Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение концентраций химических веществ в воде централизованных систем питьевого водоснабжения

Сборник методических указаний
МУК 4.1.1205—4.1.1212—03

Выпуск 3

Издание официальное

Минздрав России
Москва • 2004

gost.e-ecolog.ru

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение концентраций химических веществ в воде централизованных систем питьевого водоснабжения

Сборник методических указаний
МУК 4.1.1205—4.1.1212—03

Выпуск 3

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** концентраций химических веществ в воде централизованных систем питьевого водоснабжения: Сборник методических указаний. Вып. 3.—М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004.—72 с.

ISBN 5—7508—0468—2

1. Подготовлены НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН под руководством д. б. н. А. Г. Малышевой авторским коллективом специалистов в составе: к. б. н. Н. П. Зиновьева, к. х. н. Е. Е. Сотников, А. В. Зорина, Т. И. Голова.

2. Утверждены и введены в действие Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации Г. Г. Онищенко 16 марта *2003* г.

4. Введены впервые с 1 июля 2003 г.

ББК 51.21

Редакторы Акопова Н. Е., Кучурова Л. С.
Технические редакторы Ломанова Е. В.

Подписано в печать 26.03.04

Формат 60x88/16 Печ. л. 4,5

Тираж 1000 экз. Заказ 32

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
Отделение реализации, тел. 198-61-01

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

Содержание

Предисловие 4
Область применения 6
Газохроматографическое определение бензола, трихлорэтилена, толуола, тетрахлорэтилена, хлорбензола, этилбензола, м-, п-ксилолов, о-ксилола, стирола, изопропилбензола, о-хлортолуола и нафталина в воде: МУК 4.1.1205—03 8
Газохроматографическое определение акрилонитрила, ацетонитрила, диметилформамида, диэтиламина и триэтиламина в воде: МУК 4.1.1206—03 19
Газохроматографическое определение анилина, нитробензола, м-нитрохлорбензола и м-толуидина в воде: МУК 4.1.1207—03 27
Хроматографическое определение 1,2,3-бензотриазола в воде: МУК 4.1.1208—03 35
Газохроматографическое определение Е-капролактама в воде: МУК 4.1.1209—03 44
Газохроматографическое определение метилизобутилкарбинола в воде: МУК 4.1.1210—03 51
Газохроматографическое определение несимметричного диметилгидразина в воде: МУК 4.1.1211—03 58
Газохроматографическое определение хлорпикрина в воде: МУК 4.1.1212—03 66

Предисловие

В настоящее время токсичные и опасные химические вещества распространены повсюду в окружающей среде. Так, высокое содержание медленно разлагающихся потенциально опасных органических веществ в водах продолжает возрастать, выбросы и стоки вредных химических веществ приобрели большие масштабы, и их регламентирование становится важнейшей задачей. Всего несколько лет назад гигиеническая опасность большей части из примерно миллиона загрязняющих веществ не была известна. К счастью, в настоящее время почти все промышленно развитые страны приняли и постоянно ужесточают законодательство, направленное на улучшение контроля качества водных объектов. Для обнаружения и мониторинга соединений привлекается аналитическая химия. Перед ней ставится задача разработки все более совершенных методов, регламентирующих анализ и требующих определения все большего числа веществ и продуктов их трансформации со все более низкими пределами обнаружения.

Актуальность разработки и внедрения эффективных аттестованных методов контроля качества воды обусловлена многими факторами. Главные из них: непрерывное расширение перечня нормированных показателей, ужесточение требований к чувствительности существующих методов вследствие изменения гигиенических нормативов в сторону их снижения, идентификация ранее неизвестных соединений в результате более широкого к настоящему времени применения методов обзорного анализа, принадлежность к группам высокотоксичных веществ, частота обнаружения ненормированных соединений.

Уже более 40 лет газовая хроматография остается одним из основных методов определения веществ в окружающей среде и, в частности, в водных объектах. Использование капиллярной газовой хроматографии и различных высокочувствительных детектирующих устройств позволили существенно улучшить селективность, снизить пределы обнаружения, повысить надежность идентификации компонентов сложных смесей загрязняющих веществ и продуктов их трансформации различной природы и токсичности. В то же время из всех используемых способов детектирования только масс-спектрометрический обладает наибольшим потенциалом в отношении идентификации компонентов и анализа проб неизвестного состава. Поэтому именно хромато-масс-спектрометрический метод к настоящему времени стал практически основным в многокомпонентном анализе.

В настоящем сборнике приведен широкий спектр газохроматографических методов контроля 26 органических соединений – представителей различных классов химических веществ: ароматических углеводородов, галоген-, азот-, кислородсодержащих соединений и др. Методы контроля представлены двумя основными видами анализа: целевым определением конкретных веществ и одновременным многокомпонентным определением до десяти и более веществ. Среди методов контроля на основе целевого анализа можно выделить эффективное высокочувствительное определение высокотоксичного несимметричного диметилгидразина ниже уровня гигиенического норматива. Представляет также интерес определение токсичного хлорпикрина – вещества ненормированного, но по результатам обзорных анализов нередко обнаруживаемого в водных объектах. Метод контроля 1,2,3-бензотриазола представлен двумя альтернативными хроматографическими определениями с использованием разных видов детектирования: пламенно-ионизационного и масс-спектрометрического. Методы контроля, помещенные в настоящем сборнике, иллюстрируют многообразие и эффективность современных и доступных к настоящему времени способов и приемов газовой хроматографии: капиллярную газовую хроматографию и различные виды детектирования, начиная от пламенно-ионизационного и до масс-селективного.

д. б. н. А. Г. Малышева

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
16 марта 2003 г.
Дата введения: 1 июля 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение концентраций химических веществ в воде централизованных систем питьевого водоснабжения

Сборник методических указаний МУК 4.1.1205—4.1.1212—03

Область применения

Сборник методических указаний по определению концентраций химических веществ в воде предназначен 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 ГОСТ Р 8.563—96 «Методики выполнения измерений», ГОСТ 17.0.02—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 меньше уровней их предельно допустимых концентраций (0,5 ПДК) в воде, установленных в СанПиН 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 СанПиН 4630—88 «Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения».

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
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
16 марта 2003 г.
Дата введения: 1 июля 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение хлорпикрина в воде

Методические указания МУК 4.1.1212—03

Настоящие методические указания устанавливают газохроматографическую методику количественного химического анализа воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения для определения в ней содержания хлорпикрина в диапазоне концентраций 0,005—0,3 мг/дм^3.

CCl_3NO_2 Мол. масса 164,36

Хлорпикрин (нитротрихлорметан, нитрохлороформ) – бесцветная маслянистая жидкость с резким запахом картофельной ботвы, температура кипения – 112,3 °С, температура плавления – 69,2 °С, плотность при 20 °С – 1,651 г/см^3. Растворим в этиловом спирте, ацетоне и эфире. В воде ограниченно растворим.

Хлорпикрин обладает раздражающим и удушающим действием. ПДК в воде отсутствует.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 9,4 % ($\delta_{отн.}$) при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Метод основан на извлечении хлорпикрина из воды газовой экстракцией при нагревании в замкнутом объеме, анализе равновесной паровой фазы методом газовой хроматографии с детектором по захвату электронов, идентификации по времени удерживания и количественном определении методом абсолютной градуировки на приборе.

Нижний предел обнаружения – 0,005 мг/дм^3.

Определению не мешают углеводороды, альдегиды, спирты, органические кислоты, кетоны.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

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

3.1. Средства измерений

Хроматограф газовый с детекторами по захвату электронов (ЭЗД) и азотно-фосфорным (АФД), соединенными последовательно	
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Весы аналитические лабораторные ВЛА-200	ГОСТ 24104—80Е
Меры массы	ГОСТ 7328—82Е
Микрошприц МШ-10	ГОСТ 8043—75
Шприц на 2,5 см^3 модель Castight # 1002 фирмы Hamilton Co. Reno, Nev. (Швейцария)	
Посуда стеклянная лабораторная:	
• колбы 2-100-2	ГОСТ 1770—74Е
• пипетки 2-1-2-5	ГОСТ 29227—91
• емкости, вместимостью 10 см^3 типа пенициллиновых пузырьков с силиконовыми пробками	
Программно-аппаратный комплекс «ЭКОХРОМ» для регистрации и обсчета хроматограмм	ТУ 5Е2.148.003
Секундомер СДС пр. 1-2-000	ГОСТ 5072—79

3.2. Вспомогательные устройства

Хроматографическая колонка из кварцевого стекла длиной 25 м и внутренним диаметром 0,3 мм с жидкой фазой SE-54 (толщина пленки 5 мкм)	
Дистиллятор	ТУ 61-1-721—79
Редуктор водородный	ТУ 26-05-463—76
Редуктор кислородный	ТУ 26-05-235—70
Термостат с 2 цилиндрическими карманами для корпуса и поршня шприца, с 4 гнездами	

для пузырьков на 10 $см^3$ и пластиной, прижимающей пробки на пузырьках. Над каждым пузырьком в пластине просверлено отверстие (диаметр 1,5 мм)
Диапазон рабочих температур от 30 до 120 °С, температурная стабильность ± 0,5 °С

3.3. Материалы

Азот сжатый, ос. ч.	ГОСТ 9293—74
Водород сжатый	ГОСТ 3022—80
Воздух, класс 7	ГОСТ 17433—80
Перчатки хлопчатобумажные	

3.4. Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—77
Ацетон, х. ч.	ГОСТ 5819—78
Натрия хлорид, ч.	ГОСТ 4233—77
Хлорпикрин, тех.	ГОСТ12263—77

Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов с метрологическими и техническими характеристиками, не хуже указанных.

4. Требования безопасности

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

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

4.3. При отборе проб разогретым шприцем надевают на руки хлопчатобумажные перчатки.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже инженера-химика, с опытом работы на газовом хроматографе и программно-аппаратном комплексе «ЭКОХРОМ».

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

• 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 относительной влажности не более 80 %;

• выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных 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

Исходный раствор хлорпикрина для градуировки (с = 0,1 мг/см^3). В колбу вместимостью 100 см^3 вносят 10 мг хлорпикрина, доводят до метки ацетоном и тщательно перемешивают. Срок хранения – 1 неделя.

Рабочий раствор для градуировки (с = 0,005 мг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 5 см^3 исходного раствора, доводят до метки ацетоном и тщательно перемешивают. Срок хранения – 1 неделя.

7.2. Подготовка хроматографической колонки

Капиллярную колонку помещают в термостат хроматографа и, не подсоединяя к детекторам, продувают газом-носителем со скоростью 2,0 см^3/мин при температуре 250 °С в течение 18 ч. После охлаждения колонку подключают к детекторам, записывают нулевую линию в рабочем режиме. При стабильной нулевой линии колонка готова к работе. Ежедневно перед проведением первого анализа при выходе детекторов на рабочий режим проводят кондиционирование колонки при температуре 250 °С в течение 2 ч.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки на градуировочных растворах. Она выражает зависимость площади пика хлорпикрина на хроматограмме (мВ · с при автоматическом обсчете с использованием программно-аппаратного комплекса) от концентрации (мг/дм^3) по 6 сериям растворов для градуировки.

Градуировочные растворы хлорпикрина готовят в пузырьках вместимостью 10 см^3. Для этого в каждую емкость заливают 5 см^3 дистиллированной воды, вносят рабочий или исходный раствор в соответствии с табл. 1, закрывают ее пробкой и перемешивают раствор. Затем добавляют в пузырек 1 г хлорида натрия, закрывают его силиконовой пробкой и перемешивают жидкость до полного растворения соли. Закрытый пузырек с раствором помещают в гнездо термостата, прижимают пробку прижимной пластиной, герметизируя емкость, и выдерживают ее при

80 °С в течение 60 мин. Нагретым до 80 °С в кармане термостата шприцем прокалывают пробку и отбирают пробу воздуха (объем – 2,5 $см^3$) из пузырька над образцом. Отобранную парогазовую смесь вводят в испаритель хроматографа и анализируют в следующих условиях.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации хлорпикрина

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем исходного раствора (C = 0,1 мг/$см^3$), $мм^3$	5	10	20	50	100	300
Концентрация хлорпикрина в пробе, мг/$дм^3$	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,3

температура термостата колонки программируется от 50 (7 мин изотерма) до 250 °С со скоростью 5 °С/мин;

температура испарителя	250 °С;
температура детекторов	250 °С;
расход газа носителя (азота)	2,0 $см^3$/мин;
расход азота, сбрасываемого в испарителе	5,0 $см^3$/мин;
расход азота, продуваемого в ЭЗД	40 $см^3$/мин;
расход водорода в АФД	35 $см^3$/мин;
расход воздуха в АФД	300 $см^3$/мин;
шкала усилителя ЭЗД	256;
чувствительность шкалы усилителя АФД	2×10^{-12} А;
время удерживания хлорпикрина	20 мин 23 с.

На полученных хроматограммах на ЭЗД рассчитывают площади пиков хлорпикрина. По средним результатам из 6 серий строят градуировочные характеристики для хлорпикрина.

Надежность идентификации хлорпикрина подтверждается наличием пика на канале АФД.

7.4. Отбор проб

Основные требования к отбору проб по ГОСТ Р 51592—00 и ГОСТ Р 51593—00. Объем отобранной пробы воды должен быть не менее 100 $см^3$. Пробы отбирают в емкости, изготовленные из полимерного материала или темного стекла. Пробы следует хранить не более 6 ч при температуре 25 °С. Хранение проб более 6 ч проводят по ГОСТ Р 51592—00.

8. Выполнение измерений

В стеклянный пузырек помещают 5,0 см^3 анализируемой воды, затем обрабатывают ее и анализируют согласно п. 7.3.

На хроматограмме по каналу ЭЗД рассчитывают площадь пика хлорпикрина.

Для получения результатов измерения содержания хлорпикрина проводят анализ 2 параллельных проб воды. Перед обработкой любых результатов необходимо проанализировать «холостую пробу» дистиллированной воды с добавкой 1 г хлорида натрия по п. 8, чтобы убедиться в отсутствии помех и загрязнений.

9. Обработка (вычисление) результатов измерений.

По градуировочной характеристике определяют содержание хлорпикрина в пробе (мг/дм^3).

Вычисляют среднее значение концентрации хлорпикрина:

$$\overline{C} = 0{,}5 \sum_{i=1}^{2} C_i$$

Рассчитывают относительную разницу результатов двух параллельных измерений одной пробы:

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

d – норматив оперативного контроля сходимости, равный 13,16 %.

10. Оформление результатов измерения

Результаты измерений концентраций хлорпикрина в 2 параллельных пробах воды оформляют протоколом в виде: $C_{ср.}$, мг/дм^3 ± 9,4 % или $C_{ср.}$ ± 0,94 $C_{ср.}$, мг/дм^3 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.* 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 воды, к которым делается добавка измеряемого вещест-

ва в виде раствора. Отбирают 2 пробы воды и к 1 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 – $C_{исх.}$ и рабочей пробы с добавкой C^{l}. Результаты анализа исходной рабочей пробы – $C_{исх.}$ и с добавкой – C^{l} получают по возможности в одинаковых условиях, т. е. их получает один аналитик с использованием 1 набора мерной посуды, 1 партии реактивов и т. д.

Результаты контроля признаются удовлетворительными, если выполняется условие:

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

C – добавка вещества, мг/дм^3;

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

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

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

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

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

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

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

$$K'g = 0{,}84 \cdot Kg$$

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

Методические указания разработаны Е. Е. Сотниковым (Всероссийский центр медицины катастроф «Защита», г. Москва) и А. Г. Малышевой (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды, г. Москва).

gost.e-ecolog.ru