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 4.1.737—99
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Хромато-масс-спектрометрическое определение фенолов в воде

Настоящие методические указания устанавливают количественный хромато-масс-спектрометрический анализ воды централизованных систем хозяйственно-питьевого водоснабжения для определения в ней содержания органических соединений в диапазоне концентраций от 0,0005 до 0,01 мг/дм³ для фенола и 2-хлорфенола; от 0,001 до 0,02 мг/дм³ для 2,4-дихлорфенола и 2,6-дихлорфенола; от 0,002 до 0,02 мг/дм³ для о-, м- и п-крезолов, 2,4,5-трихлорфенола и 2,4,6-трихлорфенола, пентахлорфенола; от 0,12 до 2,5 мг/дм³ для 2,6-ксиленола; от 0,05 до 0,5 мг/дм³ для резорцина; от 0,03 до 0,3 мг/дм³ для м-нитрофенола.

Физико-химические свойства веществ и их гигиенические нормативы представлены в табл. 1.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 21,4 %, ($\delta_{отн.}$) при доверительной вероятности 0,95.

Издание официальное

2. Метод измерений

Измерение концентраций органических соединений основано на извлечении их из подкисленной воды жидкостной экстракцией диэтиловым эфиром, упаривании растворителя до безводного органического масла, реэкстракции этанолом, хроматографическом разделении на капиллярной колонке, идентификации веществ по масс-спектрам и количественном определении по извлеченному молекулярному иону.

Нижний предел измерения фенолов в объеме экстракта составляет 0,01 мкг в пробе. Определению не мешают летучие органические соединения: этанол, пентан, гексан, бензол, ксилол и др.

Продолжительность проведения хромато-масс-спектрометрического анализа составляет 30 мин.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф с масс-селективным детектором с программным обеспечением HP G 1034c MS ChemStation (серия DOS)	
Микрошприц, вместимостью 10 мм^3, МШ-10М	ГОСТ 8043—75
Весы аналитические лабораторные ВЛА-200	ГОСТ 24104—80Е
Меры массы	ГОСТ 7328—82Е
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТы 1770—74Е, 29169—91, 20292—80
Стандартный образец фенола, 0,1 г	ГСО 7101—94
Стандартные образцы хлорированных фенолов (2-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол, 2,6-дихлорфенол, 2,4,5-трихлорфенол, 2,4,6-трихлорфенол, пентахлорфенол, 0,5 мг каждый СО)	
Стандартные образцы замещенных фенолов (резорцин, о-, м-, п-крезолы, 2,6-ксиленол, 0,1 мг каждый СО)	

Таблица 1

Физико-химические свойства веществ и их гигиенические нормативы

Вещество	Формула	Молек. масса	$T_{кип}$, °С	Плотность г/см³	Растворимость г/дм³			ПДК мг/дм³	Класс опасности	Молек. характ. ион m/z
					вода	этанол	эфир			
фенол	C_6H_5OH	94	181,8	1,058	67	л. р.	л. р.	0,001	4	94
2-метилфенол (о-крезол)	$CH_3C_6H_4OH$	108	190,9	1,047	30	л. р.	л. р.	—	2	108
3-метилфенол (м-крезол)	$CH_3C_6H_4OH$	108	202,8	1,034	24,2	беск.	беск.	0,004	2	108
4-метилфенол (п-крезол)	$CH_3C_6H_4OH$	108	202,5	1,035	24	беск.	беск.	0,004	2	108
2,6-диметилфенол (2,6-ксиленол)	$(CH_3)_2C_6H_3OH$	122	212	1,076	р. гор.	р.	—	0,25	4	122
1,3-диоксибензол (резорцин)	$C_6H_4(OH)_2$	110	276,5	1,285	2290	2430	л. р.	0,1	4	110
2-хлорфенол	ClC_6H_4OH	128	175	1,235	28,5	р.	р.	0,001	4	128
2,4-дихлорфенол	$Cl_2C_6H_3OH$	163	210	—	4,6	р.	р.	—	—	162
2,6-дихлорфенол	$Cl_2C_6H_3OH$	163	219	—	—	р.	р.	—	—	162
2,4,5-трихлорфенол	$Cl_3C_6H_2OH$	197	246	—	—	—	—	—	—	196
2,4,6-трихлорфенол	$Cl_3C_6H_2OH$	197	244,5	1,49	0,8	л. р.	л. р.	0,004	4	196
пентахлорфенол	Cl_5C_6OH	266	310	1,978	н. р.	л. р.	л. р.	—	—	266
м-нитрофенол	$NO_2C_6H_4OH$	139	194 (70)	1,485	13,5	1950	л. р.	0,06	2	139

3.2. Вспомогательные устройства

Колонка кварцевая капиллярная хроматографическая, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, покрытая неподвижной фазой НР-5 (метил-силоксан с 5 % фенильных групп) с толщиной пленки 0,25 мкм.	
Контейнеры для отбора проб – емкости из темного стекла, объемом 0,5 дм^3, снабженные завинчивающейся крышкой с тефлоновой прокладкой	
Воронки делительные ВД-3—500, или аналогичные	ГОСТ 9613—75
Колбы с оттянутым дном, емкостью 25 см^3	ГОСТ 10394—72
Микрососуды с узким коническим дном типа Microvial фирмы Хьюлетт-Паккард	
Баня водяная	ТУ 61—1—423—72
Шкаф сушильный электрический 2В-151	

3.3. Материалы и реактивы

Кислота серная концентрированная марки, ч.	ГОСТ 4204—77
Вода артезианская (дополнительно очищенная кипячением)	
Эфир серный для наркоза стабилизированный	
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Этанол для хроматографии	ТУ 6—09—1710—77
Гелий газообразный очищенный марки А	ТУ 51—940—60
Универсальная индикаторная бумага фирмы "Лахема" (Чехия) или аналогичная	
Калий двухромовокислый марки "х. ч."	ГОСТ 4220—75
м-нитрофенол, ч. д. а.	ТУ 6—09—4530—77
Натрий гидроокись	ГОСТ 4328—77

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений концентраций фенолов с использованием хромато-масс-спектрометра следует соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации хромато-масс-спектрометра.

4.2. При работе с реактивами следует соблюдать необходимые меры безопасности, установленные для работы с токсичными, едки-

ми и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТу 12.1.005—88 и ГОСТу 12.1.007—76.

4.3. Диэтиловый эфир является наркотическим средством, вызывающим раздражение дыхательных путей, относится к IV классу опасности (ПДК = 0,6 мг/м³). При работе с этим растворителем следует соблюдать меры безопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.007—76.

4.4. Этанол – наркотик, вызывающий сначала возбуждение, затем паралич центральной нервной системы. Этанол относится к IV классу опасности (ПДК = 5 мг/м³). При работе с этим растворителем следует соблюдать меры безопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.007—76.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов на хромато-масс-спектрометре допускают лиц, имеющих квалификационную группу по работе на установках с высоким напряжением не ниже четвертой, прошедших соответствующий курс обучения и знающих устройство и правила эксплуатации прибора.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

6.1. Приготовление растворов и подготовку проб к анализу, согласно ГОСТу 15150—69, осуществляют в следующих условиях:

температура окружающего воздуха	20 ± 10 °С;
относительная влажность	не более 80 % при температуре 25 °С;
атмосферное давление	630—800 мм рт. ст.

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

7. Подготовка к выполнению измерений и проведение измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: подготовку стеклянной посуды, приготовление градуировочных растворов, подготовку хромато-масс-спектрометра к работе, подго-

товку хроматографической колонки и установление градуировочных характеристик.

7.1. Подготовка посуды

Посуда, используемая для анализа, тщательно моется с поверхностно-активным моющим средством. После этого посуда замачивается на 3—4 ч в свежеприготовленном 3 %-ном растворе двухромовокислого калия в серной кислоте (0,5 г двухромовокислого калия на 100 см^3 концентрированной серной кислоты) и 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. Приготовление растворов

Исходный раствор фенола (с = 1 мг/см^3). Содержимое ампулы ГСО фенола вносят в мерную колбу, вместимостью 100 см^3, доводят уровень этанолом до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения исходного раствора – 30 дней при 4 °С.

Исходные растворы для замещенных фенолов: резорцина, крезолов, 2,6-ксиленола, м-нитрофенола (с = 1 мг/см^3). Содержимое ампулы ГСО замещенного фенола вносят в мерную колбу, вместимостью 100 см^3, доводят уровень этанолом до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения исходного раствора – 30 дней при 4 °С.

Рабочий раствор фенола (с = 0,01 мг/см^3). 1 см^3 исходного раствора фенола вносят в мерную колбу, вместимостью 100 см^3, доводят уровень этанолом до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения исходного раствора – 7 дней при 4 °С.

Рабочие растворы хлорированных фенолов (с = 0,02 мг/см^3). Содержимое ампулы стандартного образца вносят в мерную колбу, вместимостью 50 см^3, доводят уровень этанолом до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения рабочего раствора – 7 дней при 4 °С.

Рабочие растворы крезолов (с = 0,01 мг/см^3). 1 см^3 исходного раствора крезола вносят в мерную колбу, вместимостью 100 см^3, доводят уровень этанолом до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения рабочего раствора – 7 дней при 4 °С.

Рабочие растворы резорцина и м-нитрофенола (с = 0,2 мг/см^3). 10 см^3 исходного раствора резорцина или м-нитрофенола помещают

в мерную колбу, вместимостью 50 см³, доводят уровень этанолом до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения рабочего раствора – 7 дней при 4 °С.

7.3. Подготовка хроматографической колонки

Кварцевую капиллярную колонку предварительно кондиционируют, нагревая в термостате хроматографа ступенчато с 70 °С до 270 °С и выдерживая при этой температуре в течение 4 ч. По охлаждении термостата хроматографа до комнатной температуры выход колонки подсоединяют к устройству сопряжения с масс-селективным детектором, создают разряжение в масс-селективном детекторе и записывают нулевую линию при параметрах проведения хроматографического анализа. При отсутствии заметных флуктуаций приступают к работе.

7.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают на градуировочных растворах фенола и его производных в воде. Она выражает зависимость площади пика (безразмерные компьютерные единицы) от концентрации (мг/дм³) каждого соединения и строится по 4 сериям градуировочных растворов. Для этого в мерную колбу, вместимостью 250 см³, в соответствии с табл. 2 помещают рабочий раствор фенола или его производного, доводят артезианской водой до метки и перемешивают.

Таблица 2

Градуировочные растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации фенолов в воде

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
для фенола и 2-хлорфенола						
Объем рабочего раствора (с = 0,01 мг/см³), мм³	0	12,5	25,0	50,0	100,0	250,0
Концентрация веществ, мг/дм³	0	0,0005	0,001	0,002	0,004	0,01
для 2,4-дихлорфенола и 2,6-дихлорфенола						
Объем рабочего раствора (с = 0,01 мг/см³), мм³	0	25,0	50,0	100,0	250,0	500,0
Концентрация веществ, мг/дм³	0	0,001	0,002	0,004	0,01	0,02

Продолжение таблицы 2

для о-, м-, п-крезолов, 2,4,5-трихлорфенола, 2,4,6-трихлорфенола, пентахлорфенола						
Объем рабочего раствора (с = 0,01 мг/см³), мм³	0	50	100	125	250	500
Концентрация веществ, мг/дм³	0	0,002	0,004	0,005	0,01	0,02
для резорцина						
Объем рабочего раствора (с = 0,2 мг/см³), мм³	0	62,5	125,0	250,0	375,0	625,0
Концентрация веществ, мг/дм³	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5
для м-нитрофенола						
Объем рабочего раствора (с = 0,2 мг/см³), мм³	0	37,5	75,0	125,0	250,0	375,0
Концентрация веществ, мг/дм³	0	0,03	0,06	0,10	0,20	0,3
для 2,6-ксиленола						
Объем исходного раствора (с = 1 мг/см³), мм³	0	30	125	250	500	625
Концентрация веществ, мг/дм³	0	0,12	0,50	1,0	2,0	2,5

При построении градуировочного графика 250 см³ градуировочного раствора помещают в делительную воронку, вместимостью 500 см³, добавляют 25 см³ диэтилового эфира и встряхивают в течение 2—3 мин, периодически сбрасывая избыточное давление. После расслоения эфирный слой сливают в колбу с оттянутым дном и упаривают эфир на водяной бане при температуре 45 °С. Концентрат объемом 0,25—0,3 см³ переносят в микрососуд с узким коническим дном и окончательно удаляют эфир на водяной бане при той же температуре.

К остатку добавляют 0,004 см³ этанола и 0,002 см³ экстракта анализируют на газовом хроматографе с масс-селективным детектором.

Условия проведения хромато-масс-спектрометрического анализа:

температура испарителя	220 °С;
температура интерфейса	280 °С;
температура колонки	70 °С (2 мин);
нагрев	до 180 °С;
со скоростью	5 °С/мин;

нагрев	до 240 °С;
со скоростью	10 °С/мин;
общее время анализа	30 мин.

Масс-спектры электронного удара органических соединений получают при следующих параметрах:

энергия ионизирующих электронов	70 эВ;
температура масс-селективного детектора	177 °С;
диапазон сканирования масс	26—550 m/z;
число сканирований в секунду	1,2;
число выборок	2;
напряжение на электронном умножителе	1635 В;
ток эмиссии	50 мкА.

Идентификацию фенола и его производных осуществляют с помощью библиотечного поиска в библиотеке NBS54 компьютера и по времени удерживания. Интегрируют площади пиков, полученных по извлеченным молекулярным или характеристическим ионам соответствующих фенолов, и по средним результатам из 4 серий строят градуировочную характеристику для каждого из компонентов. Градуировку проверяют один раз в 6 мес.

7.5. Условия отбора проб воды

Отбор проб воды объемом 0,5 дм^3 осуществляется в соответствии с ГОСТом 24.481—80 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 образец следует защитить от света. Контейнер промывают диэтиловым эфиром и высушивают перед использованием. До экстракции пробу воды следует хранить при pH 10—11 в холодном месте при температуре 4 °С.

Для получения одного результата измерения отбирают 2 одинаковые пробы воды. Срок хранения отобранных проб воды – не более 7 сут.

8. Выполнение измерений

Стеклянные емкости с отобранными пробами воды извлекают из холодильника и выдерживают 2—3 ч при комнатной температуре, затем подкисляют до pH 2 по универсальному индикатору и анализируют 250 см^3 образца как описано в п. 7.4. Идентификацию

фенольных соединений осуществляют с помощью библиотечного поиска и по времени удерживания.

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

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

9. Обработка (вычисление) результатов

Концентрацию каждого идентифицированного соединения (мг/дм^3) определяют по соответствующей градуировочной характеристике после компьютерного интегрирования хроматограммы соответствующего извлеченного молекулярного или характеристического иона. Вычисляют среднее значение концентрации фенолов в воде:

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

Рассчитывают относительную разницу результатов 2 параллельных измерений одной пробы:

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

d – оперативный контроль сходимости, равный 30,2 %.

10. Оформление результатов измерений

Оформление средних значений результатов измерений анализируемых соединений осуществляют в виде протокола.

Протокол №
количественного химического анализа

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

Результаты количественного химического анализа

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

Руководитель лаборатории:
Исполнитель:

11. Контроль погрешности методики выполнения 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 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:

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

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

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

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

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 А. Г. Малышевой, А. А. Беззубовым, М. Д. Дороговой, О. В. Корепановой (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН, 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