Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение ПХДС-Т (триэтаноламмониевые соли сульфокислот трихлорбензола и пентахлорбифенила) в воде методом ВЭЖХ

Методические указания
МУК 4.1.1091—02

Издание официальное

Минздрав России
Москва • 2002

gost.e-ecolog.ru

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение ПХДС-Т (триэтаноламмониевые соли сульфокислот трихлорбензола и пентахлорбифенила) в воде методом ВЭЖХ

Методические указания
МУК 4.1.1091—02

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** ПХДС-Т (триэтаноламмониевые соли сульфокислот трихлорбензола и пентахлорбифенила) в воде методом ВЭЖХ: Методические указания.—М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002.—11 с.

ISBN 5—7508—0400—3

1. Разработаны НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН (д. б. н. А. Г. Малышева, д. м. н., проф. З. И. Жолдакова, к. х. н. А. А. Беззубов, к. б. н. Н. А. Зайцев).

2. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации – Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации Г. Г. Онищенко 4 января 2002 г.

3. Введены впервые.

ББК 51.21

ISBN 5—7508—0400—3

© Минздрав России, 2002
© Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002

Содержание

1. Область применения 4
2. Общие положения 4
3. Физико-химические свойства 5
4. Погрешность измерений 5
5. Метод измерений 5
6. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы 5
7. Требования безопасности 7
8. Требования к квалификации оператора 7
9. Условия измерений 7
10. Подготовка к выполнению измерений и проведение измерений 7
11. Выполнение измерений 9
12. Вычисление результатов измерений 10
13. Оформление результатов измерений 10
14. Контроль погрешности измерений 10
15. Список литературы 11

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный
санитарный врач Российской
Федерации – Первый заместитель
Министра здравоохранения
Российской Федерации

Г. Г. Онищенко
4 января 2002 г.
МУК 4.1.1091—02
Дата введения: 1 марта 2002 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение ПХДС-Т (триэтаноламмониевые соли сульфокислот трихлорбензола и пентахлорбифенила) в воде методом ВЭЖХ

Методические указания

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный ВЭЖХ-анализ воды для определения в ней содержания продукта дезактивации совтола-10 – ПХДС-Т (триэтаноламмониевые соли сульфокислот трихлорбензола и пентахлорбифенила) в диапазоне концентраций 0,002—0,04 мг/дм^3. Методические указания предназначены для контроля воды в районах производства и применения ПХДС-Т.

2. Общие положения

Продукт дезактивации совтола-10 – ПХДС-Т – предназначен для получения антисептика, используемого для пропитки древесины.

Продукт химической переработки совтола-10 под названием ПХДС-Т представляет собой триэтаноламмониевую соль сульфированного совтола-10 и является смесью органических веществ.

Настоящие методические указания дают возможность количественно определять с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) ПХДС-Т в природных водных источниках (озера, реки, артезианские скважины, колодцы) и воде централизо-

ванных систем питьевого водоснабжения в районах его производства и применения. Методика метрологически аттестована.

Методические указания одобрены и рекомендованы секцией по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды Проблемной комиссии "Научные основы экологии человека и гигиены окружающей среды".

3. Физико-химические свойства

ПХДС-Т представляет собой триэтаноламмониевую соль сульфированного совтола-10 и является смесью триэтаноламмониевых солей трихлорбензолсульфокислоты и пентахлорбифенилсульфокислоты.

$$(C_6H_3Cl_3SO_3 + C_{12}H_5Cl_5SO_3) \cdot N(C_2H_4OH)_3$$

ПХДС-Т – мазеобразный продукт коричневого цвета с различными оттенками, плотность $d_4^{20} = 1{,}477$ г/см^3, температура вспышки 205 °С, температура воспламенения 205 °С, температура самовоспламенения 675 °С, pH 1 %-ного раствора в воде 7—8, примесь совтола не более 0,1 %.

ПХДС-Т хорошо растворим в воде, метаноле, плохо – в этиловом спирте и хлороформе, нерастворим в гексане.

4. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 20 % ($\delta_{отн}$) при доверительной вероятности 0,95 во всем диапазоне определяемых концентраций.

5. Метод измерений

Измерение концентраций ПХДС-Т основано на концентрировании его из воды методом твердофазной экстракции с последующим элюированием и ВЭЖХ-анализом с использованием УФ-детектора.

Нижний предел измерения в объеме экстракта 0,0002 мг в пробе. Определению не мешают хлорбензолы и хлорбифенилы.

6. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

6.1. Средства измерений

Хроматограф жидкостный "Милихром" или другой модели с УФ-детектором	
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—80Е
Линейка измерительная	ГОСТ 17435—72
Лупа измерительная	ГОСТ 8309—75
Меры массы	ГОСТ 7328—82Е
Мерные колбы, вместимостью 100 $см^3$, 1000 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Пипетки стеклянные, вместимостью 1 $см^3$, 10 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Секундомер СДС, пр. 1—2—000	ГОСТ 5072—79

6.2. Вспомогательные устройства

Колонка хроматографическая, длиной 60 мм и внутренним диаметром 2 мм, заполненная сорбентом Силасорб $SPHC_{18}$ с размером частиц 6 мкм	
Колонка стеклянная для концентрирования с отводной трубкой для вакуумирования, длиной 40 см, диаметром 1,5 см	
Дистиллятор	ТУ 6—1—1—721—79
Насос водоструйный стеклянный	
Шкаф сушильный электрический 2В-151	
Роторный испаритель	
Баня водяная	ТУ 61—1—423—72
Колонка стеклянная для продувки полисорба-1	

6.3. Материалы

Стекловата	ГОСТ 10176—74

6.4. Реактивы

Азот газообразный	ГОСТ 9293—74
Ацетонитрил для жидкостной хроматографии	ТУ 6—09—06—1092—83
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Гелий газообразный очищенный марки А	ТУ 51—940—60
Хлороформ, х. ч.	ТУ 6—09—4263—76
Полисорб-1, фракция 0,25—0,5 мм, ч.	ТУ 6—09—3602—74
Аммоний сернокислый, ч. д. а.	ГОСТ 3769—78

ПХДС-Т	ТУ 2382—111—0020045—98
Этанол для хроматографии	ТУ 6—09—1710—77

7. Требования безопасности

7.1. При работе с реактивами следует соблюдать необходимые меры безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005—88 и ГОСТ 12.1.007—76.

7.2. При выполнении измерений с использованием жидкостного хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

8. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускаются лица, имеющие квалификацию не ниже инженера-химика или врача-лаборанта, химическое образование и опыт работы на жидкостном хроматографе.

9. Условия измерений

При выполнении измерений в соответствии с ГОСТ 15150—69 соблюдают следующие условия.

9.1. Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях при температуре воздуха 20 ± 5 °С, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст. и влажности воздуха не более 80 %.

9.2. Выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

10. Подготовка к выполнению измерений и проведение измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: подготовку сорбента, подготовку хроматографической колонки, подготовку колонки для концентрирования, приготовление растворов, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

10.1. Подготовка сорбента

Полисорб-1 промывают тремя порциями хлороформа, высушивают на воздухе под тягой, затем продувают азотом в стеклянной колонке при 200 °С в течение 4 ч. После охлаждения готовый сорбент помещают в склянку с притертой стеклянной пробкой.

10.2. Подготовка хроматографической колонки

Колонку хроматографическую промывают не менее 2 раз по 2,5 $см^3$ подвижной фазы. При отсутствии заметных флуктуаций приступают к работе.

10.3. Подготовка колонки для концентрирования

На дно колонки помещают стекловату, насыпают слой полисорба-1 (30 мм), закрывают сверху стекловатой.

10.4. Приготовление растворов

Исходный раствор ПХДС-Т (с = 1 мг/$см^3$). 100 мг ПХДС-Т вносят в мерную колбу, вместимостью 100 $см^3$, доливают уровень дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают до полного растворения ПХДС-Т. Срок хранения исходного раствора – 14 дней при 4 °С.

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

Подвижная фаза – смесь ацетонитрила и 1,7 %-ного водного раствора сульфата аммония (7 : 6).

10.5. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают на градуировочных растворах ПХДС-Т в воде. Она выражает зависимость площади пиков ($мм^2$) от концентрации ПХДС-Т (мг/$дм^3$) и строится по 5 сериям градуировочных растворов. Для этого в мерную колбу, вместимостью 1000 $см^3$, в соответствии с табл. 1 помещают рабочий раствор ПХДС-Т, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Таблица 1

Градуировочные растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций ПХДС-Т в воде

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем рабочего раствора, $см^3$ (с = 0,01 мг/$см^3$)	0	0,2	0,5	1,0	2,0	4,0
Концентрация ПХДС-Т в воде, мг/$дм^3$	0	0,002	0,005	0,01	0,02	0,04

При построении градуировочного графика к 1000 см³ градуировочного раствора добавляют 1,5 г сульфата аммония и перемешивают до полного растворения. Полученный раствор пропускают через колонку для концентрирования со скоростью 20 см³/мин, промывают дистиллированной водой и элюируют ПХДС-Т 10 мл этанола. Фильтрат помещают в грушевидную колбу, емкостью 25 см³, и упаривают досуха на роторном испарителе под вакуумом на водяной бане при 45—50 °С. Сухой остаток растворяют в 0,1 см³ подвижной фазы.

10 мм³ раствора анализируют на жидкостном хроматографе с УФ-детектором:

скорость элюирования	50 мм³/мин;
длина волны УФ-детектора	260 нм;
масштаб измерения	0,1;
время измерения	0,6 с;
скорость диаграммной ленты	0,3 см/мин (180 мм/ч).

Время выхода триэтаноламмониевой соли 1,2,4-трихлорбензол-3-сульфокислоты – 2 мин 30 с, двух изомерных триэтаноламмониевых солей пентахлорбифенилсульфокислот – 4 мин 30 с и 5 мин 10 с.

На полученной хроматограмме вычисляют суммарную площадь 3 пиков (площадь каждого равна высоте, умноженной на ширину пика на середине высоты) и по средним результатам из 5 серий строят градуировочную характеристику, выражающую зависимость суммы площадей пиков (мм²) от концентрации ПХДС-Т (мг/дм³).

10.6. Отбор проб

Отбор проб воды объемом 1 дм³ осуществляется в соответствии с ГОСТ Р 51592—2000 и ГОСТ Р 5193—2000 в химически чистые стеклянные емкости, предварительно промытые дистиллированной водой и высушенные в сушильном шкафу при температуре 150 °С. Срок хранения отобранных проб – не более 7 суток при 4 °С.

11. Выполнение измерений

К 1 дм³ анализируемой воды добавляют 1,5 г сульфата аммония и перемешивают до полного растворения соли, затем пропускают через колонку для концентрирования. Анализ проводят в условиях, описанных в п. 10.5. На хроматограмме рассчитывают сумму площадей пиков ПХДС-Т.

Перед обработкой результатов необходимо проанализировать "холостую пробу" дистиллированной воды в этих же условиях и убедиться в отсутствии помех и загрязнений.

12. Вычисление результатов измерений

Концентрацию анализируемого ПХДС-Т (*C*) определяют по градуировочной характеристике (мг/дм³).

13. Оформление результатов измерений

Результаты измерений оформляют протоколом по форме:

Протокол №
количественного химического анализа ПХДС-Т

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, %

Ответственный исполнитель
Руководитель лаборатории

14. Контроль погрешности измерений

14.1. Проводят контроль погрешности измерений на градуировочных растворах ПХДС-Т, имеющих низшую границу диапазона измеряемых концентраций в соответствии с п.п. 10 и 11 .

Рассчитывают среднее значение результатов измерений концентрации в градуировочных растворах:

$$\overline{C}_i \approx \frac{1}{n} \cdot \left(\sum_{i=1}^{n} C_i \right), \text{ где}$$

n – число измерений в пробе градуировочного раствора;

C_i – результат измерения концентрации вещества в i-ой пробе градуировочного раствора, мг/дм³.

Рассчитывают среднее квадратичное отклонение результата измерения концентрации ПХДС-Т:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(C_{mi} - \overline{C}_{mi})^2}{n-1}}$$

Рассчитывают:

1) доверительный интервал

$$\Delta \overline{C}_m = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t, \text{ где}$$

t – коэффициент нормированных отклонений, определяемый по таблицам Стьюдента, при доверительной вероятности 0,95;

2) относительную погрешность определения концентраций

$$\delta = \frac{\Delta \overline{C}_m}{\overline{C}_m} \cdot 100\,\%$$

Если $\delta \leq 20\,\%$, то погрешность измерений удовлетворительная.

15. Список литературы

1. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества: СанПиН 2.1.4.1074—01.

2. Гигиенические требования к охране поверхностных вод: СанПиН 2.1.5.980—00.

Определение ПХДС-Т (триэтаноламмониевые соли сульфокислот трихлорбензола и пентахлорбифенила) в воде методом ВЭЖХ

Методические указания
МУК 4.1.1091—02

Редакторы Кучурова Л. С., Акопова Н. Е
Технический редактор Ломанова Е. В.
Подписано в печать 18.02.02

Формат 60x88/16 Печ. л. 0,75
Тираж 500 экз. Заказ 7

ЛР № 021232 от 23.06.97 г.

Министерство здравоохранения Российской Федерации
101431, Москва, Рахмановский пер., д. 3

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован Издательским отделом
Федерального центра госсанэпиднадзора Минздрава РФ
125167, Москва, проезд Аэропорта, 11
Отделение реализации, тел. 198-61-01

gost.e-ecolog.ru