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

Издание официальное

Минздрав России
Москва•1999

gost.e-ecolog.ru

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

Настоящие методические указания не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены без разрешения Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России.

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 4.1.747—99
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Фотометрическое определение йода в воде

Настоящие методические указания устанавливают количественный фотометрический анализ воды централизованных систем питьевого водоснабжения для определения в ней содержания йода в диапазоне концентраций 0,1—2,0 мг/дм^3.

Йод (J_2) – твердое кристаллическое вещество с резким запахом. Мол. масса – 253,84. Температура плавления – 113,7 °С, температура кипения – 182,8 °С, плотность – 4,93 г/см^3. Растворяется в хлороформе, сероуглероде, спирте, эфире, четыреххлористом углероде. В воде малорастворим (0,028 г на 100 г при 20 °С).

Обладает раздражающим действием. ПДК для воды централизованных систем питьевого водоснабжения не установлена.

1. Нормы погрешности измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 18,4 % ($\delta_{отн.}$), при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерение концентрации иона основано на окислении иодида в кислой среде азотистой кислотой до свободного йода, извлечении

Издание официальное

Настоящие методические указания не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены без разрешения Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России.

его из воды четыреххлористым углеродом и последующем фотометрировании окрашенных растворов.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,1 мг/дм^3.

Определению не мешают другие галогены.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

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

3.1. Средства измерений

Спектрофотометр	
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504—1797—75
Весы аналитические лабораторные ВЛА-200	ГОСТ 24104—80Е
Меры массы Г-2—2106 2 кл	ГОСТ 7328—82Е
Посуда стеклянная лабораторная:	
• воронки делительные	ГОСТ 8613—75
• колбы 2—500—2	ГОСТ 1770—74Е
• пипетки 1—2—1, 2—2—5, 2—2—10	ГОСТ 20292—74Е
• пробирки, вместимостью 10 см^3	ГОСТ 1770—74Е

3.2. Вспомогательные устройства

Дистиллятор ВЛ-79	ТУ 61—1—7
Штатив	

3.3. Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Калий йодистый, х. ч.	ГОСТ 4232—74
Кислота серная, х. ч.	ГОСТ 4204—77
Натрий азотистокислый, х. ч.	ГОСТ 4197—74
Четыреххлористый углерод, х. ч.	ГОСТ 20228—74

4. Требования безопасности

4.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТу 12.1.005—89.

4.2. При выполнении измерений с использованием спектрофотометра соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

5. Требования к квалификации оператора

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

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 спектрофотометре проводят в* условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

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

7.1. Приготовление растворов

Исходный раствор иодида в воде (с = 0,1 мг/см³). 0,1308 г калия иодистого вносят в мерную колбу, вместимостью 1000 см³, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения – 1 мес. при хранении в холодильнике.

Кислота серная (1 : 1). К 50 см³ дистиллированной воды осторожно прибавляют 50 см³ концентрированной серной кислоты.

7.2. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности раствора от массы йода в анализируемой пробе, устанавливают по 5 сериям растворов для градуировки. Каждую серию, состоящую из 6 растворов, готовят из свежеприготовленного исходного раствора калия иодистого. Для этого в мерную колбу, вместимостью 500 см³, помещают исходные растворы в соответствии с табл. 1, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации йода

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5	6
Объем исходного раствора (С = 0,1 мг/см³), см³	0,5	1	1,5	2,5	5,0	10,0
Концентрация йода в растворе, мг/дм³	0,1	0,2	0,3	0,5	1,0	2,0

Каждый раствор для градуировки переносят в делительную воронку, добавляют 5 см³ раствора серной кислоты и на кончике ланцета кристаллический натрий азотистокислый. Смесь перемешивают и оставляют стоять 10 мин. Одновременно готовят холостой раствор, в который добавляют те же реактивы, за исключением раствора для градуировки. Через 10 мин во все растворы помещают 10 см³ четыреххлористого углерода и в течение 5 мин проводят экстракцию йода. После разделения слоев четыреххлористый углерод сливают в пробирки с притертыми пробками для анализа, водный (верхний) – отбрасывают.

Оптическую плотность растворов измеряют при длине волны 520 нм по отношению к холостому раствору в кюветах шириной 10 мм. Время от добавления последнего реактива до измерения оптической плотности всех проб должно быть одинаковым.

Градуировочную характеристику устанавливают по средним значениям оптической плотности растворов для градуировки.

7.3. Отбор проб

Пробы воды объемом 500 см³ отбирают согласно ГОСТу 24481—80 в емкости из темного стекла с крышками. Срок хранения проб при 4 °С – 5 дней.

8. Выполнение измерений

При выполнении измерений концентрации йода в воде выполняют следующую операцию: 500 см³ анализируемой пробы воды помещают в делительную воронку, далее обрабатывают и анализируют аналогично раствором для градуировки (п. 7.2).

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

9. Обработка (вычисление) результатов измерений

Концентрацию йода в воде (*C*) определяют по градуировочной характеристике (мг/дм^3).

Вычисляют среднее значение концентрации йода в воде:

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

Рассчитывают относительную разницу результатов двух параллельных измерений одной пробы:

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

d – оперативный контроль сходимости, равный 25,9 %.

10. Оформление результатов измерения

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

Протокол №

количественного химического анализа йода в воде

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

_____

Результаты химического анализа

Шифр или № пробы	Определяемый компонент	Концентрация, мг/дм^3	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^1. Результаты анализа исходной рабочей пробы – $C_{исх.}$ и с добавкой – C^1 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:

$$/C^1 - C_{исх.} - C/ < Kg \text{ , где}$$

C – добавка вещества, мкг/дм^3;

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

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

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

ΔC^1 и $\Delta C_{исх.}$ – характеристика погрешности для исходной пробы и пробы с добавкой, мг/дм^3:

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

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

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 Н. П. Зиновьевой (НИИ и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН, г. Москва).

gost.e-ecolog.ru