Государственная система санитарно-эпидемиологического нормирования Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Методические указания по определению концентраций химических веществ в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения

Сборник методических указаний
МУК 4.1.646–4.1.660–96

Издание официальное

Минздрав России
Москва 1997

gost.e-ecolog.ru

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Методические указания по определению концентраций химических веществ в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения

Сборник методических указаний
МУК 4.1.646—4.1.660—96

ББК 51.21я8
М54

М54 **Методические указания по определению концентраций химических веществ в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения: Сборник методических указаний.–М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 1997.—112 с.**

ISBN 5—7508—0080—6

1. Подготовлены творческим коллективом специалистов в составе: Малышева А. Г. (руководитель), Зиновьева Н. П., Суворова Ю. Б., Растянников Е. Г., Топорова И. Н., Евстигнеева М. А., при участии Кучеренко А. И. (Госкомсанэпиднадзор России).

2. Утверждены и введены в действие Первым заместителем Председателя Госкомсанэпиднадзора России – заместителем Главного государственного санитарного врача Российской Федерации С. В. Семеновым 31 октября 1996 года.

3. Введены впервые.

ББК 51.21я8

Редакторы Максакова Е. И., Карнаухова А. А.
Технический редактор Ломанова Е. В.

Подписано в печать 12.05.97.

Формат 60x88/16 Печ. л. 7,0

Тираж 5000 экз. Заказ 6712

ЛР № 020877 от 20.05.94 г.
Министерство здравоохранения Российской Федерации
101431, Москва, Рахмановский пер., д. 3

Оригинал-макет подготовлен к печати
Информационно-издательским центром Минздрава России
125167, Москва, проезд Аэропорта, 11. Отдел реализации, тел. 198-61-01

Отпечатано с готового оригинал-макета в филиале Государственного ордена Октябрьской Революции, ордена Трудового Красного Знамени Московского предприятия "Первая Образцовая типография" Комитета Российской Федерации по печати.
113114, Москва, Шлюзовая наб., 10

© Информационно-издательский центр Минздрава России

Содержание

Область применения ... 4
Методические указания по газохроматографическому определению галогенсодержащих веществ в воде: МУК 4.1.646—96 ... 6
Методические указания по газохроматографическому определению фенола в воде: МУК 4.1.647—96 ... 13
Методические указания по газохроматографическому определению анилина и о-толуидина в воде: МУК 4.1.648—96 ... 22
Методические указания по хромато-масс-спектрометрическому определению летучих органических веществ в воде: МУК 4.1.649—96 ... 29
Методические указания по газохроматографическому определению ацетона, метанола, бензола, толуола, этилбензола, пентана, о-, м-, п-ксилола, гексана, октана и декана в воде: МУК 4.1.650—96 ... 39
Методические указания по газохроматографическому определению толуола в воде: МУК 4.1.651—96 ... 47
Методические указания по газохроматографическому определению этилбензола в воде: МУК 4.1.652—96 ... 53
Методические указания по реакционно-хроматографическому определению формальдегида в воде: МУК 4.1.653—96 ... 59
Методические указания по газохроматографическому определению бутаналя, бутанола, изобутанола, 2-этилгексаналя, 2-этилгексеналя и 2-этилгексанола в воде: МУК 4.1.654—96 ... 66
Методические указания по газохроматографическому определению диметилового эфира в воде: МУК 4.1.655—96 ... 75
Методические указания по газохроматографическому определению метилакрилата и метилметакрилата в воде: МУК 4.1.656—96 ... 81
Методические указания по газохроматографическому определению бутилакрилата и бутилметакрилата в воде: МУК 4.1.657—96 ... 89
Методические указания по газохроматографическому определению акрилонитрила в воде: МУК 4.1.658—96 ... 97
Методические указания по газохроматографическому определению динила в воде: МУК 4.1.659—96 ... 103
Методические указания по газохроматографическому определению дивинилбензола в воде: МУК 4.1.660—96 ... 108

УТВЕРЖДАЮ
Первый заместитель Председателя
Госкомсанэпиднадзора России
заместитель Главного государственного
санитарного врача Российской Федерации
С.В.Семенов
31 октября 1996 г.
МУК 4.1.646—4.1.660—96
Дата введения – с момента утверждения

Область применения

Методические указания по определению концентраций химических веществ в воде предназначены для использования органами государсвенного 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-исседовательскими институтами, работающими в области гигиены водных объектов.

Включенные в сборник методические указания разработаны в соответствии с требованиями ГОСТа 8.010—90 "Методики выполнения измереий", ГОСТа 17.0.0.02—79 "Охрана природы. Метрологическое обеспечение контроля загрязненности атмосферы, поверхностных вод и почвы. Основные положения". В сборнике приведены методики по измерению концентраций 40 химических веществ.

Методики выполнены с использованием современных физико-химичесих методов исследования газовой хроматографии с различного вида детектированием, метрологически аттестованы и дают возможность контолировать содержание химических веществ на уровне и меньше их предельно допустимых концентраций в воде, установленных в СанПиН 2.1.4.559—96 "Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству

Издание официальное

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

воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества", а для веществ не включенных в перечень нового документа – в действующих "Санитарных правилах и нормах охраны поверхностых вод от загрязнения".

Методические указания одобрены и приняты на совместном заседании группы Главного эксперта Комиссии по санитарно-гигиеническому нормированию "Лабораторно-инструментальное дело и метрологическое обеспечение" Госкомсанэпиднадзора России и бюро секции по физико-хиическим методам исследования объектов окружающей среды Проблемной комиссии "Научные основы экологии человека и гигиены окружающей среды".

УТВЕРЖДЕНО
Первым заместителем Председателя
Госкомсанэпиднадзора России –
заместителем Главного государственного
санитарного врача Российской Федерации
31 октября 1996 г.
МУК 4.1.654—96
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Методические указания по газохроматографическому определению концентраций бутаналя, бутанола, изобутанола, 2-этилгексаналя, 2-этилгексеналя и 2-этилгексанола в воде

Настоящие методические указания устанавливают количественный газохроматографический анализ воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения для определения в ней содержания бутаналя, бутанола, изобутанола, 2-этилгексаналя, 2-этилгексеналя и 2-этилгексанола в диапазоне концентраций соответственно 0,12—2,4; 0,015—0,3; 0,075—29; 0,004—0,08; 0,009—0,17; 0,04—0,8 мг/дм.

Физико-химические свойства указанных веществ представлены в табл. 1, а их гигиенические нормативы в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения – в табл. 2.

Издание официальное

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

Таблица 1

Физико-химические свойства веществ

Наименование вещества	Брутто-формула	Мол. масса	$T_{кип}$, °С	Плотность, г/см^3	Растворимость	
					в воде (20 °С), мас.%	этаноле, эфире, толуоле
Бутаналь (масляный альдегид)	C_4H_8O	72,1	75,1	0,802	7,1	неограниченная
Бутанол (бутиловый спирт)	$C_4H_{10}O$	74,1	117,3	0,810	7,9	то же
Изобутанол (изобутиловый спирт)	$C_4H_{10}O$	74,1	108,0	0,802	9,0	то же
2-Этилгексаналь	$C_8H_{16}O$	128	163,0	0,820	0,07	то же
2-Этилгексеналь	$C_8H_{14}O$	126	175,5	0,848	0,07	то же
2-Этилгексанол	$C_8H_{18}O$	130,2	184,2	0,832	0,1	то же

Таблица 2

Предельно допустимые концентрации веществ в воде

Наименование вещества	ПДК, мг/л
Бутаналь	–
Бутанол	0,10
Изобутанол	0,15
2-Этилгексаналь	–
2-Этилгексеналь	–
2-Этилгексанол	0,15

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнения измерений с погрешностью, не превышающей ± 20,5 %, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерения концентраций масляного альдегида, бутанола, изобутанола, 2-этилгексаналя, 2-этилгексеналя и 2-этилгексанола в воде водо-

емов выполняют методом газожидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Определение проводят как без концентрирования (бутаналь и изобутанол) в случае ожидаемых высоких концентраций, так и с концентрированием всех указанных веществ. Концентрирование осуществляют прямой перегонкой пробы с отбором 1 $см^3$ дистиллата и последующим вводом его аликвотной части в хроматограф.

Определению не мешают углеводороды $C_1 - C_{10}$, изомасляный альдегид, ацетон, метилэтилкетон, бензол, этилбензол, ксилолы, стирол, фенол. Определению изобутанола мешает толуол.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

3.1. Средства измерений

Хроматограф газовый с пламенно-ионизационным детектором	
Линейка измерительная с ценой деления 1 мм	ГОСТ 427—75
Лупа измерительная	ГОСТ 8309—75
Микрошприц МШ-10М	ГОСТ 8043—75
Пипетки 4,5-2-1,2; 6,7-2-5,10	ГОСТ 20292—74
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТ 1770—74, 20292—74Е
Секундомер СДС, пр. 1-2-000	ГОСТ 5072—79

3.2. Вспомогательные устройства

Хроматографическая колонка из стекла длиной 2 м и внутренним диаметром 3 мм	
Насос вакуумный водоструйный	ГОСТ 10696—75
Редуктор водородный	ТУ 26—05—463—76
Редуктор кислородный	ТУ 26—05—235—70

Установка из стекла для перегонки (см. рис.)

3.3. Материалы

Азот сжатый в баллоне	ГОСТ 9293—74

Воздух сжатый в баллоне	ГОСТ 11882—73
Водород сжатый в баллоне	ГОСТ 3022—89
Стекловата	

3.4. Реактивы

Альдегид масляный, свежеперегнанный, с концентрацией не ниже 97 %	
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—77
Спирт бутиловый нормальный технический	ГОСТ 5208—81
Спирт изобутиловый технический	ГОСТ 9536—79
2-Этилгексаналь, свежеперегнанный, с концентрацией не ниже 97 %	
2-Этилгексеналь, свежеперегнанный, с концентрацией не ниже 97 %	
2-Этилгексанол технический	ГОСТ 26624—85
Хроматон N-AW-DMCS с 15 % мас. реоплекса-400 (или ПЭГА), фракции 0,16—0,2 мм (Чехия) – готовая насадка для хроматографической колонки	

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. При проведении процессов приготовления растворов и подготовки проб к анализу соблюдают следующие условия:

температура воздуха	20 ± 10 °С
атмосферное давление	630—800 мм рт. ст.
влажность воздуха не более	80 % (при 25 °С)

6.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендуемых 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

Исходные растворы бутаналя (с = 20,05 мг/дм^3 и с = 96,2 мг/дм^3). 5 мм^3 (4,01 мг) и 6 мм^3 (4,81 мг) вещества вносят соответственно в мерные колбы вместимостью 200 и 50 см^3, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Исходные растворы изобутанола (с = 96,2 мг/дм^3 и с = 60,15 мг/дм^3). 6 мм^3 (4,81 мг) и 15 мм^3 (12,0 мг) вещества вносят соответственно в мерные колбы вместимостью 50 и 200 см^3, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Исходный раствор бутанола (с = 12,15 мг/дм^3). 3 мм^3 (2,43 мг) бутанола вносят в мерную колбу вместимостью 200 см^3, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Исходные растворы 2-этилгексаналя, 2-этилгексеналя и 2-этилгексанола с концентрациями соответственно (с = 3,28; 6,78 и 33,3 мг/дм^3). 4 мм^3 (3,28 мг) 2-этилгексаналя, 8 мм^3 (6,78 мг) 2-этилгексеналя и 8 мм^3 (6,66 мг) 2-этилгексанола вносят соответственно в мерные колбы вместимостью 1000, 1000 и 200 см^3, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Сроки хранения исходных растворов, используемых при градуировке веществ без концентрирования (бутаналь и изобутанол), 2 недели при температуре ± 20 °С. Все градуировочные растворы, используемые при градуировке веществ с концентрированием пробы, готовятся перед использованием.

7.2. Подготовка хроматографической колонки

Сухую чистую хроматографическую колонку с помощью водоструйного насоса заполняют готовой насадкой, закрывают концы стекловатой, помещают в термостат хроматографа и, не присоединяя к детектору, продувают азотом со скоростью 30—40 $см^3$/мин в течение 15 часов при температуре 60, 90, 120, 140 и 160 °С (соответственно по 3 ч при каждой температуре) и 5 ч при температуре 180 °С. После охлаждения термостата колонку подсоединяют к детектору и записывают нулевую линию. При отсутствии дрейфа нулевой линии колонка готова к работе.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки на градуировочных растворах индивидуальных веществ в воде. Она выражает зависимость среднего значения высоты пика вещества (мм) на хроматограмме от его концентрации (мг/$дм^3$) в пробе воды и строится по 3-м стандартным сериям растворов, каждая из которых состоит из 6-ти растворов.

Для градуировки бутаналя и изобутанола при анализе в области высоких концентраций (без концентрирования) в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ вносят соответствующие количества их исходных растворов согласно табл. 3

Таблица 3

Градуировочные растворы бутаналя и изобутанола без использования концентрирования

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем исходного р-ра бутаналя (с = 20,05 мг/$дм^3$), $см^3$	0,3	0,6	1,2	2,4	3,0	6,0
Концентрация бутаналя, мг/$дм^3$	0,12	0,24	0,48	0,96	1,2	2,4
Объем исходного р-ра изобутанола (с = 96,2 мг/$дм^3$), $см^3$	0,6	1,2	2,4	4,0	8,0	15,0
Концентрация изобутанола, мг/$дм^3$	1,15	2,31	3,45	4,6	9,2	29,0

2 $мм^3$ каждого из градуировочных растворов вводят в испаритель хроматографа и проводят определение не менее 3 раз.

Для градуировки бутаналя, бутанола, изобутанола, 2-этилгексаналя, 2-этилгексеналя и 2-этилгексанола с проведением концентрирования в колбы вместимостью 1000 см^3 вносят 800 см^3 дистиллированной воды с каждым из анализируемых веществ согласно табл. 4 (общий объем раствора 800 ± 10 см^3).

Таблица 4

Градуировочные растворы бутаналя, бутанола, изобутанола, 2-этилгексаналя, 2-этилгексеналя и 2-этилгексанола при использовании концентрирования

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объём исходного р-ра бутаналя (с = 96,2 мг/дм^3), см^3	1,000	2,000	4,000	8,000	14,000	20,000
Концентрация бутаналя, мг/дм^3	0,120	0,240	0,480	0,960	1,200	2,400
Объём исходного р-ра изобутанола (с = 60,15 мг/дм^3), см^3	1,000	2,000	4,000	8,000	14,000	20,000
Концентрация изобутанола, мг/дм^3	0,075	0,150	0,300	0,600	1,050	1,500
Объём исходного р-ра бутанола (с = 12,15 мг/дм^3), см^3	1,000	2,000	4,000	8,000	14,000	20,000
Концентрация бутанола, мг/дм^3	0,015	0,030	0,060	0,120	0,210	0,300
Объём исходного р-ра 2-этилгексаналя (с = 3,28 мг/дм^3), см^3	1,000	2,000	4,000	8,000	14,000	20,000
Концентрация 2-этилгексаналя, мг/дм^3	0,0041	0,0082	0,0164	0,0328	0,057	0,082
Объём исходного р-ра 2-этилгексеналя (с = 6,78 мг/дм^3), см^3	1,000	2,000	4,000	8,000	14,000	20,000
Концентрация 2-этилгексеналя, мг/дм^3	0,0085	0,017	0,034	0,068	0,119	0,170
Объём исходного р-ра 2-этилгексанола (с = 33,3 мг/дм^3), см^3	1,000	2,000	4,000	8,000	14,000	20,000
Концентрация 2-этилгексанола, мг/дм^3	0,042	0,084	0,168	0,336	0,588	0,840

Далее градуировочные растворы подвергают перегонке в колбе вместимостью 1000 $см^3$, отбирают 1 $см^3$ дистиллата в цилиндр, закрывают его пробкой, тщательно перемешивают и вводят в хроматограф его аликвотную часть в количестве 2 $мм^3$. Повторяют измерения не менее 3 раз.

По высотам пиков на хроматограмме рассчитывают градуировочные коэффициенты для каждого вещества (b, мг/$дм^3$ · мм) по формуле:

$$b = \frac{1}{n} \cdot \sum^{i=n} \frac{C_i}{k \cdot h_i}, \text{ где}$$

c_i – концентрация вещества в градуировочном растворе, мг/$дм^3$;

h_i – высота пика вещества на хроматограмме, мм;

k – коэффициент пересчета чувствительности усилителя;

n – число измерений.

Анализ градуировочных растворов проводят в следующих условиях:

Температура термостата колонок	90 °С
Температура испарителя	160 °С
Температура детектора	160 °С
Расход газа-носителя (азота)	30 $см^3$/мин
Расход водорода	30 $см^3$/мин
Расход воздуха	300 $см^3$/мин
Скорость движения диаграммной ленты	240 мм/ч
Диапазон измерения чувствительности усилителя ИМТ 0,5	$5 \cdot 10^{-12}$ —$10 \cdot 10^{-10}$ А
Время удерживания:	
бутаналь	1,8 мин
изобутанол	3,4 мин
бутанол	4,6 мин
2-этилгексаналь	7,1 мин
2-этилгексеналь	13,3 мин
2-этилгексанол	26,3 мин

7.4. Отбор проб

Отбор проб воды проводят в соответствии с ГОСТом 4979—49, 2874—82, 24481—80 и ГОСТом 17.1.5.04—81. Анализируют в день отбора.

На анализ отбирают не менее 2 $дм^3$ воды.

8. Выполнение измерений

Выполнение измерений концентраций бутаналя, изобутанола, бутанола, 2-этилгексаналя, 2-этилгексеналя и 2-этилгексанола в воде проводят в условиях, описанных в п. 7.3.

9. Вычисление результатов измерений

Концентрацию каждого вещества в воде (мг/дм^3) вычисляют по формуле:

$$C = b \cdot k \cdot h \text{ , где}$$

b – градуировочный коэффициент для анализируемого вещества, мг/дм^3 · мм;

h – средняя высота пика анализируемого вещества на хроматограммах воды или дистиллата, мм;

k – коэффициент пересчета чувствительности усилителя.

Методические указания разработаны С. В. Зубаревым, Л. К. Вагиной, В. А. Ушаковой (НПО по разработке и внедрению нефтехимических процессов, г. С.-Петербург).

gost.e-ecolog.ru