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 4.1.740—99

Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение диметилсульфида, сероуглерода, тиофена и диметилдисульфида в воде

Настоящие методические указания устанавливают газохроматографическую методику количественного химического анализа воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения для определения в ней содержания определяемых веществ в диапазоне концентраций 0,005—20 мг/дм^3.

Физико-химические свойства диметилсульфида, сероуглерода, тиофена и диметилдисульфида представлены в табл. 1, а их гигиенические нормативы – в табл. 2.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений диметилсульфида, сероуглерода, тиофена и диметилдисульфида, с погрешностью 15,9 % ($\delta_{отн.}$) 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
Диметил-сульфид	$(CH_3)_2S$	62,13	35	0,845	н. р.	р.	р.
Сероуглерод	CS_2	76,4	46:3	1,261	0,179	р.	р.
Тиофен	C_4H_4S	84,12	84,2	1,064	н. р.	—	—
Диметил-дисульфид	$(CH_3)_2S$	96,69	109,7	1,057	н. р.	р.	р.

*__Примечание:__ *н. р. – нерастворимо; р. - растворимо; т. р. – трудно растворимо.*

Таблица 2

Гигиенические нормативы анализируемых веществ

Наименование вещества	ПДК, мг/дм³	Класс опасности
Диметилсульфид	0,01	4
Сероуглерод	0,04	3
Теофен	2	3
Диметилдисульфид	0,04	4

2. Метод измерений

Измерения концентрации анализируемых соединений выполняют методом газовой хроматографии с пламенно-фотометрическим детектированием.

Метод основан на извлечении соединений из воды газовой экстракцией при нагревании в замкнутом объеме и последующем анализе равновесной паровой фазы на приборе.

Нижний предел обнаружения – 0,025 мкг.

Определению не мешают углеводороды, галоген- и азотсодержащие вещества.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

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

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф типа Цвет-530 или Кристалл-2000 с пламенно-фотометрическим детектором	
Весы аналитические лабораторные типа ВЛА-200	ГОСТ 24104—38Е
Линейка измерительная	ГОСТ 17435—72
Лупа измерительная	ГОСТ 8309—75
Меры массы	ГОСТ 7328—82Е
Микрошприц МШ-10	ГОСТ 8043—74
Посуда мерная стеклянная	ГОСТы 1770—74Е, 20293—74Е
Секундомер СДС пр. 1—2—000	ГОСТ 5072—79
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2	ГОСТ 215—73Е
Флаконы стеклянные, вместимостью 10 см^3, с резиновыми пробками и металлическим держателем, ФО-1—10-АБ-1	ТУ 64—2—10—87
Программно-аппаратный комплекс "ЭКОХРОМ" для регистрации и обсчета хроматограмм	ТУ 5Е2.148.003

3.2. Вспомогательные устройства

Хроматографическая колонка из кварцевого стекла длиной 50 м и внутренним диаметром 0,3 мм с жидкой фазой SE-30 (толщина пленки 5 мкм)	
Дистиллятор	ТУ 61—1—721—79
Редуктор водородный	ТУ 26—05—463—76
Редуктор кислородный	ТУ 26—05—235—70
Электроплитка	ГОСТ 14919—83

3.3. Материалы

Азот сжатый ос. ч.	ГОСТ 9293—74
Водород сжатый	ГОСТ 3022—80
Воздух сжатый	ГОСТ 1188—73

3.4. Реактивы

Вода артезианская (кипяченая)	
Ацетон х. ч.	ГОСТ 5819—78
Диметилсульфид техн.	ТУ6—22—0204—219—8
Сероуглерод техн.	ГОСТ 19213—73Е
Диметилдисульфид и тиофен фирмы Fluka Chemie AG (Швейцария)	

4. Требования безопасности

4.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы 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—69 при температуре воздуха (20 + 10) °С, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст. и относительной влажности не более 80 %.

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

7. Подготовка к выполнению измерений

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

7.1. Приготовление растворов

Исходный раствор № 1 сероуглерода и тиофена для градуировки (с = 0,1 мг/см³). 25 мг каждого соединения вносят в колбу, вместимостью 250 см³, доводят до метки ацетоном и тщательно перемешивают. Срок хранения – 1 мес.

Исходный раствор № 2 диметилсульфида и диметилдисульфида для градуировки (с = 0,1 мг/см³). 10 мг каждого соединения вносят в колбу, вместимостью 100 см³, доводят до метки ацетоном и тщательно перемешивают. Срок хранения – 1 мес.

Рабочий раствор диметилсульфида и диметилдисульфида для градуировки (с = 0,01 мг/м³). 0,5 см³ исходного раствора № 2 помещают в мерную колбу, вместимостью 50 см³, доводят до метки ацетоном и тщательно перемешивают. Срок хранения – 1 мес.

7.2. Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую капиллярную колонку, не подключая к детектору, кондиционируют в токе газа-носителя (азот) с расходом 5,5 см³/мин при температуре 250 °С в течение 18 ч. После охлаждения колонку подключают к детектору, записывают нулевую линию в рабочем режиме. При отсутствии дрейфа нулевой линии колонка готова к работе.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки на градуировочных растворах. Она выражает зависимость площади пика соответствующего вещества на хроматограмме (мм² – при ручном расчете или мВ × с при автоматическом обсчете с использованием программно-аппаратного комплекса) от концентрации (мг/дм³) по 7 сериям растворов для градуировки.

Градуировочные растворы сероуглерода и тиофена готовят в мерных колбах, вместимостью 1 дм³. Для этого в каждую колбу вносят исходный раствор № 1 сероуглерода и тиофена в соответствии с табл. 3 и доводят объем до метки охлажденной до 20 °С кипяченой артезианской водой и перемешивают.

Градуировочные растворы диметилсульфида и диметилдисульфида готовят в мерных колбах, вместимостью 1 дм³. Для этого в каждую колбу вносят рабочий раствор в соответствии с табл. 4, доводят объем до метки охлажденной до 20 °С кипяченой артезианской водой и перемешивают.

По 5 см³ каждого градуировочного раствора помещают в стеклянный флакон, закрывают резиновой пробкой, прижимают ее металлическим держателем, опускают нижнюю половину пузырька в термостат и выдерживают его при температуре 80 °С в течение 60 мин. Нагретым до 80 °С шприцем отбирают пробу воздуха (объем – 2,5 см³) из пузырька над раствором, вводят в испаритель хроматографа и анализируют в следующих условиях:

температура термостата колонки программируется от 50 °С (7 мин изотерма) до 250 °С со скоростью	5 °С/мин;
температура испарителя	210 °С;
температура детектора	250 °С;
расход азота через колонку	5,5 см³/мин;
расход азота, сбрасываемого в испарителе	1 см³/мин;
чувствительность шкалы усилителя	4;
скорость диаграммной ленты (при использовании самописца)	240 мм/ч;
время удерживания: димелсульфида	3 мин 57 с,
сероулерода	4 мин 48 с,
тиофена	10 мин 40 с,
димелдисульфида	15 мин 11 с.

На полученных хроматограммах рассчитывают площади пиков компонентов и по средним результатам из 5—7 серий строят градуировочные характеристики для каждого вещества.

7.4. Отбор проб

Пробы воды отбирают согласно ГОСТу 24481—80. Отобранные пробы воды хранят при 4 °С, срок хранения – 5 дней.

8. Выполнение измерений

5 см³ пробы помещают в стеклянный флакон, закрывают резиновой пробкой, прижимают металлическим держателем, термостатируют и анализируют согласно п. 7.3.

На хроматограмме рассчитывают площади пиков.

Для получения результатов измерения содержания веществ проводят анализ 2 параллельных проб воды. Перед обработкой любых результатов необходимо проанализировать "холостую пробу" кипяченой артезианской воды по п. 8, чтобы убедиться в отсутствии помех и загрязнений.

9. Обработка результатов измерений

По градуировочной характеристике определяют содержание вещества в пробе (мг/дм³).

Таблица 3

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации сероуглерода и теофена

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5	6	7
Объем исходного раствора (С = 0,1 мг/см³), см³	5	15	30	40	50	100	200
Содержание вещества, мг/дм³	0,05	1,5	3,0	4,0	5,0	10,0	20,0

Таблица 4

Градуировочные растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации диметилсульфида и диметилдисульфида

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5	6	7
Объем рабочего раствора (С = 0,01 мг/см³), см³	0,5	2	5	10	30	60	200
Концентрация вещества, мг/дм³	0,005	0,02	0,05	0,1	0,3	0,6	2,0

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 22,4 %.

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 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^{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:

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

C – добавка вещества, мкг/дм^3;

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

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

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

ΔC^{l} и $\Delta C_{исх.}$ – характеристика погрешности для исходной пробы и пробы с добавкой, мг/дм^3:

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

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

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 Е. Е. Сотниковым (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