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 4.1.653—96
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Методические указания по реакционно-хроматографическому определению формальдегида в воде

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного реакционно-хроматографического анализа воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения для определения в ней содержания формальдегида в диапазоне концентраций 0,02—10,0 мг/м^3.

CH_2O мол. масса 30,03

Формальдегид – бесцветный газ с резким раздражающим запахом. Температура плавления – 92 °С, температура кипения – 19 °С. Хорошо растворим в воде, этаноле и эфире. Легко полимеризуется.

Формальдегид обладает общей токсичностью, раздражающе действует на слизистые оболочки верхних дыхательных путей, глаз и кожных покровов. Предельно допустимая концентрация в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водоснабжения 0,05 мг/дм^3, относится ко 2-му классу опасности.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 22 %, при доверительной вероятности 0,95.

Издание официальное

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

2. Метод измерений

Измерения концентрации формальдегида выполняют методом реакционной газовой хроматографии. Метод основан на реакции формальдегида с 2,4-динитрофенилгидразином в кислой среде с образованием 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида с последующим газохроматографическим анализом производного на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы 0,02 мкг.

Определению не мешают углеводороды, спирты, альдегиды, кислоты, фенолы и другие органические соединения.

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	
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504—1797—75
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—80 Е
Линейка измерительная	ГОСТ 17435—72
Лупа измерительная	ГОСТ 8309—75
Меры массы	ГОСТ 7328—82Е
Микрошприц типа МШ-10М	ГОСТ 8043—75
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТ 1770—74Е, 20292—80, 25336—82
Секундомер СДС пр-1-2-000	ГОСТ 5072—79
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, пределы измерения 0—100 °С, цена деления 1 °С	ГОСТ 215—73 Е

3.2. Вспомогательные устройства

Хроматографическая колонка из нержавеющей стали длиной 3 м и внутренним диаметром 3 мм	

Баня водяная	ТУ 64—1—2850—76
Испаритель роторный вакуумный	МРТУ 25—11—67—77
Насос вакуумный водоструйный	ГОСТ 10696—75
Дистиллятор	ТУ 61—1—721—79
Редуктор водородный	ТУ 26—05—463—76
Редуктор кислородный	ТУ 26—05—235—70

3.3. Материалы

Азот сжатый в баллоне	ГОСТ 9293—74
Водород сжатый в баллоне	ГОСТ 3022—89
Воздух сжатый в баллоне	ГОСТ 11882—73
Стекловолокно обезжиренное	ГОСТ 10176—74

3.4. Реактивы

Ацетон, ч. д. а.	ГОСТ 2603—79
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—77
Гексан, х. ч.	ТУ 6—09—4521—77
2,4-динитрофенилгидразин, ч.	ТУ 6—09—2394—77
Йод, ч. д. а.	ГОСТ 4159—79
Кислота хлористоводородная, х. ч., пл. 1,19 г/см^3	ГОСТ 3118—77
Крахмал растворимый (амилодекстрин), ч.д.а.	ГОСТ 10163—76
Натрия гидроксид, х. ч.	ГОСТ 4328—77
Натрия тиосульфат, ч. д. а.	ТУ 6—09—2540—72
Силикон SE-30, 5% на хроматоне N-AW-DMCS зернением 0,1—0,125 мм (фирма "Chemapol", Чехия)	
Толуол, ч. д. а.	ГОСТ 5789—78
Формалин, 40%-ный раствор формальдегида в воде	ГОСТ 1625—15

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 влажности воздуха не более 80 %.

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 и подготовка проб.

7.1. Приготовление растворов

10 %-й раствор хлористоводородной кислоты. 24,1 $см^3$ кислоты (пл. 1,19 $г/см^3$) помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора – 2 недели.

2 М раствор хлористоводородной кислоты. 73 $см^3$ кислоты (пл. 1,19 $г/см^3$) помещают в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора – 2 недели.

20 %-й раствор гидроксида натрия. 20 г реактива вносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора – 30 дней.

0,1 М раствор йода готовят из фиксанала по приложенной инструкции.

0,1 М раствор тиосульфата натрия готовят из фиксанала.

0,5 % крахмала. 0,5 г крахмала помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят водой до метки и тщательно перемешивают. Готовят в день анализа.

Исходный 1 %-й раствор формальдегида для градуировки готовят из формалина. 26 $см^3$ формалина помещают в мерную колбу вместимо-

стью 1000 $см^3$, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Точное содержание формальдегида в градуировочном растворе определяют йодометрическим методом. К 1,0 $см^3$ 1 %-ого водного раствора формальдегида, добавляют 10 $см^3$ дистиллированной воды, 10 $см^3$ 0,1 М раствора йода и по каплям 20 %-й раствор гидроксида натрия до получения устойчивой светло-желтой окраски. Колбу закрывают пробкой и оставляют на 10 мин, после чего подкисляют 5 $см^3$ 10 %-ого раствора хлористоводородной кислоты и через 10 мин, добавив несколько капель 0,5 %-ого раствора крахмала, титруют смесь 0,1 М раствором тиосульфата натрия (рабочая проба).

Концентрацию формальдегида в исходном растворе рассчитывают по формуле:

$$C = (а - в) \cdot К$$, где

а – объем ($см^3$) 0,1 М раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование контрольного опыта;

в – объем ($см^3$) 0,1 М раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование пробы;

К – коэффициент, равный 1,5 $мг/см^3$;

Срок хранения раствора формальдегида 14 дней в склянке из темного стекла.

Рабочий раствор № 1 формальдегида (с = 10 $мг/дм^3$) в дистиллированной воде готовят из исходного раствора. Срок хранения не более 7-ми дней.

Рабочий раствор № 2 формальдегида (с = 0,1 $мг/дм^3$). 1,0 $см^3$ рабочего раствора № 1 формальдегида (с = 10 $мг/дм^3$) помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор готовят в день анализа.

0,02 %-й раствор 2,4-динитрофенилгидразина в 2 М хлористоводородной кислоте. 50 мг реактива вносят в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, доводят до метки 2 М кислотой и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора – 30 дней.

7.2. Подготовка хроматографической колонки

Перед заполнением насадкой хроматографическую колонку промывают дистиллированной водой, ацетоном, гексаном и высушивают в токе инертного газа. Заполнение хроматографической колонки насадкой проводят с помощью вакуумного водоструйного насоса. Концы колонки закрывают стекловолокном и, не подключая к детектору, кондиционируют

ют в токе газа-носителя (азота) с расходом 40 $см^3$/мин при температуре 200 °С в течение 12 часов. 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 формальдегида. Она выражает зависимость высоты пика 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида на хроматограмме (мм) от массы формальдегида (мкг) и строится по 5-ти сериям растворов для градуировки.

Каждую серию, состоящую из 6-ти растворов, готовят в пенициллиновых флаконах на 10 $см^3$. Для этого в каждый флакон помещают 1 $см^3$ градуировочного раствора в соответствии с табл. 1, добавляют в каждый по 1 $см^3$ 0,02 %-ого раствора 2,4-динитрофенилгидразина в 2 М хлороводородной кислоте и 1 $см^3$ толуола. Полученную смесь периодически встряхивают в течение 30 мин.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации формальдегида

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем рабочего раствора формальдегида № 1 (с = 10 мг/$дм^3$), $см^3$	0	0	0	0	0,1	1,0
Объем рабочего раствора формальдегида № 2 (с = 0,1 мг/$дм^3$), $см^3$	0	0,2	0,5	1,0	0	0
Содержание формальдегида, мкг	0	0,02	0,05	0,1	1,0	10,0

Растворы доводят дистиллированной водой до объема 1,0 $см^3$ (кроме раствора № 6), затем переливают в конусообразную пробирку емкостью 10 $см^3$ и после расслоения жидкости отбирают пипеткой нижний водный слой и отбрасывают. Верхний толуольный слой, содержащий 2,4-динитрофенилгидразон формальдегида, упаривают досуха на роторном испарителе (в токе азота) на водяной бане до 35—40 °С. К желто-красному осадку добавляют микрошприцем 50 $мм^3$ толуола и перемешивают раствор до полного растворения осадка. 2 $мм^3$ полученного раствора вводят в испаритель хроматографа на анализ при следующих условиях:

Температура термостата колонок	200 °С
Температура испарителя	250 °С
Температура детектора	250 °С
Расход газа-носителя (азота)	25 $см^3$/мин
Расход водорода	25 $см^3$/мин
Расход воздуха	250 $см^3$/мин
Шкала по току усилителя	$5 \cdot 10^{-10}$ А
Скорость движения диаграммной ленты	200 мм/час
Время удерживания 2,4-динитрофенил-гидразона формальдегида	2 мин 5 сек
Время удерживания толуола	35 сек

На полученной хроматограмме измеряют высоты пика гидразонов и по средним результатам из 5-ти серий строят градуировочную характеристику.

7.4. Отбор проб

Отбор проб воды проводят в соответствии с ГОСТом 2874—82, 4979—49, 17.1.5.04—81 в бутыли из темного стекла. Срок хранения проб – 24 ч.

8. Выполнение измерений

1,0 $см^3$ анализируемой воды помещают в пенициллиновый флакон вместимостью 10 $см^3$, далее подготавливают и анализируют пробу аналогично растворам для градуировки (п. 7.3.).

9. Вычисление результатов измерений

Концентрацию формальдегида в воде (мг/$дм^3$) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{m}{V}, \text{ где}$$

m – масса формальдегида в пробе, найденная по градуировочной характеристике, мкг;

V – объем пробы воды , взятый для анализа, $см^3$.

Методические указания разработаны А. Г. Малышевой (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН), А. А. Беззубовым, Ю. С. Друговым (Аналитический центр Геоитута РАН).

gost.e-ecolog.ru