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 4.1.741—99
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Хромато-масс-спектрометрическое определение фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена, хризена и бензо(а)пирена в воде

Настоящие методические указания устанавливают количественный хромато-масс-спектрометрический анализ воды централизованных систем хозяйственно-питьевого водоснабжения для определения в ней фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена в диапазоне концентраций 0,004—0,4 мг/дм^3, хризена – 0,004—0,2 мг/дм^3, бензо(а)пирена – 0,002—0,2 мкг/дм^3.

Физико-химические свойства полиароматических углеводородов представлены в табл. 1, а их гигиенические нормативы – в табл. 2.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений концентраций фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена, бензо(а)пирена и хризена с погрешностью, не превышающей ± 20 % ($\delta_{отн.}$) при доверительной вероятности 0,95.

Издание официальное

Таблица 1

Физико-химические свойства веществ

Наименование вещества	Формула	Молек. масса	$T_{кип.}$, °С	Плотность г/см³	Растворимость, г/дм³		
					вода	этанол	эфир
Фенантрен	$C_{14}H_{10}$	178	342,3	1,063	н. р.	20	89,3
Антрацен	$C_{14}H_{10}$	178	351	1,283	н. р.	0,76	р.
Флуорантен	$C_{16}H_{10}$	202	384	—	—	—	—
Пирен	$C_{16}H_{10}$	202	392	1,271	н. р.	14	х. р.
Хризен	$C_{18}H_{12}$	228	448	—	—	—	—
Бензо(а)пирен	$C_{20}H_{12}$	252	495	1,351	н. р.	р.	р.

*Примечание: *н. р. – нерастворимо; р. – растворимо; х. р. – хорошо растворимо.*

Таблица 2

Гигиенические нормативы анализируемых веществ

Наименование вещества	ПДК, мг/дм³	Класс опасности
Бензо(а)пирен	$0{,}005 \cdot 10^{-3}$	I

***Примечание.** *Для фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена и хризена ПДК в воде не установлены.*

2. Метод измерений

Измерения концентраций анализируемых веществ выполняют методом хромато-масс-спектрометрии.

Метод основан на извлечении соединений из воды экстракцией органическим растворителем с последующим упариванием растворителя, газохроматографическом разделении на кварцевой капиллярной колонке и анализе на масс-спектрометре.

Нижний предел измерения в объеме пробы – 0,00004 мкг.

Определению не мешает присутствие других ароматических углеводородов и фенолов.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

3.1. Средства измерений

Хромато-масс-спектрометр ITD-800 фирмы "Finnigan MAT" (США, ФРГ), состоящий из масс-спектрометра типа "ионная ловушка" ITD-800, газового хроматографа Varian 3400, компьютера MSI Tower фирмы IBM	
Барометр-анероид, тип БАММ1	ТУ 25—11.1513—79
Весы аналитические лабораторные, тип ВЛА-200	ГОСТ 24104—80Е
Колбы мерные 2—10—2, 2—50—2, 2—100—2, 2—1000—2	ГОСТ 1770—74Е
Меры массы	ГОСТ 7328—82Е
Микрошприцы для хроматографии 701N фирмы "Hamilton" (США), вместимостью 0,001 и 0,05 $см^3$ или аналогичные	
Пипетки стеклянные, вместимостью 1, 2, 5, 10 и 25 $см^3$ 1-го или 2-го класса точности	ГОСТ 29169—91
Секундомер СДС пр.1—2—000	ГОСТ 5072—79
Стандартные образцы растворов фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена, хризена и бензо[а]пирена в метаноле АОЗТ "ЭКРОС"	
Термометр ТЛ-4 4-Б 2 или ТЛ-2 1-Б 2	ГОСТ 215—73
Цилиндры мерные типа 2—100, 2—1000	ГОСТ 1770—74Е

3.2. Вспомогательные устройства

Хроматографическая колонка из кварцевого стекла DB-5 фирмы J&W Scientific (США), длиной 30 м и внутренним диаметром 0,32 мм с нанесенной жидкой 5 %-ной фенил- и 95 %-ной метилсиликоновой фазой и толщиной пленки 0,25 мкм, или аналогичная	
Баня водяная	ТУ 61—1—423—72
Воронки делительные ВД 3—1000	ГОСТ 9613—75
Колбы выпаривательные КнКШ-100 и КнКШ-10	ГОСТ 10394—72

Колбы круглодонные К-1—100—29/32 ТХС и К-1—250—29/32 ТСХ	ГОСТ 25336—82
Контейнеры для отбора проб емкости из темного стекла объемом 1 дм^3, снабженные завинчивающейся крышкой с тефлоновой прокладкой	
Холодильник ХШ-1—300—29/32	ГОСТ 25336—82
Шкаф сушильный электрический 2И-151	
Электроплитка	ГОСТ 14919—83

3.3. Материалы

Бумага индикаторная универсальная фирмы "Лахема" (Чехия) или аналогичная	
Гелий газообразный марки А	ТУ 51—940—80

3.4. Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Калий двухромовокислый, х. ч.	ГОСТ 4220—75
Кислота серная концентрированная, ч.	ГОСТ 4204—77
Натрия гидроксид, х. ч.	ГОСТ 4328—77
Натрий сернокислый безводный, х. ч.	ГОСТ 4166—76
Спирт этиловый, ректификационный, х. ч.	ГОСТ 18300—72
Циклогексан, х. ч.	ТУ 6—09—10—592—76

4. Требования безопасности

4.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТу 12.01.005—88.

4.2. При выполнении измерений с использованием хромато-масс-спектрометра соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019—79 и инструкциями по эксплуатации прибора.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже инженера-химика, с опытом работы на хромато-масс-спектрометрах.

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—69 при температуре воздуха (20 ± 10) °С, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст. и влажности воздуха – не более 80 %.

6.2. Выполнение измерений на хромато-масс-спектрометре проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: подготовку посуды, очистку экстрагента, приготовление растворов, подготовку хромато-масс-спектрометрической системы, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Подготовка посуды

Посуда, используемая для анализа, промывается водопроводной водой и замачивается на 3—4 ч в свежеприготовленном 3 %-ном растворе двухромовокислого калия в серной кислоте (0,5 г двухромовокислого калия на 100 см³ концентрированной серной кислоты), отмывается в проточной водопроводной воде с последующим ополаскиванием дистиллированной водой. После высушивания в сушильном шкафу при температуре 150 °С отверстия в посуде закрывают притертыми крышками.

7.2. Очистка экстрагента

Циклогексан, используемый в качестве экстрагента, приливают в круглодонную колбу, вместимостью 250 см³. Колбу соединяют с прямым холодильником и перегоняют циклогексан на водяной бане при температуре 80— 85 °С. Первые и последние порции циклогексана в количестве 20 % от общего обьема отбрасывают.

7.3. Приготовление растворов

10 М раствор гидроксида натрия. 40 г реактива вносят в мерную колбу, вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора – 30 дней при 4 °С.

В качестве исходных растворов фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена, хризена и бензо(а)пирена используют стандартные растворы этих веществ в метаноле с концентрацией 0,2 мг/см³ (для хризена – 0,1 мг/см³). Срок хранения растворов – 1 год при 4 °С.

Рабочий раствор № 1 фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена (с = 0,002 мг/см³). По 1 см³ исходного раствора этих веществ вносят в мерную колбу, вместимостью 100 см³, содержащую 20—30 см³ этилового спирта, доводят до метки этиловым спиртом и перемешивают. Срок хранения – 1 мес при 4 °С.

Рабочий раствор № 2 хризена (с = 0,002 мг/см³). 1 см³ исходного раствора хризена вносят в мерную колбу, вместимостью 50 см³, содержащую 10—20 см³ этилового спирта, доводят до метки этиловым спиртом и перемешивают. Срок хранения – 1 мес. при 4 °С.

Рабочий раствор № 3 бензо(а)пирена (с = 0,002 мг/см³). 1 см³ исходного раствора бензо(а)пирена вносят в мерную колбу, вместимостью 100 см³, содержащую 20—30 см³ этилового спирта, доводят до метки этиловым спиртом и перемешивают. Срок хранения – 1 мес. при 4 °С.

Рабочий раствор № 4 бензо(а)пирена (с = 0,02 мкг/см³). 1 см³ рабочего раствора № 3 бензо(а)пирена вносят в мерную колбу, вместимостью 100 см³, содержащую 20—30 см³ этилового спирта, доводят до метки этиловым спиртом и перемешивают. Срок хранения – 1 мес. при 4 °С.

Рабочий раствор № 5 бензо(а)пирена (с = 0,002 мкг/см³). 1 см³ рабочего раствора № 4 бензо(а)пирена вносят в мерную колбу, вместимостью 10 см³, содержащую 2—3 см³ этилового спирта, доводят до метки этиловым спиртом и перемешивают. Срок хранения – 1 мес. при 4 °С.

7.4. Подготовка хромато-масс-спектрометрической системы

Включают хромато-масс-спектрометр ITD-800 в соответствии с техническим описанием и руководством по эксплуатации прибора.

Газохроматографическую колонку хроматографа Varian 3400 перед анализом кондиционируют при температуре 220 °С в течение 30 мин с предварительным медленным нагревом от температуры 40 °С со скоростью 1 °С/мин.

7.5. Установление градуировочной характеристики

Градуировочные характеристики устанавливают на градуировочных растворах полиароматических соединений в воде. Они выражают зависимость площади пика (безразмерные компьютерные

единицы) от концентраций (мг/дм³) каждого соединения и строятся по 6 сериям градуировочных растворов.

Градуировочные растворы фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена готовят в мерных колбах, вместимостью 1000 см³. Для этого в каждую колбу вносят исходный или рабочий раствор № 1 для градуировки в соответствии с табл. 3, доводят объем дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Градуировочные растворы хризена готовят в мерных колбах, вместимостью 1000 см³. Для этого в каждую колбу вносят исходный или рабочий раствор № 2 для градуировки в соответствии с табл. 4, доводят объем дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Градуировочные растворы бензо(а)пирена готовят в мерных колбах, вместимостью 1000 см³. Для этого в каждую колбу вносят рабочие растворы № 4 или № 5 для градуировки в соответствии с табл. 5, доводят объем дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Таблица 3

Градуировочные растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем исходного р-ра (С = 0,2 мг/см³), см³	—	—	—	—	1	2
Объем рабочего р-ра № 1 (С = 0,02 мг/см³), см³	2	5	10	25	—	—
Концентрация вещества, мг/дм³	0,004	0,01	0,02	0,05	0,2	0,4

Таблица 4

Градуировочные растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации хризена

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем исходного р-ра (С = 0,1 мг/см³), см³	—	—	—	—	1	2
Объем рабочего р-ра № 2 (С = 0,002 мг/см³), см³	2	5	10	25	—	—
Концентрация вещества, мг/дм³	0,004	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2

Таблица 5

Градуировочные растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации бензо(а)пирена

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем рабочего р-ра № 4 (С = 0,02 мг/см³), см³	—	—	1	2	5	10
Объем рабочего р-ра № 2 (С = 0,002 мг/см³), см³	1	2	—	—	—	—
Концентрация вещества, мг/дм³	0,002	0,004	0,02	0,04	0,1	0,2

Градуировочные растворы из мерных колб, вместимостью 1000 см³, переливают в делительные воронки, вместимостью 1000 см³, снабженные тефлоновым или хорошо притертым и смазанным только водой стеклянным краном. Используя 10 М раствор гидроксида натрия, создают среду в водной фазе с pH ≥11. Значение pH раствора устанавливают с помощью индикаторной бумаги.

В мерную колбу из-под градуировочного раствора приливают замеренные цилиндром (100 см³) 30 см³ циклогексана, закрывают и встряхивают в течение 30 с для промывки внутренней поверхности колбы. После этого данную порцию растворителя переносят в делительную воронку, в которой находится анализируемый градуировочный раствор. Экстракцию проводят, встряхивая делительную воронку в течение 2 мин, периодически сбрасывая избыточное давление. После расслоения органической и водной фаз экстракт отделяют от воды и переносят в круглодонную колбу, вместимостью 100 см³. Градуировочный раствор последовательно экстрагируют еще 2 раза порциями по 20 см³ циклогексана как описано выше. Объединенные экстракты (70 см³) высушивают от воды, пропуская через сухую пипетку, вместимостью 10 см³, заполненную 10 г сернокислого натрия, и собирают в выпаривательной колбе, вместимостью 100 см³. Для количественного переноса круглодонную колбу и пипетку промывают 10 см³ циклогексана, которые затем добавляют к экстракту в выпаривательной колбе.

В выпаривательную колбу помещают 1 или 2 чистых "кипелки" и экстракт (80 см³) осторожно упаривают на водяной бане при температуре 35—40 °С до объема 5—8 см³ и переносят в выпаривательную колбу, вместимостью 10 см³. Перенесенный экстракт упаривают досуха и к сухому остатку добавляют 0,05 см³ циклогексана. Затем микрошприцем отбирают 0,001 см³ упаренного экстракта и вводят через инжектор в колонку хроматографа.

Анализ проводят на приборе ITD-800 в следующих условиях:

режим программирования температуры хроматографической колонки	40 °С – 5 мин,
в интервале 40—290 °С со скоростью	12 °С/мин,
	290 °С – 6 мин,
в интервале 290—320 °С со скоростью	20 °С/мин,
	320 °С – 5 мин,
без деления потока с последующей продувкой растворителя;	
температура инжектора	250 °С;
расход газа-носителя	1 см³/мин;
напряжение умножителя	2100 В;
температура рестриктора	250 °С;
диапазон сканирования масс (ат. ед. массы)	50—270 а. е. м.
скорость сканирования магнитного поля магнита	1 с/скан.

Хроматографические и масс-спектрометрические характеристики полиароматических соединений приведены в табл. 6.

Таблица 6

Хроматографические и масс-спектрометрические характеристики полиароматических соединений

№	Вещество	Время удерживания, мин:сек	Характеристические массы, а. е. м.	
			Основной ион	Подтверждающие ионы
1	Фенантрен	20 : 56 ± 0 : 07	178	176, 179
2	Антрацен	21 : 13 ± 0 : 03	178	176, 179
3	Флуорантен	23 : 51 ± 0 : 06	202	200, 203
4	Пирен	24 : 23 ± 0 : 03	202	200, 203
5	Хризен	25 : 01 ± 0 : 08	228	226, 229
6	Бензо(а)пирен	26 : 28 ± 0 : 10	252	125, 253

Записывают хроматограммы в виде файлов данных. Для основного и 2 подтверждающих ионов, выбранных из табл. 6, получают масс-фрагментограммы каждого из анализируемых веществ. На каждой масс-фрагментограмме рассчитывают площади пиков соединений и по средним результатам из 6 серий строят градуировочную характеристику для каждого из компонентов. Градуировку проверяют 1 раз в полгода, либо после юстировки или ремонта хромато-масс-спектрометра.

7.6. Отбор проб

Пробы воды, объемом не менее 1 дм^3, отбирают согласно ГОСТу 24481—80 в химически чистые емкости из темного стекла с завинчивающимися крышками, предварительно промытые дистиллированной водой и высушенные в сушильном шкафу при температуре 150 °С. Для получения одного результата измерения отбирают две одинаковые пробы воды. Отобранные пробы воды хранят при температуре 4 °С, срок хранения – 5 дней.

8. Выполнение измерений

Емкости с отобранными пробами воды извлекают из холодильника и выдерживают 2—3 ч при комнатной температуре. Объем проб воды замеряют с помощью мерного цилиндра, вместимостью 1000 см^3, и затем с ними проводят все операции, описанные в п. 7.5.

По окончании хроматографического анализа проводят идентификацию обнаруженных соединений при помощи библиотечного поиска в библиотеке NBS компьютерной системы и по временам удерживания (табл. 6). Качественную идентификацию осуществляют по следующим критериям:

- характеристические ионы для каждого анализируемого компонента должны давать максимальное значение в любом выбранном скане;
- время удерживания не должно отличаться более чем на 10 с от времени удерживания подлинного соединения;
- относительная интенсивность пиков 3 характеристических ионов на масс-фрагментограмме не должна отличаться более чем на 20 % от относительной интенсивности этих пиков в справочном масс-спектре. Справочный масс-спектр может быть либо библиотечным, либо получен при анализе на хромато-масс-спектрометре градуировочного раствора индивидуального вещества. На масс-фрагментограммах для каждого анализируемого вещества, полученных по соответствующим основному и 2 подтверждающим ионам (табл. 6), рассчитывают площади пиков.

Для получения результата измерения концентрации веществ проводят анализ 2 параллельных проб воды.

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

9. Обработка результатов измерений

Концентрации каждого определяемого вещества в пробе (мг/дм³) определяют по соответствующим градуировочным характеристикам.

Вычисляют среднее значение концентрации определяемого вещества:

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

Рассчитывают относительную разницу результатов двух параллельных измерений одной пробы:

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

d – оперативный контроль сходимости, равный 28,2 %.

10. Оформление результатов измерения

Средние значения результатов измерения концентрации веществ в 2 параллельных пробах воды записывают в протокол по форме:

Протокол №
количественного химического анализа

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

Результаты количественного 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^l. Результаты анализа исходной рабочей пробы – $C_{исх}$ и с добавкой – C^l 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:

$$/C^l - C_{исх} - Cl < Kg, \text{ где}$$

C – добавка вещества, мкг/дм³;

Kg – норматив оперативного контроля погрешности, мг/дм³.

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

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

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

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

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

При внутрилабораторном контроле ($P = 0{,}90$) принимают, что

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

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 Г. А. Газиевым и А. С. Московкиным (Всероссийский центр медицины катастроф "Защита", г. Москва).

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