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 4.1.749—99
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение метилдиэтаноламина в воде

Настоящие методические указания устанавливают количественный газохроматографический анализ воды централизованных систем питьевого водоснабжения для определения в ней содержания метилдиэтаноламина в диапазоне концентраций от 0,5 до 10 мг/дм³.

$C_5H_{13}NO_2$ Мол. масса 87,0

Метилдиэтаноламин (Бис(1-гидроксиэтил)метиламин); 2,2-(N-метилимино) диэтанол) – бесцветная жидкость, температура кипения – 247 °С, температура плавления – 21 °С, плотность – 1,040 г/см³. Растворим в воде, спирте, хлороформе.

ПДК в воде централизованных систем питьевого водоснабжения – 1 мг/дм³. Относится ко II классу опасности.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 14 % ($\delta_{отн.}$), при доверительной вероятности 0,95.

Издание официальное

2. Метод измерений

Измерения концентраций метилдиэтаноламина выполняют методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием.

Концентрирование из воды осуществляют предварительным упариванием пробы.

Нижний предел измерения в объеме пробы – 0,02 мкг.

Определению не мешают аммиак, углеводороды C_1-C_{10}, ароматические углеводороды (включая этилбензол, ксилолы), метилэтаноламин, моно-, ди- и триэтиленгликоли.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

3.1. Средства измерений

Хроматограф газовый с пламенно-ионизационным детектором	
Барометр-анероид М-67	ТУ 25—04—1779—75
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—80Е
Линейка измерительная	ГОСТ 427—75
Лупа измерительная	ГОСТ 8309—75
Меры веса	ГОСТ 7328—82Е
Микрошприц МШ 10М	ГОСТ 8043—75
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТы 1770—74Е, 20292—80Е
Посуда фарфоровая лабораторная	ГОСТы 9147—73, 9147—80
Секундомер	ГОСТ 5072—79

3.2. Вспомогательные устройства

Колонка хроматографическая стеклянная, длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм	
Баня водяная	ТУ 64—1—2850—76
Вакуумный компрессор марки ВН-461 М	ТУ 26—06—459—69
Дистиллятор	ТУ 61—1—721—79
Насос вакуумный водоструйный	ГОСТ 10696—75

3.3. Материалы

Бумага индикаторная универсальная	ТУ МХП ОРУ 76—56
Водород сжатый	ГОСТ 3022—77

Воздух сжатый	ГОСТ 11882—73
Гелий сжатый	ТУ 940—80
Стекловолокно	ГОСТ 10176—74

3.4. Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Калия гидроксид, х. ч.	ГОСТ 24363—80
Кислота ортофосфорная, х. ч.	ГОСТ 6552—80
Метилдиэтаноламин, ч.	ТУ 6—09—14—1644—79
Полиэтиленгликоль (ПЭГ 20 М), м. м. 20000	
Спирт этиловый	ГОСТ 18300—87
Хлороформ, х. ч.	ТУ 6—09—4263—76
Хроматон Super, 0,2—0,25 мм (производство фирмы "Lachema", Чехия)	

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.

7. Подготовка к выполнению измерений

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

7.1. Приготовление растворов

Рабочий раствор метилдиэтаноламина (с = 5 мг/см³). 500 мг вещества вносят в мерную колбу, объемом 100 см³, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор стабилен в течение 3 недель.

Ортофосфорная кислота. 0,1 М раствор. 9,8 г H_3PO_4 растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 дм³.

Гидроокись калия. 0,1 М раствор. 5,6 г КОН растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 дм³.

7.2. Подготовка хроматографической колонки

Насадку хроматографической колонки готовят из расчета 3 %-ного гидроксида калия и 10 %-ного ПЭГ 20 М от массы хроматона. На одну колонку расходуется около 2,7 г (7,5 см³) твердого носителя. Навеску гидроксида калия растворяют в этаноле, а ПЭГ 20 М – в хлороформе. Приготовленным раствором гидроксида калия заливают навеску хроматона, помещенную в фарфоровую чашку. Смесь осторожно перемешивают сначала при комнатной температуре, затем на водяной бане до полного удаления растворителя. Аналогичным образом на сухой сорбент с гидроксидом калия наносят ПЭГ 20 М. Приготовление насадки проводят в вытяжном шкафу.

Хроматографическую колонку перед заполнением насадкой промывают горячей водой, дистиллированной водой, ацетоном или спиртом, 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 токе азота (40—60 см³/мин) в течение 14 ч, постепенно повышая температуру от 60 до 150 °С и 6 ч – при 200 °С.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки на градуировочных растворах метилдиэтаноламина. Она выражает зависимость площади пика вещества на хроматограмме (мм²) от концентрации метилдиэтаноламина

(мг/дм³) и строится по 5 сериям растворов для градуировки. Каждую серию, состоящую из 6 растворов готовят в мерных колбах, вместимостью 100 см³. Для этого в каждую колбу вносят рабочий раствор для градуировки в соответствии с табл. 1, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Перед анализом pH градуировочных растворов доводят до 8—9, добавляя в них по несколько мм³ насыщенного раствора щелочи.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации метилдиэтаноламина

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5	6
Объем рабочего раствора (С = 5 мг/см³), см³	0,2	0,5	1	2	3	4
Концентрация метилдиэтаноламина, в растворе, мг/дм³	10	25	50	100	150	200

В испаритель прибора вводят по 2 мм³ каждого градуировочного раствора и анализируют в следующих условиях:

температура термостата колонок	185 °С;
температура испарителя	250 °С;
расход газа-носителя (гелия)	40 см³/мин;
расход водорода	40 см³/мин;
расход воздуха	400 см³/мин;
скорость движения диаграммной ленты	240 мм/ч;
время удерживания метилдиэтаноламина	2 мин 5 с.

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

7.4. Отбор проб

Отбор проб воды проводят в соответствии с ГОСТом 24481—80. Анализируют в день отбора.

8. Выполнение измерений

В фарфоровые стаканы вносят цилиндром по 10 см³ пробы воды, прибавляют по 0,1 см³ раствора ортофосфорной кислоты (0,1 М

раствор) и упаривают досуха, но не пересушивая остатка. После охлаждения в стаканы вносят по 0,5 см³ 0,1 М раствора гидроксида калия, смывая соль со стенок. Полученный раствор должен иметь pH 8—9. В хроматограф вводят по 2 мм³ полученного раствора не менее 3 раз.

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 метилдиэтаноламин (С) в воде (мг/дм³), вычисляют по формуле:

$$C = \frac{C_1 \cdot V}{V}, \text{ где}$$

C_1 – концентрация метилдиэтаноламина в растворе после упаривания, мг/дм³;

V_1 – объем раствора метилдиэтаноламина в растворе после упаривания, см³ (V_1 = 0,5 см³);

V – объем исследуемой воды, взятый на упаривание, см³ (V = 10 см³).

Вычисляют среднее значение концентрации метилдиэтаноламина 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 19,7 %.

10. Оформление результатов измерения

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

Протокол №
количественного метилдиэтаноламина 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, С, 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'. Результаты анализа исходной рабочей пробы – $C_{исх.}$ и с добавкой – C' 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:

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

C – добавка вещества, мкг/дм³;
Kg – норматив оперативного контроля погрешности, мг/дм³.
При внешнем контроле (P = 0,95) принимают:

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

ΔC^1 и $\Delta C_{исх.}$ – характеристика погрешности для исходной пробы и пробы с добавкой, мг/дм³:

$$\Delta C_{исх.} = 0{,}01 \cdot \delta_{отн.} \cdot C_{исх.}$$ 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 Л. К. Вагиной, Н. А. Титовой, Л. П. Слуцковской (НИИ нефтехимии, г. Санкт-Петербург).

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