Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение йода и трийодметана (йодоформа) в воде

Сборник методических указаний
МУК 4.1.2223—4.1.2225—07

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.23+51.21
О60

О60 **Определение** йода и трийодметана (йодоформа) в воде: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008.—28 с.

1. Подготовлены ГУ НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН: д.б.н., проф. А. Г. Малышева, д.м.н., проф. Р. И. Михайлова, д.б.н. Л. Ф. Кирьянова, к.х.н. А. А. Беззубов, к.б.н. Е. М. Севостьянова, Д. Б. Каменецкая.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол № 1 от 29.03.07).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 18 июня 2007 г.

4. Введены в действие с 18 сентября 2007 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.23+51.21

© Роспотребнадзор, 2008
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008

Содержание

Предисловие....4
Спектрофотометрическое определение йода (по йодид-иону) в воде: МУК 4.1.2223—07....6
Хемилюминесцентное определение йода (по йодид-иону) в воде: МУК 4.1.2224—07....13
Хромато-масс-спектрометрическое определение трийодметана (йодоформа) в воде: МУК 4.1.2225—07....20

Предисловие

Российская Федерация является биогеохимическим регионом, дефицитным по йоду. В поверхностных водоисточниках, которые служат источниками водоснабжения для крупных городов, а также в большинстве подземных источников, йод содержится в концентрации не более 0,01 мг/дм^3. В более высоких концентрациях от 0,01 до 25,00 мг/дм^3 и выше йод обнаруживался в подземных скважинах в районах нефтяных и газовых месторождений.

Недостаточное потребление йода создает серьезную угрозу здоровью около 100 млн россиян и требует проведения мероприятий по массовой и групповой профилактике йододефицита. Учитывая актуальность проблем с дефицитом биогенных элементов, Главный государственный санитарный врач МЗ РФ в своем постановлении от 11.07.00 № 5 «О коррекции качества питьевой воды по содержанию биогенных элементов» рекомендовал принять меры по восполнению дефицита биогенных элементов за счет организации производства и продажи населению расфасованной воды с оптимальным их содержанием.

В соответствии с ГН 2.1.5.1315—01 установлена предельно допустимая концентрация йода в питьевой воде, равная 0,125 мг/дм^3. Вместе с тем, при оценке качества и безопасности питьевой воды необходимо ориентироваться не только на максимально допустимые концентрации компонентов, но и на минимально необходимые уровни их содержания. Согласно СанПиН 2.1.4.1116—02 содержание йодидов для расфасованных вод высшей категории составляет 0,04—0,06 мг/дм^3.

Для оценки качества питьевой воды, подаваемой потребителю, необходимы методы химико-аналитического контроля, обеспечивающие анализ воды в соответствии с требованиями гигиенических нормативов. В настоящее время для оценки содержания йода в воде разработан ряд методов, в частности титриметрический, фотометрический, полярографический, хроматографический. Однако эти методы либо не обладают достаточной чувствительностью, либо необходимый предел обнаружения йодид-иона удается достигнуть за счет длительной и многостадийной пробоподготовки, часто с применением дорогостоящего оборудования. Вместе с тем, существующие методы рассчитаны на проведение анализа исключительно в стационарных условиях лабораторий. Отсюда вытекает необходимость в разработке методов, позволяющих значительно повысить чувствительность обнаружения йодид-иона, одновременно обеспечивая сокращение этапа пробоподготовки и возможность

проведения анализа на различных технологических стадиях производства расфасованных питьевых вод.

Особое внимание также следует уделить присутствию йода в подземных водах в районах нефтяных и газовых месторождений, в концентрациях, значительно превышающих его ПДК для питьевой воды, а также в минеральных добавках для кондиционирования качества питьевой воды по йоду, в которых возможно образование йодорганических соединений, оказывающих влияние на органолептические свойства воды.

Основываясь на многочисленных хромато-масс-спектрометрических исследованиях по оценке качества различных видов вод, к наиболее гигиенически значимым, исходя из уровней содержания, частоты обнаружения и влияния на органолептические свойства воды, относится трийодметан (йодоформ). Для его контроля необходимы высокочувствительные, селективные методы, способные идентифицировать трийодметан на фоне сопутствующих компонентов.

В сборнике приведены два аналитических метода контроля йода (по йодид-иону) в питьевой воде – спектрофотометрический и хемилюминесцентный, а также хромато-масс-спектрометрический метод контроля наиболее гигиенически значимого йодсодержащего органического соединения – трийодметана (йодоформа).

Сборник методических указаний предназначен для использования лабораториями учреждений Роспотребнадзора, производственными лабораториями предприятий, научно-исследовательскими институтами, работающими в области гигиены окружающей среды, при осуществлении аналитического контроля качества питьевой и минеральной воды, воды, расфасованной в емкости, и воды водоисточников.

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563—96 «Методики выполнения измерений» и СанПиН 2.1.4.1116—02 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества».

Методические указания одобрены и рекомендованы к практическому применению секцией по физико-химическим исследованиям объектов окружающей среды при Проблемной комиссии «Научные основы экологии человека и гигиены окружающей среды» и бюро Комиссии по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации.

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
18 июня 2007 г.
Дата введения: 18 сентября 2007 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Хромато-масс-спектрометрическое определение трийодметана (йодоформа) в воде

Методические указания МУК 4.1.2225—07

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный хромато-масс-спектрометрический анализ минеральных вод, воды централизованных систем питьевого водоснабжения, расфасованной питьевой воды и воды водоисточников для определения в них содержания трийодметана в диапазоне концентраций от 0,0001 до 0,002 мг/дм^3.

2. Физико-химические и токсикологические свойства, гигиенические нормативы

Трийодметан (йодоформ), CHI_3 – молекулярная масса 393,73, регистрационный номер CAS 75-47-8. Представляет собой желтые кристаллы с характерным неприятным запахом, температура плавления 113 °С, растворимость в воде 0,1 г/дм^3 при 25 °С, растворим в спирте и эфире, не растворим в бензоле.

Реакция образования йодоформа имеет аналитическое значение для количественного определения этанола, уксусного альдегида, ацетона и метилалкилкетонов, а также молочной кислоты (йодоформная реакция). В промышленности йодоформ получают электролизом спиртовых растворов йодистого калия и йодистого натрия. Применяется на практике в качестве антисептика.

Йодоформ вызывает некроз печени у крыс, сходный с некрозом от четыреххлористого углерода. В производственных условиях отравления человека не описаны, известны лишь случаи экземы.

Предельно допустимая концентрация йодоформа в питьевой воде – 0,0002 мг/дм^3, класс опасности 4.

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 22 % ($\delta_{отн}$) при доверительной вероятности 0,95.

4. Метод измерений

Измерение концентраций трийодметана основано на извлечении его из воды жидкостной экстракцией диэтиловым эфиром, упаривании растворителя, реэкстракции этанолом, хроматографическом разделении на капиллярной колонке, идентификации по масс-спектрам и количественном определении по характеристическим ионам.

Нижний предел обнаружения трийодметана в анализируемом объеме экстракта – 10,0 нг, степень извлечения при экстракции – 96 %.

Определению не мешают другие органические вещества.

Продолжительность хромато-масс-спектрометрического анализа 27 мин.

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

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

5.1. Средства измерений

Газовый хроматограф с масс-селективным детектором	
Программное обеспечение HP G 1034 C MS Chem Station (серия DOS)	
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—01
Меры массы	ГОСТ 7328—01
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТы 1770—74, 25336—82, 29227—91
Микрошприц МШ-10, вместимостью 10 мм^3	

5.2. Вспомогательные устройства

Колонка хроматографическая кварцевая капиллярная, внутренним диаметром 0,25 мм, длиной 30 м, с неподвижной фазой SP-1 (полиметилсилоксан), толщиной пленки 1,0 мкм

Устройство для удаления растворителя (рис.)

Микрососуды с узким коническим дном типа Aqilent Technologies (рис.)
Шкаф сушильный электрический 2В-151
Дистиллятор
Баня водяная ТУ 61-1-721—79

5.3. Материалы

Гелий газообразный марки «А» в баллоне ТУ 51-0940—80

5.4. Реактивы

Эфир диэтиловый стабилизированный Госфармакопея
Этанол, хч ТУ 6-09-1710—77
Йодоформ, 99 % фирма Aldrich кат. № 10,945-2
Вода дистиллированная ГОСТ 6709—77

Допускается применение лабораторной посуды, приборов и реактивов других типов и марок, по метрологической аттестации и техническим характеристикам не ниже указанных.

6. Требования безопасности

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

6.2. При выполнении измерений концентраций веществ с использованием хромато-масс-спектрометра следует соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации приборов.

7. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов на хромато-масс-спектрометре допускаются лица, имеющие квалификационную группу по работе на установках с высоким напряжением не ниже четвертой, прошедшие курс обучения и знающие устройство и правила эксплуатации прибора.

8. Условия измерений

8.1. 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 %.

8.2. Выполнение измерений на хромато-масс-спектрометре проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору и настоящими методическими указаниями.

9. Подготовка к выполнению измерений

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

9.1. Приготовление растворов

Исходный раствор трийодметана (с = 1,0 мг/см^3). В мерную колбу емкостью 100 см^3 помещают 0,1 г трийодметана, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Раствор используют свежеприготовленным.

Рабочий раствор трийодметана № 1 (с = 0,001 мг/см^3). В мерную колбу емкостью 100 см^3 помещают 0,1 см^3 исходного раствора трийодметана, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Раствор используют свежеприготовленным.

Рабочий раствор трийодметана № 2 (с = 0,0001 мг/см^3). В мерную колбу емкостью 100 см^3 вносят 10,0 см^3 рабочего раствора № 1 трийодметана, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Раствор используют свежеприготовленным.

9.2. Подготовка хроматографической колонки

Кварцевую капиллярную колонку предварительно кондиционируют, нагревая в термостате хроматографа ступенчато с 70 до 270 °С в течение 2 ч и выдерживают при 270 °С в течение 4 ч. После охлаждения термостата до комнатной температуры выход колонки подсоединяют к устройству сопряжения с масс-спектрометром. Записывают нулевую линию при параметрах проведения хроматографического анализа. При отсутствии флуктуации приступают к работе.

9.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают на градуировочных растворах трийодметана. Она выражает зависимость суммарной площади пиков индивидуальных характеристических ионов органического вещества (безразмерные компьютерные единицы) от его количества (мг) и строится по 5 сериям растворов для градуировки.

Каждую серию, состоящую из 6 растворов, готовят в мерных колбах на 500 см^3. Для этого в каждую колбу вносят пипеткой рабочий раствор трийодметана в соответствии с таблицей, приливают дистиллированную воду до метки и тщательно перемешивают.

Таблица

Градуировочные растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций трийодметана в воде

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем рабочего раствора № 1 (c = 0,001 мг/см^3)	0	0	0	0	0,5	1,0
Объем рабочего раствора № 2 (c = 0,0001 мг/см^3)	0	0,5	1,0	2,5	0	0
Концентрация вещества, мг/дм^3	0	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002

При построении градуировочной характеристики 500 см^3 градуировочного раствора помещают в делительную воронку вместимостью 750 см^3, приливают 100 см^3 диэтилового эфира и встряхивают в течение 2—3 мин, периодически сбрасывая избыточное давление. Операцию повторяют с 75 см^3 диэтилового эфира. Объединенный эфирный экстракт переносят в перегонное устройство для удаления растворителя (рис. А) и отгоняют эфир на водяной бане. Окончательное удаление эфира проводят в микрососуде с узким коническим дном на водяной бане (рис. Б). К остатку добавляют 0,01 см^3 этанола и 0,002 см^3 концентрата анализируют на газовом хроматографе с масс-селективным детектором.

Условия проведения хромато-масс-спектрометрического анализа:

температура испарителя	220 °С
температура хроматографической колонки в течение 4 мин,	65 °С
затем нагрев со скоростью 5 °С/мин до температуры	180 °С
общее время анализа	27 мин
время задержки деления потока при вводе пробы	0,5 мин
время выхода трийодметана	23,48 мин

Масс-спектры электронного удара органического соединения получают при энергии ионизирующих электронов 70 эВ и температуре масс-селективного детектора 172 °С. Число сканирований в секунду 1,2. Число выборок 2, диапазон сканирования масс 33—550 m/z, напряжение на электронном умножителе 1 635 В, ток эмиссии 50 мкА.

Идентификацию трийодметана проводят с помощью библиотечного поиска в библиотеке NBS 54 компьютера и по времени удерживания. Интегрируют площади пиков по характеристическим ионам и по средним результатам из 5 серий строят градуировочную характеристику для трийодметана. Градуировку повторяют один раз в 6 месяцев.

9.4. Отбор проб

Отбор проб воды объемом 0,5 дм^3 осуществляют в соответствии с ГОСТ Р 51592—2000 и ГОСТ Р 51593—2000 в химически чистые емкости из темного стекла с притертыми крышками, предварительно промытые дистиллированной водой и высушенные в сушильном шкафу при температуре 150 °С. В случае отсутствия темной посуды пробу воды следует защитить от света. Пробу хранят в холодильнике не более 3-х суток.

Для получения одного результата измерения отбирают две одинаковые пробы воды.

10. Выполнение измерений

Стеклянные емкости с отобранными пробами воды извлекают из холодильника и выдерживают 2—3 ч при комнатной температуре. Анализируют 500 см^3 пробы воды, как описано в п. 9.3. Идентификацию трийодметана осуществляют с помощью библиотечного поиска и по времени удерживания.

Для получения результата измерений концентрации вещества проводят анализ двух параллельных проб.

Перед обработкой любых результатов измерений необходимо проанализировать «холостую пробу» дистиллированной воды по п. 9.3 и убедиться в отсутствии помех и загрязнений.

11. Вычисление результатов измерений

Концентрацию трийодметана в воде C (мг/дм^3) определяют по соответствующей градуировочной характеристике после компьютерного интегрирования хроматограммы, полученной по характеристическим ионам трийодметана.

За окончательный результат измерения принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных измерений, рассчитанное до первого десятичного знака:

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

Рассчитывают относительную разницу результатов двух параллельных измерений одной пробы:

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

d – оперативный контроль сходимости, равный 14 %.

При превышении норматива оперативного контроля сходимости эксперимент повторяют. При повторном превышении вычисляют причины неудовлетворительного результата и устраняют их, в необходимых случаях производят новый отбор проб и анализ.

12. Оформление результатов измерений

Средние значения результатов измерения концентраций трийодметана в воде оформляют протоколом в виде: $\overline{C} \pm 0{,}22\,\overline{C}$ (мг/дм^3) с указанием даты проведения анализа, места отбора пробы, названия лаборатории, юридического адреса организации, ответственного исполнителя и руководителя лаборатории.

13. Контроль погрешности измерений

Проводят контроль погрешности измерений на градуировочных растворах, имеющих наименьшие концентрации исследуемого вещества в соответствии с п.п. 9.3 и 11.

Рассчитывают среднее значение результатов измерений концентрации трийодметана в градуировочных растворах:

$$\overline{C}_{ni} = \frac{1}{n} \cdot \left(\sum_{i=1}^{n} C_{ni} \right), \text{ где}$$

n – число измерений в пробе градуировочного раствора;

C_{ni} – результат обнаружения концентрации вещества в i-й пробе градуировочного раствора, мг/дм^3.

Рассчитывают среднее квадратичное отклонение результата измерения концентрации трийодметана:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{1=1}^{n} (C_{ni} - \overline{C_{ni}})^2}{n-1}}$$

Рассчитывают доверительный интервал:

$$\Delta \overline{C_{ni}} = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t, \text{ где}$$

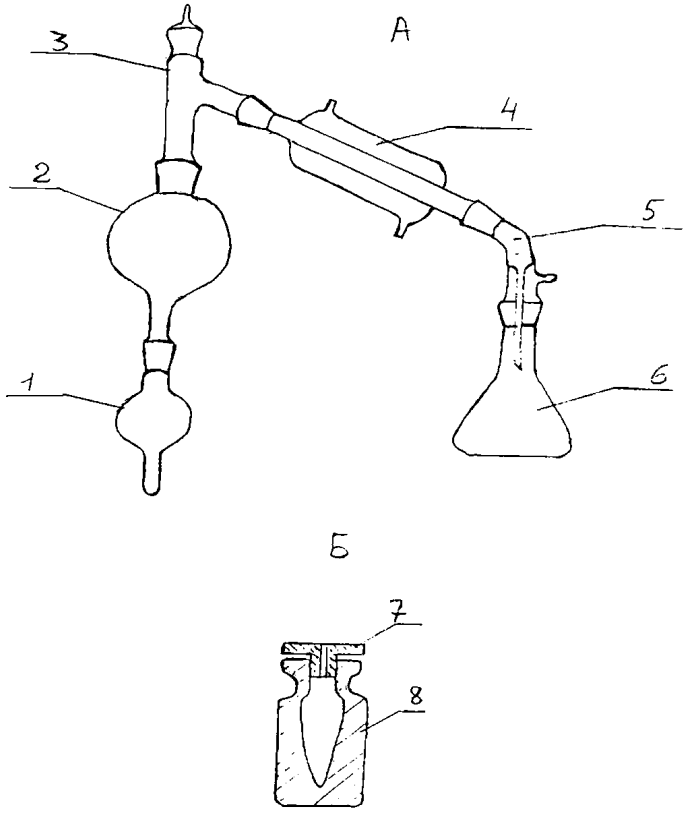
t – коэффициент нормированных отклонений, определяемый по таблицам Стъюдента при доверительной вероятности 0,95,

и затем относительную погрешность определения концентраций:

$$\delta = \frac{\Delta \overline{C_{ni}}}{\overline{C_{ni}}} \cdot 100\ \%$$

Если $\delta \le 22$ %, то погрешность измерений удовлетворительная. Если данное условие не выполняется, то выясняют причину и повторяют измерения.

Методические указания разработаны д.б.н., проф. А. Г.Малышевой, к.х.н. А. А. Беззубовым, Д. Б. Каменецкой, д.б.н. Л. Ф. Кирьяновой.



Устройство для удаления растворителя:
А – перегонное устройство для отгонки растворителя,
Б – устройство для выпаривания растворителя.

1. Колба с узким оттянутым дном.
2. Промежуточная емкость.
3. Насадка Вюрца.
4. Холодильник.
5. Аллонж.
6. Приемная колба.
7. Микрососуд с узким коническим дном.
8. Тефлоновая пробка с отверстием 0,5 мм.

gost.e-ecolog.ru