Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение концентрации химических веществ в воде централизованных систем питьевого водоснабжения

Сборник методических указаний
МУК 4.1.737—99—4.1.754—99

Выпуск 2

Издание официальное

Минздрав России
Москва•1999

gost.e-ecolog.ru

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение концентраций химических веществ в воде централизованных систем питьевого водоснабжения

Сборник методических указаний
МУК 4.1.737—99—4.1.754—99

Выпуск 2

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** концентраций химических веществ в воде централизованных систем питьевого водоснабжения: Сборник методических указаний.—Вып. 2.—М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 1999.—175 с.

ISBN 5—7508—0185—3

1. Подготовлены авторским коллективом специалистов в составе: А. Г. Малышева (руководитель), Н. П. Зиновьева, Ю. Б. Суворова, И. Н. Топорова, Т. И. Голова (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН).

2. Утверждены и введены в действие Первым заместителем министра здравоохранения Российской Федерации – Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 10 апреля 1999 г.

3. Введены впервые.

ББК 51.21

Редактор Максакова Е. И.
Технические редакторы Смирнов В. В., Климова Г. И.
Верстка, корректура Юшкова Т. Г.

Подписано в печать 29.10.99

Формат 60x88/16 Печ. л. 11,0

Тираж 3000 экз. Заказ 6591

ЛР № 021232 от 23.06.97 г.

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

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

Отпечатано с оригинал-макета в филиале Государственного ордена Октябрьской Революции, ордена Трудового Красного Знамени Московского предприятия "Первая Образцовая типография" Министерства Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций
113114, Москва, Шлюзовая наб., 10
Тел.: 235-20-30

© Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 1999

Содержание

Предисловие 4
Область применения 7
Хромато-масс-спектрометрическое определение фенолов в воде 9
Хромато-масс-спектрометрическое определение фталатов и органических кислот в воде 21
Хромато-масс-спектрометрическое определение бензола, толуола, хлорбензола, этилбензола, о-ксилола, стирола в воде 33
Газохроматографическое определение диметилсульфида, сероуглерода, тиофена и диметилдисульфида в воде 46
Хромато-масс-спектрометрическое определение фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена, хризена и бензо(а)пирена в воде 55
Инверсионное вольтамперометрическое измерение концентрации ионов цинка, кадмия, свинца и меди в воде 67
Газохроматографическое определение дивинилбензола в воде 78
Газохроматографическое определение диметилвинилкарбинола в воде 86
Газохроматографическое определение диметилового эфира терефталевой кислоты в воде 94
Газохроматографическое определение диэтилбензола в воде 103
Фотометрическое определение йода в воде 111
Газохроматографическое определение 2-метил-5-винилпиридина в воде 117
Газохроматографическое определение метилдиэтаноламина в воде 125
ВЭЖХ определение нитробензола в воде 133
Газохроматографическое определение стирола воде 141
Газохроматографическое определение фенола в воде 149
Ионохроматографическое определение формальдегида в воде 158
ВЭЖХ определение хлорпропамида в воде 167
Список литературы 176

Предисловие

По данным международных регистров в мире зарегистрировано около 16 млн. химических соединений, а общее число потенциально загрязняющих окружающую среду веществ определяется в пределах 40—60 тыс. Известно, что в сточных водах различных производств идентифицировано до 12 тыс. химических ингредиентов, в поверхностных и питьевых водах разных стран доказано присутствие до тысячи соединений. В Российской Федерации в соответствии с гигиеническими требованиями к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения установлены гигиенические нормативы содержания около 800 веществ, в поверхностных водах – около 1500. Однако не для всех нормируемых в воде веществ существуют методы аналитического контроля.

В современных условиях, когда количество опасных химических веществ постоянно возрастает, и каждый исследуемый водный объект может содержать специфические, ранее не определявшиеся вещества, особую актуальность приобретает задача контроля качества воды неизвестного состава, когда можно ожидать присутствия любых соединений.

Для совершенствования аналитического контроля качества воды следует исходить из следующего алгоритма:

- проведение обзорного анализа, включающего идентификацию и количественное определение возможно более полного спектра загрязняющих веществ в водах практически неизвестного состава;
- выбор ведущих показателей на основе выявленного компонентного состава по степени их гигиенической значимости с учетом комплекса критериев: уровни концентраций, групповая принадлежность, специфичность для сточных вод местных источников загрязнения, способность веществ к трансформации, возможность образования более токсичных продуктов трансформации;
- текущий контроль с использованием целевых анализов по выбранным ведущим показателям.

Схема проведения обзорного анализа воды неизвестного состава выглядит следующим образом. Методика исследования предусматривает изучение интегральных показателей, анализ неорганических веществ и анализ органических соединений. Интегральные показатели степени загрязненности воды включают определение pH, перманганатного индекса, биохимического потребления кислорода.

Для оценки степени загрязнения воды целесообразно определение ненормируемого показателя – общего, органического и неорганического углерода. Из комплекса неорганических веществ гигиеническую значимость имеют катионы металлов, ряд элементов (например, берилий, мышьяк, бор и др.) и анионный состав. Аналитическое исследование органических загрязняющих веществ в воде разделяют на анализ летучих и труднолетучих соединений. Выявление и анализ летучих соединений основан на их извлечении из воды газовой экстракцией инертным газом, улавливании сорбентом, термодесорбции, хроматографическом разделении на капиллярной колонке, идентификации по масс-спектрам. Такой подход позволяет определять низкомолекулярные галогенуглеводороды, ароматические соединения, кетоны, эфиры, альдегиды, спирты, нитрилы, нитросоединения, серусодержащие углеводороды. Рекомендуемая для обзорного анализа и контроля летучих органических соединений в воде хромато-масс-спектрометрическая методика приведена в сборнике "Методические указания по определению концентраций химических веществ в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. МУК 4.1.646—4.1.660—96" (Вып. 1).

Решение идентификационной задачи и количественного определения труднолетучих органических соединений в воде требуют проведения следующих этапов работы: жидкостно-экстракционное или твердофазно-экстракционное выделение органических веществ; получение концентрата органических веществ упариванием элюата или экстракта; реэкстракция соединений из концентрата; хроматографическое разделение смеси веществ на капиллярной колонке; идентификацию по масс-спектрам; количественную оценку. Такой алгоритм аналитического исследования воды применяют для идентификации высокомолекулярных галогенсодержащих эфиров, насыщенных углеводородов и олефинов, аминов и амидов, бензидинов и ненасыщенных карбоновых кислот и их эфиров, анилинов, нитроароматических соединений, фталатов, фенолов, масел. Применение хромато-масс-спектрометрии обеспечивает возможность идентификации в воде органических углеводородов C_1-C_{40}, их кислород-, азот-, серу- и галогенсодержащих производных ниже уровня большинства гигиенических нормативов с определением более 100 веществ в одной пробе.

В настоящем сборнике приведены хромато-масс-спектрометрические методики, рекомендуемые для обзорного анализа и контроля труднолетучих органических соединений в воде. В сборник вошли

также методики инверсионного вольтамперометрического измерения концентраций металлов, хроматографического, в том числе газохроматографические, высокоэффективные жидкостнохроматографические, ионохроматографические и фотометрические методики контроля ряда органических соединений (всего 19 методических указаний).

Последовательность расположения методических указаний представлена следующим образом: сначала приведены многокомпонентные методы контроля (всего 6), далее – по алфавиту однокомпонентные методы контроля конкретных веществ (всего 13).

д. б. н. А. Г. Малышева

УТВЕРЖДАЮ
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации – Главный государственный санитарный врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
10 апреля 1999 г.
МУК 4.1.737—99—4.1.754—99
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 Р 8.563—96 "Методики выполнения измерений", ГОСТа 17.0.0.02—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 на уровне и меньше их предельно допустимых концентраций в воде, установленных в СанПиНе 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 СанПиНе 4630—88 "Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения".

Издание официальное

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
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации – Главный государственный санитарный врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
10 апреля 1999 г.
МУК 4.1.754—99
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

ВЭЖХ определение хлорпропамида в воде

Настоящие методические указания устанавливают количественный ВЭЖХ анализ воды централизованных систем питьевого водоснабжения для определения в ней содержания хлорпропамида в диапазоне концентраций 0,0005—0,01 мг/дм³.

$ClC_6H_4SO_2NHCONHC_3H_7$ Мол. масса 276,74

N'-(п-хлорбензолсульфонил)-N"-1Iн-пропилмочевина хлорпропамид) – белый кристаллический порошок без запаха и вкуса. Температура плавления – 126—129 °С, практически не растворим в воде, малорастворим в эфире, растворим в спирте, ацетоне, бензоле, хлороформе, едких щелочах.

Обладает общетоксическим действием. ПДК в воде централизованных систем питьевого водоснабжения – 0,001 мг/дм³. Класс опасности – I.

1. Погрешность метода

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 13 % ($\delta_{отн}$), 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 концентраций хлорпропамида выполняют методом ВЭЖХ с использованием УФ-детектора. Концентрирование вещества из воды осуществляют методом твердофазной экстракции с последующим элюированием.

Нижний предел измерений – 0,0005 мг/дм^3.

Определению не мешают ремантадин, адамантан, бромадамантан.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

3.1. Средства измерений

Хроматограф жидкостной "Милихром" или другой модели с УФ-детектором	
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504—1797—75
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—80Е
Линейка измерительная	ГОСТ 17435—72
Лупа измерительная	ГОСТ 8309—75
Меры массы	ГОСТ 7328—82
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТы 1770—74Е, 20292—80, 25336—82
Секундомер СДС, пр. 1—2—000	ГОСТ 5072—79
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, пределы 0—55 °С, цена деления – 1 °С	ГОСТ 215—73Е

3.2. Вспомогательные устройства

Колонка хроматографическая длиной 80 мм, внутренним диаметром 2 мм, заполненная сорбентом Силасорб $SPHC_{18}$ с размером частиц 6 мкм	
Колонка стеклянная для концентрирования с отводной трубкой для вакуумирования (рис. 1)	
Дистиллятор	ТУ 61—1—721—79
Насос вакуумный ВН-461М	ТУ 26—06—459—69
Холодильник бытовой	

3.3. Материалы

Стекловата	ГОСТ 10176—74
Универсальная индикаторная бумага фирмы "Лахема" (Чехия)	

3.4. Реактивы

Ацетонитрил для жидкостной хроматографии	ТУ 6—09—06—1092—83
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Кислота уксусная, ч. д. а.	ГОСТ 61—75
Полисорб-1, фракция, 0,25—0,5 мм	
Хлорпропамид ГФ-Х изд. ст. 162	
Этанол х. ч.	ГОСТ 5963—67

4. Требования безопасности

4.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работ 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—89 при температуре воздуха 20 ± 10 °С, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст. и влажности воздуха не более 80 %.

6.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе производят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

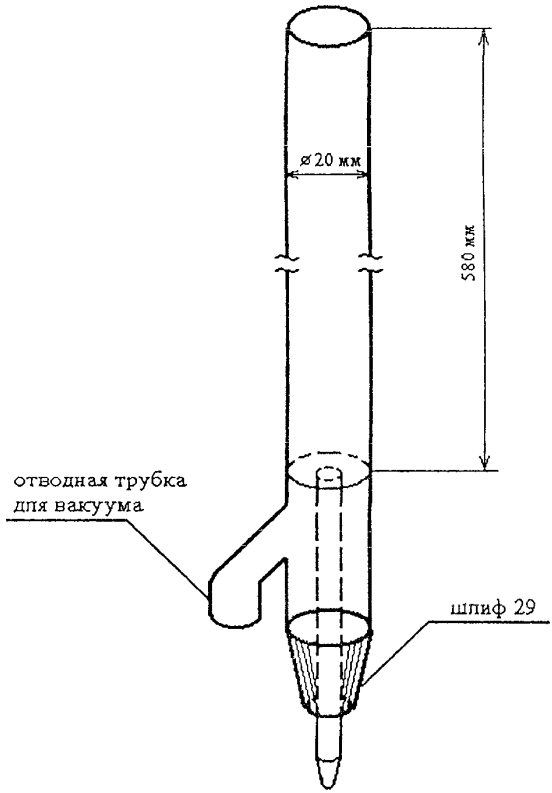

Рис. 1. Колонка для концентрирования.

7. Подготовка к выполнению измерений

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

7.1. Приготовление растворов

Исходный раствор хлорпропамида для градуировки (с = 1 мг/см³). 50 мг хлорпропамида вносят в мерную колбу, вместимостью 50 см³, доводят объем до метки смесью 0,5 н раствора уксусной кислоты и этанола в соотношении 1 : 4 и перемешивают. Раствор устойчив в течение 2 недель при хранении в холодильнике.

Рабочий раствор хлорпропамида для градуировки (с = 0,02 мг/см³). 1 см³ исходного раствора вносят в мерную колбу, вместимостью 50 см³, доводят до метки смесью 0,5 н раствора уксусной кислоты и этанола в соотношении 1 : 4 и перемешивают. Раствор устойчив в течение 2 недель при хранении в холодильнике.

1 %-ный раствор уксусной кислоты. 1 см³ ледяной уксусной кислоты растворяют в 99 см³ дистиллированной воды. В холодильнике раствор можно хранить неограниченно долго.

Подвижная фаза для хроматографирования. 50 см³ 1 %-ного раствора уксусной кислоты смешивают с 50 см³ ацетонитрила. Срок хранения раствора – 1 мес. в холодильнике.

0,5 н раствор уксусной кислоты. В мерную колбу, вместимостью 100 см³, помещают 30—40 см³ дистиллированной воды, 3 см³ уксусной кислоты, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают. В холодильнике раствор можно хранить неограниченно долго.

Смесь 0,5 н уксусной кислоты и этанола в соотношении 1 : 4 для приготовления градуировочных растворов. 30 см³ 0,5 н раствора уксусной кислоты смешивают со 120 см³ этанола.

7.2. Подготовка колонки для концентрирования

На дно колонки помещают стеклянную вату, насыпают слой сорбента (30 мм) полисорб-1.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мм²) от концентрации хлорпропамида (мг/дм³) устанавливают методом абсолютной градуировки на 5 сериях градуировочных растворов. Каждую серию, состоящую из 7 градуировочных

растворов, готовят в мерных колбах, вместимостью 2 дм³. Для этого в каждую колбу помещают рабочий раствор в соответствии с табл. 1 и доводят объем дистиллированной водой до метки.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации хлорпропамида

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем рабочего раствора (С = 0,02 мг/см³), см³	0,05	0,1	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0
Концентрация хлорпропамида, мг/дм³	0,0005	0,001	0,004	0,008	0,012	0,016	0,020

2 дм³ каждого градуировочного раствора подкисляют 0,5 н уксусной кислотой до pH 4,4, пропускают через стеклянную колонку для концентрирования со скоростью 20 см³/мин, затем элюируют 10 см³ смеси 0,5 н уксусной кислоты и этанола в соотношении 1 : 4 двумя порциями по 5 см³. Фильтрат помещают в грушевидную колбу, вместимостью 50 см³, и упаривают досуха под вакуумом при температуре 50—60 °С. Сухой остаток растворяют в 1 см³ смеси 1 %-ной уксусной кислоты и ацетонитрила (1 : 1). 10 см³ раствора хроматографируют при следующих условиях:

температура термостата колонок	20 °С;
скорость подачи элюата	10 см³/мин;
длина волны УФ-детектора	240 нм;
скорость движения диаграммной ленты	300 мм/ч;
чувствительность детектора	0,8.

На полученной хроматограмме измеряют площади пиков (мм²) хлорпропамида и по средним результатам из 5 серий строят градуировочную характеристику.

7.4. Отбор проб

Отбор проб воды проводят согласно ГОСТу 24481—80 в полиэтиленовую посуду. Объем пробы – 4 дм³, срок хранения – 72 ч.

8. Выполнение измерений

2 дм³ анализируемой воды подкисляют 0,5 н раствором уксусной кислоты до pH 4,4, затем пропускают через стеклянную концентрирующую колонку. Анализ проводят в условиях построения гра-

дуировочной характеристики (п. 7.3). На хроматограмме рассчитывают площади пиков.

Перед обработкой любых результатов необходимо проанализировать "холостую пробу" дистиллированной воды по п. 8, чтобы убедиться в отсутствии помех и загрязнений.

9. Обработка (вычисление) результатов измерений

Концентрацию анализируемого вещества (С) определяют по градуировочной характеристике (мг/дм³).

Вычисляют среднее значение концентрации хлорпропамида в воде:

$$\overline{C} = 0{,}5\left(\sum_{i=1}^{2} Ci\right)$$

Рассчитывают относительную разницу результатов 2 параллельных измерений 1 пробы:

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

d – оперативный контроль сходимости, равный 18,3 %

10. Оформление результатов измерения

Средние значения результатов измерения содержания формальдегида в 2 параллельных пробах оформляют протоколом по форме:

Протокол №
количественного химического анализа хлорпропамида в воде

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

Результаты химического анализа

Шифр или № пробы	Определяемый компонент	Концентрация, мг/дм³	Погрешность измерения, %

Руководитель лаборатории:
Исполнитель:

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 питьевой воды, к которым делаются 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 и 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 признаются удовлетворительными, если выполняется условие:

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

C – добавка вещества, мкг/дм^3;

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

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

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

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:

$$K'g = 0{,}84 \cdot Kg$$

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

Методические указания разработаны Н. И. Юрченко, Н. В. Фаминой, В. Ф. Алещенко (ВНЦ БАВ, Старая Купавна).

Список литературы

1. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества: СанПиН 2.1.4.559—96.—М.: ГКСЭН России, 1996.—111с.

2. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения: СанПиН 4630—88—М.: МЗ СССР, 1988.—60с.

3. Методические указания по определению концентраций химических веществ в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения: Сборник методических указаний.—М.: МЗ России,1997.—112с.

gost.e-ecolog.ru