4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение N-нитрозодиметиламина (НДМА) в питьевой воде и воде водоемов

Методические указания
МУК 4.1.1871—04

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
Г12

Г12 **Газохроматографическое** определение N-нитрозодиметиламина (НДМА) в питьевой воде и воде водоемов: Методические указания.—М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004.—10 с.

ISBN 5—7508—0504—2

1. Разработаны Нижегородским НИИ гигиены и профпатологии (к.б.н. Е. А. Комракова, к.б.н. Л. В. Мельникова, И. А. Лобачева).
2. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Минздрава России 4 марта 2004 г.
3. Введены впервые.

ББК 51.21

ISBN 5—7508—0504—2

© Минздрав России, 2004
© Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004

Содержание

Область применения ... 4
1. Погрешность измерения ... 4
2. Метод измерений ... 5
3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы ... 5
3.1. Средства измерений ... 5
3.2. Вспомогательные устройства ... 5
3.3. Материалы ... 6
3.4. Реактивы ... 6
4. Требования безопасности ... 6
5. Требования к квалификации оператора ... 7
6. Условия измерений ... 7
7. Подготовка к выполнению измерений ... 7
7.1. Приготовление растворов ... 7
7.2. Подготовка хроматографической колонки ... 8
7.3. Установление градуировочной характеристики ... 8
7.4. Отбор и хранение проб ... 9
8. Выполнение измерений ... 10
9. Вычисление результатов измерений ... 10
10. Оформление результатов измерений ... 10
11. Контроль погрешности измерений ... 10
11.1. Контроль сходимости ... 10
11.2. Оперативный контроль погрешности ... 10

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
4 марта 2004 г.
Дата введения: 1 июля 2004 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение N-нитрозодиметиламина (НДМА) в питьевой воде и воде водоемов

Методические указания МУК 4.1.1871—04

Область применения

Настоящие методические указания устанавливают газохроматографическую методику анализа питьевой воды и воды водоемов на содержание N-нитрозодиметиламина в диапазоне концентраций 0,005—0,1 мг/дм^3.

$C_2H_6ON_2$ Мол. масса 74,09

В обычных условиях N-нитрозодиметиламин – жидкость, хорошо растворим в воде и органических растворителях, обладает слабыми щелочными свойствами, температура кипения 153 °С.

Относится к 1 классу опасности.

Предельно допустимая концентрация в питьевой воде 0,01 мг/дм^3.

1. Погрешность измерения

Настоящая методика обеспечивает выполнение измерений концентраций НДМА с погрешностью ± 20 % при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерение концентрации N-нитрозодиметиламина основано на обработке пробы воды гидроксидом калия в герметичном сосуде и газохроматографическом анализе газовой фазы.

Нижний предел измерения составляет 0,005 мг/дм^3. Определению не мешают: диметилформамид, несимметричный диметилгидразин, углеводороды, альдегиды, кетоны, спирты, амины, хлорсодержащие соединения.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

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

3.1. Средства измерений

Хроматограф лабораторный газовый с азотно-фосфорным детектором	
Система обработки хроматографической информации «Полихром»	
ТОО «Инфохром», г. Москва	ТУ 25-7473-0009—94
Весы аналитические	ГОСТ 24104—01
Гири	ГОСТ 7328—01
Секундомер, 3-го класса	ГОСТ 5272-79Е
Колбы мерные вместимостью 25 и 100 см^3	ГОСТ 1770-74Е
Пипетки вместимостью 2 и 20 см^3	ГОСТ 29227—91
Шприц медицинский стеклянный с поршнем с силиконовой прокладкой, вместимостью 1см^3	ТУ 64-1-789—83

3.2. Вспомогательные устройства

Дистиллятор	ТУ 61-1-721—79
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 10696—75
Редуктор водородный	ТУ 26-05-463—76
Редуктор кислородный	ТУ 26-05-232—70
Колонка хроматографическая стеклянная 200 х 0,3 см	ГОСТ 16225—00
Флаконы пенициллиновые, вместимостью 15 см^3 с резиновыми пробками и алюминиевыми колпачками	

Пресс для обжима колпачков на флаконах	ТУ 42-2-2442—73
Чашка фарфоровая выпарительная, вместимостью 100 см³	ГОСТ 9147—73
Баня водяная лабораторная	ТУ 61-1-2850—76Е
Холодильник бытовой	

3.3. Материалы

Азот технический	ГОСТ 9293—74
Водород технический марки А	ГОСТ 3022—89
Воздух сжатый, класс 7	ГОСТ 17433—80
Пленка фторопластовая	ГОСТ 24222—80
Стекловата или стекловолокно	

3.4. Реактивы

Полисорб-1, зернением 0,10—0,25 мм	ТУ 10П-392—69
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—77
Калия гидроксид, чда	ГОСТ 24363—80
Кислота серная, осч	ГОСТ 14262—78
Гексаметилдисилазан, ч	ТУ 609-11-647—75
N-нитрозодиметиламин (99,9 %), фирма Aldrich chemical Company Inc	
Толуол, чда	ГОСТ 5789—78
Ацетон, чда	ГОСТ 2603—79
Хлороформ, чда	ТУ 2631-020-112910-58—96
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ Р 51652—00

Насадка для хроматографической колонки:
15 % Carbowax 20M + 5% KOH на хроматоне
N-AW-HMDS (0,25—0,315 мм).

Примечание: Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов по метрологическим характеристикам и качеству не хуже указанных.

4. Требования безопасности

4.1. При работе с химическими реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсическими, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005—88.

4.2. При выполнении измерений на газовом хроматографе соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и в соответствии с требованиями эксплуатационных документов.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускаются лица, имеющие квалификацию не ниже инженера-химика, с опытом работы на газовом хроматографе.

6. Условия измерений

6.1. Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях согласно ГОСТ 15150—69 при температуре воздуха (20 ± 5) °С, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст. и влажности воздуха не более 80 %.

6.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору и настоящими методическими указаниями.

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

Исходный раствор НДМА для градуировки № 1 (С = 500 мг/дм³). В мерную колбу вместимостью 25 см³ вводят 12,5 мг НДМА и доводят до метки 1,5 %-ным раствором серной кислоты. Срок хранения в холодильнике – 1 месяц.

Исходный раствор НДМА для градуировки № 2 (С = 5 мг/дм³). В мерную колбу вместимостью 100 см³ вводят 1 см³ исходного градуировочного раствора № 1 и доводят до метки 1,5 %-ным раствором серной кислоты. Срок хранения в холодильнике – 2 недели.

Рабочий градуировочный раствор НДМА (С = 0,5 мг/дм³). В мерную колбу вместимостью 100 см³ вводят 10 см³ исходного градуировочного раствора № 2 и доводят до метки 1,5 %-ным раствором серной кислоты. Срок хранения в холодильнике – одна неделя.

Раствор гексаметилдисилазана. В 30 см³ толуола растворяют 5 см³ гексаметилдисилазана.

Раствор гидроксида калия. Растворяют 0,1 г гидроксида калия в 60 см³ этилового спирта.

Серной кислоты 15 %-ный раствор. В мерную колбу на 100 см³ вносят 50—60 см³ дистиллированной воды, добавляют 8,2 см³ кон-

центрированной серной кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Серной кислоты 1,5 %-ный раствор. В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вводят 10 см^3 15 %-ного раствора серной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор Carbowax 20 М. В 60 см^3 хлороформа растворяют 0,3 г Carbowax 20 М.

7.2. Подготовка хроматографической колонки

Стеклянную колонку промывают дистиллированной водой, ацетоном, толуолом и заполняют раствором гексаметилдисилазана. Этим же раствором обрабатывают стекловату, используемую для закрепления насадки в колонке. Через 5—6 ч раствор сливают, колонку высушивают в токе воздуха, стекловату – в сушильном шкафу при 100—110 °С.

В фарфоровую чашку высыпают 2 г хроматона и заливают 60 см^3 раствора гидроксида калия. Испаряют этиловый спирт, нагревая насадку на водяной бане до сыпучего состояния. Затем насадку заливают 60 см^3 раствора Carbowax 20 М, испаряют хлороформ так же, как и этиловый спирт, и окончательно высушивают насадку при 100—110 °С. Силанизированную колонку заполняют подготовленным сорбентом, оставляя пустым конец колонки, входящий в испаритель. Колонку подсоединяют к испарителю и кондиционируют в течение 7—8 ч без подсоединения к детектору при постепенном повышении температуры от 50 до 150 °С и расходе газаносителя 20 см^3/мин. Подготовленную колонку охлаждают и подсоединяют к детектору.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость высоты пика НДМА (мВ) от его концентрации (мг/дм^3), устанавливают методом абсолютной градуировки по градуировочным растворам НДМА. Для этого готовят 5 серий растворов, каждая из которых состоит из 5 растворов с концентрациями от 0,005 мг/дм^3 до 0,1 мг/дм^3.

Градуировочные растворы готовят в соответствии с табл. 1 в мерных колбах вместимостью 100 см^3. Объем колб доводят до метки 1,5 %-ным раствором серной кислоты.

Таблица

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций нитрозодиметиламина

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5
Объем рабочего раствора (С=0,5 мг/дм³), см³	1	2	4	8	20
Концентрация градуировочного раствора, мг/дм³	0,005	0,01	0,02	0,04	0,1

Срок хранения растворов в холодильнике – 5 суток.

Вводят 2 см³ градуировочного раствора в пробирку вместимостью 5 см³. В пенициллиновый флакон вместимостью 15 см³ засыпают (10 ± 0,5) г гидроксида калия. Выливают во флакон градуировочный раствор из пробирки, закрывают флакон резиновой пробкой с прокладкой из фторопластовой пленки и обжимают ее прессом. Встряхивают флакон несколько раз, помещают в термостат и выдерживают 5 мин при 80 °С. Анализируют 1 см³ газовой фазы, отбирая ее шприцем, предварительно прогретым при 80 °С. Анализ газовой фазы проводят дважды при следующих условиях:

температура колонки	80 °С;
температура испарителя	150 °С;
температура детектора	390 °С;
скорость потока газа-носителя (азот)	20 см³/мин;
скорость потока водорода	15 см³/мин;
скорость потока воздуха	150 см³/мин;
ориентировочное время удерживания НДМА	260 с.

На полученных хроматограммах автоматически рассчитывают высоты пиков НДМА и по средним результатам измерений строят градуировочную характеристику, которую проверяют каждый раз перед проведением измерений.

7.4. Отбор и хранение проб

Отбор проб проводят по ГОСТ Р 51592—00 и 51593—00.

Пробы воды объемом не менее 15 см³ отбирают в стеклянные герметично закрывающиеся емкости и консервируют добавлением 0,1 см³ концентрированной серной кислоты.

Хранение проб допускается в холодильнике не более 5 суток.

8. Выполнение измерений

Вводят 2 $см^3$ пробы воды в пробирку вместимостью 5 $см^3$, затем выливают из пробирки в пенициллиновый флакон, содержащий (10 ± 0,5) г гидроксида калия, флакон герметизируют, термостатируют 5 мин при 80 °С и анализируют в условиях построения градуировочной характеристики.

9. Вычисление результатов измерений

Концентрации НДМА (мг/$дм^3$) определяют по его градуировочной характеристике.

10. Оформление результатов измерений

Результаты измерений НДМА в двух параллельных пробах воды оформляют протоколом в виде: $С_{ср.}$, мг/$дм^3$ ± 20 % или $С_{ср}$ ± 0,20 $С_{ср.}$ с указанием даты проведения анализа, места отбора пробы, названия лаборатории, юридического адреса организации, ответственного исполнителя и руководителя лаборатории.

11. Контроль погрешности измерений

11.1. Контроль сходимости

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

Контроль погрешности (точности) проводят по мере необходимости: при смене реактивов, после ремонта прибора. Образцами для контроля являются реальные пробы воды, к которым делается добавка измеряемого вещества в виде раствора. Отбирают 2 пробы воды и к одной из них делают добавку таким образом, чтобы содержание определяемого вещества увеличилось по сравнению с исходным на 50—150 %, и концентрация в пробе не выходила за верхний диапазон.

Каждую пробу анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа исходной рабочей пробы $С_{исх.}$ и рабочей пробы с добавкой $С^1$. Результаты анализа исходной

рабочей пробы $C_{исх.}$ и с добавкой C^1 получают по возможности в одинаковых условиях, т. е. их получает один аналитик с использованием одного набора мерной посуды, одной партии реактивов и т. д.

Результаты контроля признаются удовлетворительными, если выполняется условие:

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

C – добавка вещества, мг/дм^3;

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

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

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

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

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

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

При внутрилабораторном контроле (P = 0,90) принимают:

$$K'_g = 0{,}84 \cdot K_g$$

При превышении оперативного контроля погрешности эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Газохроматографическое определение N-нитрозодиметиламина (НДМА) в питьевой воде и воде водоемов

Методические указания МУК 4.1.1871—04

Редакторы Аванесова Л. И., Акопова Н. Е.
Технический редактор Климова Г. И.

Подписано в печать 30.08.04

Формат 60x88/16 Печ. л. 0,75
Заказ 66

Тираж 3000 экз.

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

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

gost.e-ecolog.ru