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 Е-капролактама в воде

Методические указания МУК 4.1.1209—03

Настоящие методические указания устанавливают газохроматографическую методику количественного химического анализа воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения для определения в ней Е-капролактама в диапазоне концентраций 0,25—10 мг/дм^3.

$C_6H_{11}NO$ Мол. масса 113,16

Е-капролактам (лактам Е-аминокапроновой кислоты) – белые кристаллы, температура плавления – 68—69 °С, температура кипения – 262,5 °С, плотность – 1,4768 г/см^3. Растворяется в органических растворителях и воде.

Е-капролактам, относится к 4 классу опасности. ПДК в воде централизованных систем питьевого водоснабжения – 1,0 мг/дм^3.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 9,2 %, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерения концентраций Е-капролактама основаны на капиллярном газохроматографическом анализе воды с азотно-фосфорным детектированием, идентификации по времени удерживания и количественном определении методом абсолютной градуировки.

Нижний предел обнаружения в анализируемом объеме пробы – 0,25 мг/дм^3.

Определению не мешают углеводороды, спирты, кислоты.

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 азотно-фосфорным детектором (АФД)	
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Весы аналитические лабораторные ВЛА-200	ГОСТ 24104—80Е
Меры массы	ГОСТ 7328—82Е
Микрошприцы на 1, 5 и 10 мм^3 фирмы Hamilton (Швейцария)	
Посуда стеклянная лабораторная:	
• колбы 2-100-2	ГОСТ 1770—74Е
• пипетки, вместимостью 0,1 см^3	ГОСТ 29227—91
• пробирки, вместимостью 10 см^3	ГОСТ 1770—74Е
Программно-аппаратный комплекс «ЭКОХРОМ» для регистрации и обсчета хроматограмм	ТУ 5Е2.148.003
Секундомер СДС пр. 1-2-000	ГОСТ 5072—79
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, пределы 0—250 °С, цена деления – 1 °С	ТУ 25-2021.003—88

3.2. Вспомогательные устройства

Хроматографическая капиллярная колонка из кварцевого стекла длиной 25 м и внутренним диаметром 0,3 мм, с жидкой фазой SE-54 (толщина пленки 5 мкм)	
Баня водяная лабораторная	ТУ 61-1-2850—76
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, ос. ч.	ГОСТ 9293—74
Водород сжатый	ГОСТ 3022—89

Воздух, класс 7	ГОСТ 17433—80

3.4. Реактивы

Ацетон, ч. д. а.	ГОСТ 2603—79
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—77
Е-капролактам	ГОСТ 7850—86Е

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

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений с использованием газового хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации приборов, используемых в настоящей методике.

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

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 образцов к анализу проводят в нормальных условиях при температуре воздуха (20 ± 5) °С, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст. и влажности воздуха 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, приготовление анализируемого образца.

7.1. Приготовление растворов

Исходный раствор Е-капролактама для градуировки (с = 0,5 мг/см^3). В колбу вместимостью 100 см^3 вносят 50 мг Е-капролактама, доводят до метки ацетоном и тщательно перемешивают. Срок хранения – 1 год.

7.2. Подготовка хроматографической колонки

Капиллярную колонку помещают в термостат хроматографа и, не подсоединяя к детектору, продувают газом-носителем со скоростью 5,2 см^3/мин при температуре 250 °С в течение 7 ч. После охлаждения колонку подключают к детектору, записывают нулевую линию в рабочем режиме. При стабильной нулевой линии колонка готова к работе. Ежедневно перед проведением первого анализа при выходе АФД 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 Е-капролактама в воде. Она выражает зависимость площади пика Е-капролактама на хроматограмме (мВ ·с – при автоматическом обсчете с использованием программно-аппаратного комплекса) от концентрации (мг/дм^3) и строится по 5 сериям растворов для градуировки.

Каждую серию, состоящую из 5 растворов, готовят в пробирках вместимостью 10 см^3. Для этого в каждую пробирку вносят 5 см^3 дистиллированной воды и добавляют в соответствии с табл. 1 исходный раствор.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации Е-капролактама

Номер раствора	1	2	3	4	5
Объем рабочего раствора (C = 1 мг/см^3), мм^3	2,5	5,0	10,0	50,0	100,0
Концентрация 1,2,3-бензотриазола в воде, мг/дм^3	0,25	0,5	0,998	4,95	9,8

Пробирку закрывают пробкой, помещают в водяную баню и выдерживают ее при 75—85 °С 60—70 мин. Шприцем отбирают пробу нагретого раствора объемом 5 мм^3, вводят смесь в испаритель хроматографа и анализируют при следующих условиях:

температура термостата колонки программируется от 100 (4 мин изотерма) до 150 °С (30 мин изотерма) со скоростью 5 °С/мин;

температура испарителя	310 °С;
температура детектора	250 °С;
расход газа-носителя (азота)	5,2 $см^3$/мин;
деление потока в испарителе	отсутствует
чувствительность шкалы усилителя детектора	2×10^{-12}А;
время удерживания Е-капролактама	17 мин 43 с.

На полученных хроматограммах рассчитывают площадь пика Е-капролактама и по средним результатам из 5 серий строят градуировочную характеристику. Градуировку проводят 1 раз в месяц и при смене реактивов.

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 стекла. Пробы следует хранить не более 6 ч при температуре не выше 25 °С. Хранение проб более 6 ч проводят по ГОСТ Р 51592—00.

8. Выполнение измерений

Помещают в пробирку 5,0 $см^3$ анализируемой воды, термостатируют и анализируют согласно п. 7.3.

На хроматограмме рассчитывают площади пиков.

Для получения результатов измерения содержания Е-капролактама проводят анализ двух параллельных образцов воды. 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 Е-капролактама в воде (мг/$дм^3$) определяют по градуировочной характеристике.

Вычисляют среднее значение концентрации Е-капролактама:

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

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 12,9 %.

10. Оформление результатов измерения

Результаты измерений концентраций Е-капролактама в 2 параллельных пробах воды оформляют протоколом в виде: $C_{ср.}$, мг/дм^3 ± 9,2 % или $C_{ср.}$ ± 0,92 $C_{ср.}$, 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 вещества 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^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 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, 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^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 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, Л. Ф. Кирьяновой, Д. Б. Каменецкой (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды, г. Москва).

gost.e-ecolog.ru