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 4.1.739—99
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Хромато-масс-спектрометрическое определение бензола, толуола, хлорбензола, этилбензола, о-ксилола, стирола в воде

Настоящие методические указания устанавливают количественный хромато-масс-спектрометрический анализ питьевой и поверхностной (источниках питьевой) воды для определения в ней толуола, стирола в диапазоне концентраций 0,05—20 мг/дм^3, бензола, хлорбензола, этилбензола 0,005—2,0 мг/дм^3, ксилола 0,025—10 мг/дм^3.

Методические указания могут быть использованы для определения ароматических соединений в воде в условиях чрезвычайных и послеаварийных ситуаций.

Физико-химические свойства бензола, толуола, хлорбензола, этилбензола, о-ксилола и стирола представлены в табл. 1, а их гигиенические нормативы – в табл. 2.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений концентраций бензола, стирола, этилбензола, о-ксилола, толуола и хлорбензола 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
Бензол	C_6H_6	78	80,1	0,879	0,82	—	~
Толуол	C_7H_8	92	110,6	0,867	0,57	беск.	~
Хлорбензол	C_6H_5Cl	112	132,0	1,107	0,49	беск.	~
Этилбензол	C_8H_{10}	106	136,1	0,867	0,14	—	~
о-Ксилол	C_8H_{10}	106	144,4	0,880	н. р.	—	х, р.
Стирол	C_8H_8	104	145,2	0,906	т. р.	р.	р.
*Примечание: *н. р. – нерастворимо, т. р. – трудно растворимо, р. – растворимо, х. р. – хорошо растворимо, ~ – смешивается в любых соотношениях.*							

Таблица 2

Гигиенические нормативы анализируемых веществ

Наименование вещества	ПДК, мг/дм³	Класс опасности
Бензол	0,01	2
Толуол	0,5	4
Хлорбензол	0,02	3
Этилбензол	0,01	4
о-Ксилол	0,05	3
Стирол	0,1	3

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 – 0,01 мкг.

Определению не мешает присутствие других ароматических углеводородов и хлорорганических соединений.

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 MAT-90 фирмы "Finnigan MAT" (США, ФРГ), состоящий из масс-спектрометра MAT-90, газового хроматографа Varian 3400, компьютера Micro VIP 2 или 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—100—2, 2—1000—2	ГОСТ 1770—74Е
Меры массы	ГОСТ 7328—82Е
Микрошприцы для хроматографии 701N фирмы "Hamilton" (США), вместимостью 0,001 $см^3$, или аналогичные	
Пипетки стеклянные, вместимостью 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 и 10 $см^3$ 1 или 2I класса	ГОСТ 29169—91
Секундомер СДС пр. 1—2—000	ГОСТ 5072—79
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 0,25 мм с нанесенной жидкой 5 %-ной фенил- и 95 %-ной метилсиликоновой фазой и толщиной пленки 0,25 мкм, или аналогичная	
Хроматографическая колонка из кварцевого стекла DB-DIOXIN фирмы J&W Scientific (США) длиной 60 м и внутренним диаметром	

0,25 мм с толщиной пленки неподвижной фазы 0,25 мкм	
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	ГОСТ 25336—82
Контейнеры для отбора проб емкости из темного стекла, объемом 1 дм^3, снабженные завинчивающейся крышкой с тефлоновой прокладкой	
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

Бензол, х. ч.	ГОСТ 5955—75
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Гексан нормальный, х. ч.	ТУ 6—09—3375—78
Калий двухромовокислый, х. ч.	ГОСТ 4220—75
Кислота серная концентрированная, ч.	ГОСТ 4204—77
о-Ксилол, х. ч	ТУ 6—09—915—76
Натрия гидроксид, х. ч.	ГОСТ 4328—77
Натрий сернокислый безводный, х. ч.	ГОСТ 4166—76
Спирт этиловый, ректификационный, х. ч.	ГОСТ 18300—72
Стирол, х. ч.	ГОСТ 10003—90
Толуол, х. ч.	ГОСТ 5789—78
Хлорбензол, ч. д. а	ГОСТ 646—73
Этилбензол, х. ч.	ГОСТ 9385—77

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-спектрометров соблюдают правила электробезопасности в

соответствии с ГОСТом 12.1.019—79 и инструкциями по эксплуатации приборов.

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-спектрометрах проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к приборам.

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: подготовку посуды, 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 см^3 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. Приготовление растворов

10 М раствор гидроксида натрия. 40 г реактива вносят в мерную колбу, вместимостью 100 см^3, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора – 30 дней.

Исходный раствор № 1 бензола, хлорбензола, этилбензола (С = 0,5 мг/см³). 50 мг каждого из ароматических соединений 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 № 1 бензола, хлорбензола, этилбензола (С = 0,05 мг/см³). 1 см³ исходного раствора 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.

Исходный раствор № 2 о-ксилола (С = 0,5 мг/см³). 50 мг о-ксилола 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 о-ксилола (С = 0,25 мг/см³). 5 см³ исходного раствора 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.

Исходный раствор № 3 толуола, стирола (С = 0,5 мг/см³). 50 мг каждого из ароматических соединений 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.

7.3. Подготовка хромато-масс-спектрометрической системы

Включают хромато-масс-спектрометр MAT-90 или масс-спектрометр типа "ионная ловушка" ITD-800 в соответствии с техническим описанием и руководством по эксплуатации приборов.

Газохроматографические колонки хроматографов Varian 3400 перед анализом кондиционируют при температуре 150 °С в течение 12 ч с предварительным медленным нагревом от температуры 50 °С со скоростью 1 °С/мин.

7.4. Установление градуировочной характеристики

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

от концентраций (мг/дм^3) каждого соединения и строятся по 7 сериям градуировочных растворов.

Градуировочные растворы бензола, хлорбензола и этилбензола готовят в мерных колбах, вместимостью 1000 см^3. Для этого в каждую колбу вносят рабочий раствор № 1 для градуировки в соответствии с табл. 3, доводят объем дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Градуировочные растворы о-ксилола готовят в мерных колбах, вместимостью 1000 см^3. Для этого в каждую колбу вносят рабочий раствор № 2 для градуировки в соответствии с табл. 4, доводят объем дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Градуировочные растворы толуола и стирола готовят в мерных колбах, вместимостью 1000 см^3 Для этого в каждую колбу вносят исходный раствор № 3 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 бензола, хлорбензола и этилбензола

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем рабочего раствора (С = 0,05 мг/см^3), см^3	0,1	0,5	1,0	2,0	10	20	40
Концентрация вещества, мг/дм^3	0,005	0,025	0,05	0,1	0,5	1,0	2,0
***Примечание:** *хромато-масс-спектрометрический анализ проводят либо на масс-спектрометре с магнитным масс-анализатором MAT-90, либо на масс-спектрометре "ионная ловушка" ITD-800.*							

Таблица 4

Градуировочные растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации о-ксилола

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем рабочего раствора (С = 0,25 мг/см^3), см^3	0,1	0,5	1,0	2,0	10	20	40
Концентрация вещества, мг/дм^3	0,025	0,125	0,25	0,5	2,5	5,0	10

Таблица 5

Градуировочные растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации толуола и стирола

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем рабочего раствора (С = 0,5 мг/см³), см³	0,1	0,5	1,0	2,0	10	20	40
Концентрация вещества, мг/дм³	0,05	0,25	0,5	1	5	10	20

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) 20 см³ гексана, 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 гексана как описано выше. Объединенные экстракты (60 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 гексана, которые затем добавляют к экстракту в выпаривательной колбе.

В выпаривательную колбу помещают 1 или 2 чистых "кипелки" и экстракт (70 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 до объема 0,5 см³. Затем микрошприцем отбирают 0,001 см³ упаренного экстракта и вводят через инжектор в колонку хроматографа.

Анализ проводят либо на приборе MAT-90, либо на приборе ITD-800 в следующих условиях:

Масс-спектрометр MAT-90

Режим программирования температуры хроматографической колонки	50 °С – 1 мин,
в интервале 50—250 °С со скоростью	10 °С/мин,
250 °С без деления потока последующей с продувкой растворителя	10 мин;
температура инжектора	200 °С;
расход газа-носителя	1 см³/мин;
ионизирующее напряжение	70 эВ;
ток эмиссии	0,5 мА;
ускоряющее напряжение	4600 В;
температура ионного источника	200 °С;
диапазон сканируемых масс а. е. м. (ат. ед. массы);	35—260
скорость сканирования магнитного поля магнита	1 с/декада.

Масс-спектрометр ITD-800

Режим программирования температуры хроматографической колонки	50 °С – 5 мин,
в интервале 50—65 °С со скоростью	7 °С/мин,
в интервале 65—200 °С со скоростью	10 °С/мин,
без деления потока с последующей продувкой растворителя;	
температура инжектора	200 °С;
расход газа-носителя	1 см³/мин;
напряжение умножителя	2000 В;
температура рестриктора	220 °С;
диапазон сканирования масс (ат. ед. массы)	35—260 а. е. м.;
скорость сканирования магнитного поля магнита	1 с/скан.

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

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.

Таблица 6

Хроматографические и масс-спектрометрические характеристики ароматических соединений

№	Вещество	Время удерживания, мин : сек		Характеристические массы, а. е. м.	
		MAT 90	ITD-800	Основной ион	Подтверждающие ионы
1	Бензол	2 : 20 ± 0 : 01	6 : 18 ± 0 : 02	78	77,79
2	Толуол	3 : 21 ± 0 : 01	8 : 45 ± 0 : 02	91	65,92
3	Хлорбензол	4 : 28 ± 0 : 02	11 : 16 ± 0 : 0,3	112	77,114
4	Этилбензол	4 : 45 ± 0 : 02	11 : 54 ± 0 : 03	91	105,106
5	о-Ксилол	4 : 57 ± 0 : 02	12 : 30 ± 0 : 03	91	105,106
6	Стирол	5 : 15 ± 0 : 02	13 : 16 ± 0 : 03	104	78,103

7.5. Отбор проб

Пробы воды объемом не менее 1 дм³ 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 1 результата измерения отбирают 2 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 см³, и затем с ними проводят все операции, описанные в п. 7.4.

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-х 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 двум подтверждающим ионам (табл. 6), рассчитывают площади пиков.

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

При обработке 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/дм^3) 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 2 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:

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

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 две пробы воды и к одной 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'. Ре-

зультаты 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 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