РЭСПУБЛІКА БЕЛАРУСЬ
Міністэрства аховы здароўя
ГАЛОЎНЫ ДЗЯРЖАЎНЫ САНІТАРНЫ ЎРАЧ РЭСПУБЛІКІ БЕЛАРУСЬ
220048, г. Мінск, вул. Мясникова, 39
факс 222-64-59 E-mail: obabuk@health. med. by.

Телефон 222-69-97

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ
Министерство здравоохранения
ГЛАВНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ САНИТАРНЫЙ ВРАЧ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
220048, г. Минск, ул. Мясникова, 39
факс 222-64-59 E-mail: obabuk@health. med. by.

«08» июня 2004 г. № _____

На № _____

ПОСТАНОВЛЕНИЕ № 57

Об утверждении Сборника инструкций
4.1.11-11-11- 2004 – 4.1.11-11-28- 2004
«Методики выполнения измерений
концентраций химических веществ
в воде централизованных систем
питьевого водоснабжения»

В целях исполнения Закона Республики Беларусь «О санитарно-эпидемическом благополучии населения» в редакции от 23 мая 2000 года (Национальный реестр правовых актов Республики Беларусь, 2000 г., № 52,2/172) постановляю:

1. Утвердить прилагаемый Сборник инструкций 4.1.11-11-11 - 2004 – 4.1.11-11-28 2004 «Методики выполнения измерений концентраций химических веществ в воде централизованных систем питьевого водоснабжения» и ввести его в действие на территории Республики Беларусь с 1 декабря 2004 года.

2. Главному врачу государственного учреждения «Республиканский центр гигиены, эпидемиологии и общественного здоровья», Главным государственным санитарным врачам областей и г. Минска довести данное постановление до сведения всех заинтересованных и установить контроль за его выполнением.

М.И. Римжа

gost.e-ecolog.ru

УТВЕРЖДЕНО
Постановление
Главного государственного
санитарного врача
Республики Беларусь
08.06.2004 № 57

Инструкция 4.1.11-11-19-2004

«МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИЙ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДЕ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ»

Настоящая инструкция устанавливает количественную методику выполнения измерений (МВИ) концентраций диметилового эфира терефталевой кислоты в воде централизованных систем питьевого водоснабжения методом газовой хроматографии для определения в ней содержания диметилового эфира терефталевой кислоты в диапазоне концентраций 0,15-3 мг/дм^3.

1. Характеристика вещества

Химическая формула: $CH_3COOC_6H_4COOCH_3$. Молекулярная масса -194,19.

Диметиловый эфир терефталевой кислоты (диметиловый эфир 1,4- бензолдикарбоновой кислоты, диметилтерефталат) - бесцветные кристаллы, температура плавления 141-142^{0}С, возгоняется при температуре 300^{0}С. Плотность - 1,63 г/см^3. Хорошо растворяется в горячей воде, растворим в спирте, эфире, бензоле, ацетоне.

Вызывает функциональные и органические изменения в нервной системе. Обладает умеренно выраженным кумулятивным и слабым раздражающим действиями. Предельно допустимая концентрация в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения - 1,5 мг/дм^3. Класс опасности - IV.

2. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ±25 % ($\delta_{отн.}$), при доверительной вероятности 0,95.

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	
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104-2001
Линейка измерительная	ГОСТ 17435-72
Лупа измерительная	ГОСТ 25706-83
Меры массы	ГОСТ 7328-2001
Микрошприц МШ-10 М	ТУ 2.833.106
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТ 1770-74 Е, ГОСТ 292227-91
Секундомер	ТУ 25-1819.0021-90 ТУ 25-1894.003-90
Термометр лабораторный шкальный, ТЛ-2 пределы 0-55^{0}С, цена деления - 1^{0}С	ГОСТ 25544-87

3.2. Вспомогательные устройства

Колонка хроматографическая металлическая или стеклянная длиной 2,4 м и внутренним диаметром 3 мм

Бюкс СВ-23/12	ГОСТ 25336-82
Воронка делительная, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 25336-82
Вакуумный компрессор марки ВН-461 М	
Дистиллятор	
Пробоотборник	
Редуктор водородный	
Редуктор кислородный	
Чашка фарфоровая № 3	ГОСТ 9147-80
Холодильник бытовой	

3.3. Материалы

Аргон (азот) газообразный в баллоне	ГОСТ 10157-79 (ГОСТ 9293-74)
Водород сжатый	ГОСТ 3022-80
Воздух сжатый	ГОСТ 17433-80
Универсальная индикаторная бумага «Лахема» (Чехия)	

3.4. Реактивы

Апиезон L, неподвижная жидкая фаза, производства США	
Ацетон, ч	ГОСТ 2603—79
Бентон-3,4, неподвижная жидкая фаза, производства США	
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
Диметилтерефталат	
Дипропиладипинат (внутренний стандарт), 4	МРТУ 6-09-1939-64
Кислота хлороводородная, ос. ч.	ГОСТ 14261-77
Натрия хлорид, х.ч. (Натрия сульфат, х.ч.)	ГОСТ 4233-77 (ГОСТ 4166-76)
Хлороформ, х. ч.	ТУ 6-09-4263-76
Хроматон N-AW, носитель для газовой хроматографии, фр. 0,16-0,20 мм, производство Чехия	
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ 18300-87

Могут быть использованы реактивы-эквиваленты, средства измерений и вспомогательные устройства, по точности и квалификации, не уступающие указанным в настоящей инструкции.

4. Метод измерений

Измерение концентраций диметилового эфира терефталевой кислоты выполняют методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием (возможно применение детекторов ДПР и ДЭЗ). Концентрирование из воды проводят экстракцией хлороформом с применением высаливания хлоридом натрия.

Нижний предел измерения в объеме пробы - 12 мкг.

Определению не мешают п-ксилол, ацетальдегид, дифенил, ди-фенилоксид, муравьиная, уксусная, бензойная, п-толуиловая, терефталевая и изофталевая кислоты, а также метиловые эфиры этих кислот при содержании их в воде до 10 ПДК.

5. Требования безопасности

5.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005-88.

5.2. При выполнении измерений с использованием газового хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019-79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

6. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже инженера-химика, изучивших работу на газовом хроматографе и настоящую инструкцию.

7. Условия выполнения измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

7.1. Приготовление растворов и подготовку проб к анализу согласно ГОСТ 15150—69, ГОСТ 27025-86 (СТ СЭВ 804-77) осуществляют в следующих условиях:

температура окружающего воздуха	20 ± 5^0C;
относительная влажность	не более 80 % ;
атмосферное давление	630-800 мм рт. ст.

7.2. Выполнение измерений на хроматографе проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору и настоящей инструкцией.

8. Подготовка к выполнению измерений

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

8.1. Приготовление растворов

Исходный раствор диметилтерефталата для градуировки (с = 1 мг/см^3). 50 мг диметилтерефталата вносят в мерную колбу объемом 50 см^3, доводят объем до метки этиловым спиртом и перемешивают. Срок хранения раствора - 6 месяцев.

Рабочий раствор диметилтерефталата для градуировки (с = 0,01 мг/см^3). 1 см^3 исходного раствора вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки этиловым спиртом и перемешивают. Срок хранения раствора - 6 месяцев.

Исходный раствор дипропиладипината для градуировки (с = 0,5 мг/см^3). 25 мг дипропиладипината вносят в мерную колбу, вместимостью 50 см^3, доводят до метки этиловым спиртом и перемешивают. Срок хранения раствора - 6 месяцев.

8.2. Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую колонку заполняют насадкой, состоящей из хроматона N-AW с 10% Бентона-34 и 4% Апиезона L. Для приготовления насадки в фарфоровую чашку помещают 1,5 г Бентона-34 и 0,6 г Апиезона L, растворяют в 50 см^3 хлороформа и добавляют 15 г хроматона N-AW. Фарфоровую чашку с насадкой помещают на водяную баню и, перемешивая, доводят насадку до сыпучего состояния.

Хроматографическую колонку промывают горячей водой, дистиллированной водой, ацетоном, высушивают в токе газа-носителя и заполняют насадкой с помощью вакуумного насоса. Заполненную колонку помещают в термостат прибора и, не подключая к детектору, кондиционируют в течение 8 ч, постепенно повышая температуру до 175°С. После охлаждения колонку подключают к детектору, выводят прибор на рабочий режим и записывают нулевую линию. При стабильной нулевой линии колонка готова к работе.

8.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выраженную градуировочным коэффициентом, устанавливают на 5 сериях градуировочных растворов диметилтерефталата. Каждую серию, состоящую из 5 растворов, готовят в мерных колбах вместимостью 100 см^3. Для этого в каждую колбу вносят рабочий раствор диметилтерефталата для градуировки согласно приложению 1, доводят объем дистиллированной водой до метки и перемешивают.

В делительную воронку вместимостью 100 см^3 помещают 50 см^3 градуировочного раствора, вносят 10 г хлорида натрия, подкисляют хлороводородной кислотой до pH = 3, добавляют внутренний стандарт - 0,1 см^3 раствора дипропиладипината в этиловом спирте (0,05 мг) и экстрагент - 2 см^3 хлороформа. Экстрагируют в течение 2 мин и через 15 мин нижний хлороформный слой помещают в бюкс. Экстракт упаривают в токе воздуха в вытяжном шкафу до объема 0,2-0,3 см^3 и 1-2 мм^3 экстракта хроматографируют в следующем режиме:

температура испарителя	280^0C
температура детектора и колонок	165^0C
расход газа-носителя (аргона)	40 см^3/мин
расход водорода	30 см^3/мин

расход воздуха	300 $см^3$/мин
скорость диаграммной ленты	60 мм/ч
относительное время удерживания диметилтерефталата	2,05

На полученной хроматограмме рассчитывают площади пиков диметилтерефталата и внутреннего стандарта и по средним значениям из 5 серий вычисляют градуировочный коэффициент по формуле:

$$K = \frac{S_{ст} \cdot M}{S \cdot M_{ст}}, \text{ где}$$

M, $M_{ст}$ – массы диметилтерефталата и внутреннего стандарта в 50 $см^3$ градуировочного раствора, мг;

S, $S_{ст}$ - площади пиков диметилтерефталата и дипропиладипината, $мм^2$.

8.4. Отбор проб

Для анализа отбирают 200 $см^3$ воды по СТБ ГОСТ Р 51593-2001. Срок хранения пробы - 1 сутки в холодильнике.

9. Выполнение измерений

В делительную воронку помещают 50 $см^3$ анализируемой воды, затем проводят подготовку и анализ пробы аналогично п. 8.3. На полученной хроматограмме рассчитывают площади диметилтерефталата и внутреннего стандарта по результатам 5 измерений.

Для получения результата измерения проводят анализ 2-х параллельных проб воды.

Перед проведением измерений анализируют «холостую пробу» дистиллированной воды по п. 9, чтобы убедиться в отсутствии помех и загрязнений. При их наличии обнаруживают причину и устраняют ее.

10. Обработка (вычисление) результатов измерений

Концентрацию диметилтерефталата (С) в воде (мг/$дм^3$) определяют по формуле:

$$C = \frac{S \cdot K \cdot M_{ст} \cdot 1000}{S_{ст} \cdot V}, \text{ где}$$

K - градуировочный коэффициент;

S - площадь пика диметилтерефталата, $мм^2$;

$S_{ст.}$ - площадь пика внутреннего стандарта, $мм^2$;

$M_{ст.}$ - масса внутреннего стандарта, добавленного ко всей пробе, мг;

V- объем анализируемой пробы, $см^3$.

Вычисляют среднее значение концентрации диметилтерефталата:

$$C_{ср} = 0,5 \{ \sum_{i=1}^{2} C_i \}$$

Рассчитывают относительную разницу результатов 2 параллельных измерений одной пробы:

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

d - оперативный контроль сходимости, равный 35,2 %.

11. Контроль погрешности методики выполнения измерений

11.1. Контроль сходимости. Выполняют по п. 10. 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. Проводят при смене реактивов, после ремонта прибора. Образцами для контроля являются реальные пробы питьевой воды, к которым делают добавки измеряемых веществ в виде раствора. Отбирают 2 пробы воды и к 1 из

них делают добавку таким образом, чтобы содержание определяемых веществ увеличилось по сравнению с исходным на 50-150% так, чтобы 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 1 аналитик с использованием 1 набора мерной посуды, 1 партии реактивов и т. д.

Результаты контроля признают удовлетворительными, если выполняется условие:

$$(C^1 - C_{исх} - C) < K_g, \text{ где}$$

C - добавка вещества, мкг/дм^3;

K_g - норматив оперативного контроля погрешности, мг/дм^3.

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

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

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:

$$K^1_g = 0{,}84 \cdot K_g$$

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

Настоящая инструкция создана на основе Методических указаний «Газохроматографическое определение диметилового эфира терефталевой кислоты в воде», разработанных Л.И. Гостевой и Л.Н. Волченковой (НИПИМ, г. Тула), утвержденных Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 10 апреля 1999 г., МУК 4.1.745-99.

Приложение 1
к Инструкции 4.1.11-11-19–2004
«Методика выполнения измерений
концентраций диметилового эфира
терефталевой кислоты в воде
методом газовой хроматографии»

Растворы для установления градуировочной характеристики
при определении концентрации диметилтерефталата

Номер раствора	1	2	3	4	5
Объем рабочего раствора ($C = 0{,}01 мг/см^3$), $см^3$	1	2	5	10	20
Концентрация диметилтерефталата, $мг/дм^3$	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
Масса диметилтерефталата в 50 $см^3$, мг	0,005	0,01	0,025	0,05	0,10

gost.e-ecolog.ru