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 анилина, нитробензола, м-нитрохлорбензола и м-толуидина в воде

Методические указания МУК 4.1.1207—03

Настоящие методические указания устанавливают газохроматографическую методику количественного химического анализа воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения для определения в нем содержания определяемых веществ в диапазоне концентраций 0,02—6,0 мг/дм^3.

Физико-химические свойства веществ представлены в табл. 1, их гигиенические нормативы – в табл. 2.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений анилина, нитробензола, м-нитрохлорбензола и м-толуидина с погрешностью, не превышающей 17,6 % ($\delta_{отн.}$), при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерения концентраций анализируемых соединений выполняют методом газовой хроматографии с использованием азотно-фосфорного детектора (АФД).

Метод основан на извлечении соединений из воды экстракцией органическим растворителем, его последующем упаривании и анализе сконцентрированного экстракта.

Нижний предел обнаружения в анализируемом объеме пробы – 0,02 мг/дм^3.

Определению не мешают углеводороды, спирты, кислоты.

Таблица 1

Физико-химические свойства веществ

Наименование вещества	Формула	Молекулярная масса	$T_{кип}$, °С	Плотность, г/см^3	*Растворимость, г/дм^3		
					вода	этанол	эфир
Анилин	$C_6H_5NH_2$	93,13	184,4	1,022	3,4	∞	∞
Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	123,12	210,9	1,229	0,12	л. р.	л. р.
м-Нитрохлорбензол	$C_6H_4ClNO_2$	157,56	235,5	1,52	н. р.	р.	р.
м-Толуидин	C_7H_9N	107,16	203,3	0,989	т. р.	л. р.	л. р.

***Примечание**: л. р. – легко растворяется, р. – растворяется, т. р. – трудно растворяется, н. р. – не растворяется, ∞ – растворимо в любом соотношении.

Таблица 2

Гигиенические нормативы анализируемых веществ

Наименование вещества	ПДК, мг/дм^3	Класс опасности
Анилин	0,1	2
Нитробензол	0,2	3
м-Нитрохлорбензол	0,05	3
м-Толуидин	0,6	3

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 АФД

Барометр-анероид М-67 ТУ 2504-1797—75

Весы аналитические лабораторные ВЛА-200 ГОСТ 24104—80Е

Меры массы ГОСТ 7328—82Е

Микрошприц на 10 мм^3 ГОСТ 8043—75

Посуда стеклянная лабораторная:

- воронка делительная ВД-1-250 ГОСТ 25336—82
- колбы 2-11-2, 2-1 000-2 ГОСТ 1770—74Е
- пипетки, вместимостью 0,1, 1,0 и 10,0 см^3 ГОСТ 29227—91

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-4, пределы 0—55 °С, цена деления – 0,1 °С	ТУ 25-2021.003—88

3.2. Вспомогательные устройства

Хроматографическая колонка из кварцевого стекла длиной 25 м и с внутренним диаметром 0,3 мм, с жидкой фазой SE-54 (толщина пленки 5 мкм)	
Баня водяная лабораторная	МРТУ 64-1-86-23
Дистиллятор	ТУ 61-1-721—79
Концентратор на 10 $см^3$ фирмы Alltech Associates (США)	
Редуктор водородный	ТУ 26-05-463—76
Редуктор кислородный	ТУ 26-05-235—70

3.3. Материалы

Азот сжатый, ос. ч.	ГОСТ 9293—74
Универсальная индикаторная бумага pH 1—10	ТУ 6-09-11—81
Водород сжатый	ГОСТ 3022—89
Воздух, класс 7	ГОСТ 17433—80

3.4. Реактивы

Анилин, ч. д. а.	ГОСТ 5819—78
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—77
Калия гидроксид, х. ч.	ГОСТ 24363—80
Нитробензол	ТУ 6-09-09-315—87
м-Нитрохлорбензол фирмы Merck (Германия)	
м-Толуидин ч.	ТУ 6-09-194—84
Хлорид натрия, ч.	ГОСТ 4233—77
Хлористый метилен, ч.	ГОСТ 4204—77
Этанол, х. ч.	ГОСТ 18300—87

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 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 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 хроматографических колонок, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Приготовление растворов

Исходный раствор анилина, нитробензола, м-нитрохлорбензола и м-толуидина для градуировки (с = 0,1 мг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 мг каждого соединения, доводят объем до метки этанолом и тщательно перемешивают. Срок хранения – 1 неделя.

Гидроксид калия. 10 М раствор. В мерную колбу объемом 100 см^3 вносят 56 г КОН, доводят объем до метки дистиллированной водой. Срок хранения не ограничен.

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

Градуировочные характеристики устанавливают на градуировочных растворах анилина, нитробензола, м-нитрохлорбензола и м-толуидина методом абсолютной градуировки. Они выражают зависимость площади пика соответствующего вещества на хроматограмме (мВ ·с – при автоматическом обсчете с использованием программно-аппаратного комплекса) от концентрации (мг/дм^3) по 5 сериям растворов для градуировки. Каждая серия состоит из 6 растворов.

Градуировочные растворы готовят в мерных колбах, вместимостью 1 дм^3. Для этого в каждую колбу вносят рабочий раствор в соответствии с табл. 3, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора – 1 сутки.

Таблица 3

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации анилина, нитробензола, м-нитрохлорбензола и м-толуидина

Номер раствора	1	2	3	4	5
Объем исходного раствора (C = 0,1 мг/см^3), см^3	0,2	1,0	10,0	30,0	60,0
Концентрация вещества, мг/дм^3	0,02	0,1	1,0	3,0	6,0

В делительную воронку заливают 50 см^3 каждого градуировочного раствора, добавляют раствор гидрохлорида калия, доводя до pH > 10. Индикаторной бумагой измеряют pH раствора. После в раствор вносят 2 г хлорида натрия и тщательно перемешивают его до полного растворения соли. Затем проводят экстракцию 10 см^3 хлористого метилена, встряхивая делительную воронку в течение 5 мин, периодически сбрасывая избыточное давление. Выжидают 15 мин для отделения органического слоя от водной фазы, сливают 9,5 см^3 нижнего слоя в концентратор на 10 см^3. Помещают концентратор в водяную баню и упаривают в концентраторе органический слой хлористого метилена при температуре 30—35 °С до 0,5 см^3.

В испаритель хроматографа вводят по 5 мм^3 упаренного экстракта каждого градуировочного раствора. Анализ соединений проводят 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	280 °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: анилина	7 мин 12 с;
м-толуидина	9 мин 26 с;
нитробензола	11 мин 54 с;
м-нитрохлорбензола	19 мин 32 с.

На полученных хроматограммах рассчитывают площади пиков компонентов и по средним результатам из 5 измерений строят градуировочные характеристики. 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 темного стекла. Пробы следует хранить не более 6 ч при температуре не более 25 °С. Хранение проб более 6 ч проводят по ГОСТ Р 51592—00.

8. Выполнение измерений

В делительную воронку помещают 50 $см^3$ анализируемой воды, проводят подготовку пробы, экстракцию, концентрирование и анализ согласно п. 7.3.

На хроматограмме рассчитывают площади пиков.

Для получения результатов измерения содержания веществ 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 каждого вещества в воде (мг/$дм^3$) определяют по соответствующим градуировочным характеристикам.

Вычисляют среднее значение концентрации определяемого вещества:

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

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 15,97 %.

10. Оформление результатов измерения

Средние значения результатов измерений анализируемых соединений в воде оформляют протоколом по форме:

Протокол №

количественного химического анализа анилина, нитробензола, м-нитрохлорбензола, м-толуидина в воде

1. Дата проведения анализа _____
2. Место отбора пробы _____
3. Название лаборатории _____
4. Юридический адрес лаборатории _____

Результаты химического анализа

Шифр или № пробы	Определяемый компонент	Концентрация, мг/дм^3	Погрешность измерения, %

Исполнитель:

Руководитель 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 делаются добавки измеряемых веществ в виде раствора. Отбирают 2 пробы воды и к 1 из них делают добавку таким образом, чтобы содержание определяемых веществ 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 А. Г. Малышевой (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды, г. Москва) и Е. Е. Сотниковым (Всероссийский центр медицины катастроф «Защита», г. Москва).

gost.e-ecolog.ru