. Онищенко 16 марта *2003* г.

4. Введены впервые с 1 июля 2003 г.

ББК 51.21

Редакторы Акопова Н. Е., Кучурова Л. С.
Технические редакторы Ломанова Е. В.

Подписано в печать 26.03.04

Формат 60x88/16 Печ. л. 4,5

Тираж 1000 экз. Заказ 32

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

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

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

Содержание

Предисловие 4
Область применения 6
Газохроматографическое определение бензола, трихлорэтилена, толуола, тетрахлорэтилена, хлорбензола, этилбензола, м-, п-ксилолов, о-ксилола, стирола, изопропилбензола, о-хлортолуола и нафталина в воде: МУК 4.1.1205—03 8
Газохроматографическое определение акрилонитрила, ацетонитрила, диметилформамида, диэтиламина и триэтиламина в воде: МУК 4.1.1206—03 19
Газохроматографическое определение анилина, нитробензола, м-нитрохлорбензола и м-толуидина в воде: МУК 4.1.1207—03 27
Хроматографическое определение 1,2,3-бензотриазола в воде: МУК 4.1.1208—03 35
Газохроматографическое определение Е-капролактама в воде: МУК 4.1.1209—03 44
Газохроматографическое определение метилизобутилкарбинола в воде: МУК 4.1.1210—03 51
Газохроматографическое определение несимметричного диметилгидразина в воде: МУК 4.1.1211—03 58
Газохроматографическое определение хлорпикрина в воде: МУК 4.1.1212—03 66

Предисловие

В настоящее время токсичные и опасные химические вещества распространены повсюду в окружающей среде. Так, высокое содержание медленно разлагающихся потенциально опасных органических веществ в водах продолжает возрастать, выбросы и стоки вредных химических веществ приобрели большие масштабы, и их регламентирование становится важнейшей задачей. Всего несколько лет назад гигиеническая опасность большей части из примерно миллиона загрязняющих веществ не была известна. К счастью, в настоящее время почти все промышленно развитые страны приняли и постоянно ужесточают законодательство, направленное на улучшение контроля качества водных объектов. Для обнаружения и мониторинга соединений привлекается аналитическая химия. Перед ней ставится задача разработки все более совершенных методов, регламентирующих анализ и требующих определения все большего числа веществ и продуктов их трансформации со все более низкими пределами обнаружения.

Актуальность разработки и внедрения эффективных аттестованных методов контроля качества воды обусловлена многими факторами. Главные из них: непрерывное расширение перечня нормированных показателей, ужесточение требований к чувствительности существующих методов вследствие изменения гигиенических нормативов в сторону их снижения, идентификация ранее неизвестных соединений в результате более широкого к настоящему времени применения методов обзорного анализа, принадлежность к группам высокотоксичных веществ, частота обнаружения ненормированных соединений.

Уже более 40 лет газовая хроматография остается одним из основных методов определения веществ в окружающей среде и, в частности, в водных объектах. Использование капиллярной газовой хроматографии и различных высокочувствительных детектирующих устройств позволили существенно улучшить селективность, снизить пределы обнаружения, повысить надежность идентификации компонентов сложных смесей загрязняющих веществ и продуктов их трансформации различной природы и токсичности. В то же время из всех используемых способов детектирования только масс-спектрометрический обладает наибольшим потенциалом в отношении идентификации компонентов и анализа проб неизвестного состава. Поэтому именно хромато-масс-спектрометрический метод к настоящему времени стал практически основным в многокомпонентном анализе.

В настоящем сборнике приведен широкий спектр газохроматографических методов контроля 26 органических соединений – представителей различных классов химических веществ: ароматических углеводородов, галоген-, азот-, кислородсодержащих соединений и др. Методы контроля представлены двумя основными видами анализа: целевым определением конкретных веществ и одновременным многокомпонентным определением до десяти и более веществ. Среди методов контроля на основе целевого анализа можно выделить эффективное высокочувствительное определение высокотоксичного несимметричного диметилгидразина ниже уровня гигиенического норматива. Представляет также интерес определение токсичного хлорпикрина – вещества ненормированного, но по результатам обзорных анализов нередко обнаруживаемого в водных объектах. Метод контроля 1,2,3-бензотриазола представлен двумя альтернативными хроматографическими определениями с использованием разных видов детектирования: пламенно-ионизационного и масс-спектрометрического. Методы контроля, помещенные в настоящем сборнике, иллюстрируют многообразие и эффективность современных и доступных к настоящему времени способов и приемов газовой хроматографии: капиллярную газовую хроматографию и различные виды детектирования, начиная от пламенно-ионизационного и до масс-селективного.

д. б. н. А. Г. Малышева

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
16 марта 2003 г.
Дата введения: 1 июля 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение концентраций химических веществ в воде централизованных систем питьевого водоснабжения

Сборник методических указаний МУК 4.1.1205—4.1.1212—03

Область применения

Сборник методических указаний по определению концентраций химических веществ в воде предназначен 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 ГОСТ Р 8.563—96 «Методики выполнения измерений», ГОСТ 17.0.02—79 «Охрана природы. Метрологическое обеспечение контроля загрязненности атмосферы, поверхностных вод и почвы. Основные положения».

Методики выполнены с использованием современных физико-химических методов исследования, метрологически аттестованы и дают возможность контролировать содержание химических веществ меньше уровней их предельно допустимых концентраций (0,5 ПДК) в воде, установленных в СанПиН 2.1.4.559—96 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества», а для веществ, не включенных в перечень этого документа, – в СанПиН 4630—88 «Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения».

Методические указания одобрены и приняты на бюро секции по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды Проблемной комиссии «Научные основы экологии человека и гигиены окружающей среды» и бюро Комиссии по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Министерства здравоохранения Российской Федерации.

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
16 марта 2003 г.
Дата введения: 1 июля 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение метилизобутилкарбинола в воде

Методические указания МУК 4.1.1210—03

Настоящие методические указания устанавливают газохроматографическую методику количественного химического анализа воды централизованных систем питьевого водоснабжения для определения в ней содержания метилизобутилкарбинола в диапазоне концентраций 0,1—5,0 мг/дм^3.

$C_6H_{14}O$ Мол. масса 102,18

Метилизобутилкарбинол (вторичный изогексиловый спирт) – бесцветная прозрачная жидкость с резким запахом, температура кипения 135—137 °С, плотность – 0,8068 г/см^3, растворим в воде, органических растворителях.

ПДК в воде централизованных систем питьевого водоснабжения – 0,2 мг/дм^3. Относится к 2 классу опасности.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 14,5 %, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерение концентраций метилизобутилкарбинола основано на его извлечении из воды жидкостной экстракцией, концентрировании упариванием, газохроматографическом разделении с пламенно-ионизационным детектированием и количественном определении методом абсолютной градуировки.

Нижний предел измерения вещества в анализируемом объеме пробы 0,005 мкг.

Определению не мешают диметилвинилкарбинол, изобутилкарбинол, формамид, гексиловый спирт.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором	
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—80Е
Колбы мерные, вместимостью 50, 100 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Линейка масштабная	ГОСТ 17435—72
Лупа измерительная	ГОСТ 8309—75
Меры массы	ГОСТ 7328—82
Пипетки, вместимостью 1, 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Пробирки, вместимостью 10 $см^3$	ГОСТ 1770—74Е
Секундомер, 2 кл. точности	ГОСТ 5072—79
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, пределы 0—55 °С, цена деления 1 °С	ГОСТ 215—73Е
Шприц, вместимостью 10 $мм^3$, «Hamillton», (Швейцария)	

3.2. Вспомогательные устройства

Хроматографическая колонка из стекла длиной 3 м, внутренним диаметром 3 мм	
Вакуумный компрессор марки ВН-461М	ТУ 26-06-459—69
Воронки лабораторные, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 25336—82
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	ГОСТ 9293—74
Воздух сжатый	ГОСТ 11882—73
Водород сжатый	ГОСТ 3022—89
Стекловата или стекловолокно	ГОСТ 10176—74

3.4. Реактивы

Метилизобутилкарбинол	ТУ 6-09-14-1262—85
Ацетон. х. ч.	ГОСТ 2603—79
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—77
Полисорб-1 зернением 0,25—0,31 мм, насадка для хроматографической колонки	ТУ 6-09-36-92—74
Этанол, х. ч.	ГОСТ 18300—87
Эфир серный для наркоза стабилизированный, Госфармакопея	

Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов с метрологическими и техническими характеристиками, не хуже указанных.

4.Требования безопасности

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

4.2. Требования электробезопасности при работе с электроустановками соблюдают в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации к прибору.

5. Требования к квалификации оператора

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

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

• процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях при температуре воздуха (20 ± 5) °С; атмосферном давлении 630—800 мм рт.ст. и влажности воздуха не более 80 %.

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 метилизобутилкарбинола для градуировки (с = 0,5 мг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 50 мг мети-

лизобутилкарбинола, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения – 2 недели в холодильнике.

Рабочий раствор для градуировки (с = 0,05 мг/см^3). В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 5,0 см^3 исходного раствора, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения – 2 дня.

7.2. Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую колонку перед заполнением насадкой промывают горячей водой, дистиллированной водой, ацетоном, спиртом, высушивают в токе инертного газа (азота) и заполняют насадкой с помощью вакуумного насоса. Концы колонки фиксируют стекловатой слоем 1 см. Заполненную колонку помещают в термостат прибора и, не подключая к детектору, кондиционируют в токе азота с расходом 35 см^3/мин, постепенно повышая температуру термостата колонок от 70 до 200 °С, в течение 8 ч. После охлаждения колонку подключают к детектору, выводят прибор на рабочий режим и записывают нулевую линию. При отсутствии дрейфа нулевой линии колонка готова к работе.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают на градуировочных растворах метилизобутилкарбинола. Она выражает зависимость площади пика (мм^2) от концентрации (мг/дм^3) и строится по 5 сериям градуировочных растворов. Каждую серию, состоящую из 6 растворов, готовят из свежеприготовленного исходного раствора метилизобутилкарбинола. Для этого в мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают исходные растворы в соответствии с табл. 1, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций метилизобутилкарбинола

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем исходного раствора (c = 0,1 мг/см^3), см^3	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0	50,0
Количество метилизобутилкарбинола в 5 мм^3, мкг	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1	0,25
Концентрация метилизобутилкарбинола в пробе, мг/дм^3	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0

Каждый раствор для градуировки переносят в делительную воронку вместимостью 100 см^3, добавляют 10 см^3 диэтилового эфира и встря-

хивают в течение 5 мин, периодически сбрасывая избыточное давление. После расслоения эфирный слой сливают в коническую пробирку с притертой пробкой. Экстракт упаривают в токе воздуха в вытяжном шкафу до объема 5 $см^3$. Хроматографический анализ 5 $мм^3$ раствора проводят в следующих условиях:

температура термостата колонок	200 °С;
температура испарителя	230 °С;
расход газа-носителя (азота)	25 $см^3$/мин;
расход водорода	25 $см^3$/мин;
расход воздуха	250 $см^3$/мин;
чувствительность шкалы электрометра	50×10^{-12} А;
скорость движения диаграммной ленты	240 мм/ч;
время удерживания метилизобутилкарбинола	6 мин 20 с.

На полученной хроматограмме рассчитывают площади пиков метилизобутилкарбинола и по средним результатам из 5 серий строят градуировочную характеристику.

7.4. Отбор проб

Пробы воды объемом 0,5 $дм^3$ отбирают в емкости в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592—00, ГОСТ Р 51593—00. Анализируют пробы в день отбора.

8. Выполнение измерений

Помещают 50 $см^3$ анализируемой воды в делительную воронку и обрабатывают аналогично п. 7.3. В испаритель прибора для разделения вводят 5 $мм^3$ пробы в условиях анализа градуировочных растворов. На хроматограмме рассчитывают площадь пика метилизобутилкарбинола.

Для получения результатов измерения содержания метилизобутилкарбинола проводят анализ двух параллельных образцов воды. Перед обработкой результатов необходимо проанализировать «холостую пробу» дистиллированной воды по п. 8, чтобы убедиться в отсутствии помех и загрязнений.

9. Обработка (вычисление) результатов измерений

Концентрацию метилизобутилкарбинола в воде (мг/$дм^3$) определяют по градуировочной характеристике.

Вычисляют среднее значение концентрации метилизобутилкарбинола:

$$\overline{C} = 0{,}5 \sum_{i=1}^{2} C_i$$

Рассчитывают относительную разницу результатов 2 параллельных измерений одной пробы:

$$|C_1 - C_2| \leq 0{,}01 \cdot d \cdot \overline{C}\text{, где}$$

d – норматив оперативного контроля сходимости, равный 20,45 %.

10. Оформление результатов измерения

Средние значения результатов измерения концентрации метилизобутилкарбинола в 2 параллельных пробах воды оформляют протоколом по форме:

Протокол №

количественного химического анализа метилизобутилкарбинола в воде

1. Дата проведения анализа _____
2. Место отбора пробы _____
3. Название лаборатории _____
4. Юридический адрес лаборатории _____

Результаты химического анализа

Шифр или № пробы	Определяемый компонент	Концентрация, мг/дм^3	Погрешность измерения, %

Исполнитель:

Руководитель лаборатории:

11. Контроль погрешности измерений

11.1. *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.* Проводится при смене реактивов, после ремонта прибора. Образцами для контроля являются реальные пробы воды, к которым делаются добавки измеряемых веществ в виде растворов. Отбирают 2 пробы воды и к 1 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 – $C_{исх.}$ и рабочей пробы с добавкой C^1. 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 1 набора мерной посуды, 1 партии реактивов и т. д.

Результаты контроля признаются удовлетворительными, если выполняется условие:

$$/C^1 - C_{исх.} - C/ < Kg, \text{ где}$$

C – добавка вещества, мг/дм^3;

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

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

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

ΔC^1 и $\Delta C_{исх.}$ – характеристика погрешности для исходной пробы и пробы с добавкой, мг/дм^3:

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

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

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

$$Kg = 0,84 \cdot Kg$$

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

Методические указания разработаны Н. П. Зиновьевой (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН, г. Москва).