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».

gost.e-ecolog.ru

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 бензола, трихлорэтилена, толуола, тетрахлорэтилена, хлорбензола, этилбензола, м-, п-ксилолов, о-ксилола, стирола, изопропилбензола, о-хлортолуола и нафталина в воде

Методические указания
МУК 4.1.1205—03

Настоящие методические указания устанавливают газохроматографическую методику количественного химического анализа воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения для определения в ней содержания бензола, о-, м-, п-ксилолов, тетрахлорэтилена, хлорбензола, этилбензола и нафталина в диапазоне 0,005—20 мг/дм^3, а толуола, трихлорэтилена, стирола, изопропилбензола, о-хлортолуола в диапазоне концентраций 0,03—20 мг/дм^3.

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

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 13,2 % ($\delta_{отн.}$), при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерение концентраций 12 анализируемых соединений основано на извлечении их из воды динамической газовой экстракцией, концентрировании на твердом полимерном сорбенте, последующей термодесорбции, газохроматографическом разделении на капиллярной колонке и детектировании фотоионизационным детектором (ФИД).

Нижний предел обнаружения в анализируемом объеме пробы 0,005 мг/дм^3.

Определению не мешают спирты, кислоты, нормальные углеводороды.

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
Бензол	C_6H_6	76,0	80,01	0,879	0,72	∞	∞
Трихлорэтилен	C_2HCl_3	131,38	88—90	1,440	1,0	р.	р.
Толуол	C_7H_8	92,0	110	0,879	0,57	∞	∞
Тетрахлорэтилен	C_2Cl_4	165,82	121,2	2,983	т. р.	р.	р.
Хлорбензол	C_6H_5Cl	112,6	132,0	1,107	0,049	р.	р.
Этилбензол	C_8H_{10}	106,17	136,15	0,867	0,14	∞	∞
м-Ксилол	C_8H_{10}	106,17	139,1	0,864	0,2	л. р.	л. р.
п-Ксилол	C_8H_{10}	106,17	138,4	0,861	0,2	л. р.	л. р.
Стирол	C_8H_8	105,15	145,2	0,906	т. р.	р.	р.
о-Ксилол	C_8H_{10}	106,17	144,41	0,881	0,2	л. р.	л. р.
Изопропилбензол	C_9H_{12}	120,19	152,4	0,862	н. р.	р.	р.
о-Хлортолуол	C_7H_7Cl	126,59	159	1,082	н. р.	р.	∞
Нафталин	$C_{10}H_8$	128,17	210,0	0,963	0,003	4,18	р.

*** Примечание**: н. р. – нерастворимо; т. р. – трудно растворимо; р. – растворимо; л. р. – хорошо растворимо; ∞ – растворимо в любом соотношении.

Таблица 2

Гигиенические нормативы анализируемых веществ

Наименование вещества	ОДУ, ПДК, мг/дм^3	Класс опасности
Бензол	0,01	2
Трихлорэтилен	0,06	2
Толуол	0,5	4
Тетрахлорэтилен	0,02	2
Хлорбензол	0,02	3
Этилбензол	0,01	4
м-, п-Ксилолы	0,05	3
Стирол	0,1	3
о-Ксилол	0,05	3
Изопропилбензол	0,1	3
о-Хлортолуол	0,2	3
Нафталин	0,01	4

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 ФИД	
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Весы аналитические лабораторные ВЛА-200	ГОСТ 24104—80Е
Меры массы	ГОСТ 7328—82Е
Посуда стеклянная лабораторная:	
• колбы 1-50-2, 1-100-2	ГОСТ 1770—74Е
• пипетки вместимостью 0,1, 1,0, 5,0, 10,0 и 25,0 $см^3$	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-2, пределы 0—350 °С, цена деления – 1 °С	ТУ 25-2021.003—88

3.2. Вспомогательные устройства

Хроматографическая капиллярная колонка из кварцевого стекла длиной 50 м и внутренним диаметром 0,3 мм с жидкой фазой SE-30 (толщина пленки 5 мкм)	
Дистиллятор	ТУ 61-1-721—79
Заглушки фторопластовые	
Кольцо уплотняющее	
Кран трехходовой, соединенный с дополнительной съемной крышкой испарителя	
Редуктор кислородный	ТУ 26-05-235—70
Сорбционная трубка из термостойкого стекла длиной 80—82 мм, внутренним диаметром 4 мм с узким отверстием (1—1,5 мм) у одного конца и толщиной стенки 1 мм	
Стеклянный прибор для динамической газовой экстракции (высота 130 мм, внутренний диаметр 16 мм) с наворачиваемой	

фторопластовой пробкой и двумя штуцерами разной длины
Эксикатор
Электропечь трубчатая

3.3. Материалы

Азот сжатый, ос. ч.	ГОСТ 9293—74
Перчатки хлопчатобумажные	

3.4. Реактивы

Бензол, х. ч.	ГОСТ 5955—75
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—77
Изопропилбензол, х. ч.	ГОСТ 20491—75
Нафталин, х. ч.	ТУ 6-09-2200—77
Полимерный сорбент Tenax-TA (60/80 меш) фирмы Alltech Associates (США)	
м-Ксилол для хроматографии, х. ч.	ТУ 6-09-4565—77
п-Ксилол для хроматографии, х. ч.	ТУ 6-09-4609—78
о-Ксилол для хроматографии, х. ч.	ТУ 6-09-915—76
Стирол, х. ч.	ГОСТ 10003—90
Тетрахлорэтилен, х. ч.	ТУ 6-01-95—86
Толуол, х. ч.	ГОСТ 5789—78
Трихлорэтилен, х. ч.	ГОСТ 9976—83
Хлорбензол, х. ч.	ГОСТ 646—84
Хлорид натрия, х. ч.	ГОСТ 4233—77
о-Хлортолуол фирмы Merck (Германия)	
Этанол, х. ч.	ГОСТ 18300—87
Этилбензол, х. ч.	ГОСТ 9385—77
Уголь активированный любой марки	

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 приборов.

4.3. При съеме разогретой крышки испарителя на руки надевают 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 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, подготовку хроматографической колонки и сорбционной трубки, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Приготовление растворов

Исходный раствор толуола, трихлорэтилена, стирола, изопропилбензола и о-хлортолуола для градуировки (с = 0,1 мг/см^3). В колбу вместимостью 100 см^3 вносят 10 мг каждого соединения, доводят до метки этанолом и тщательно перемешивают. Срок хранения – 2 недели.

Исходный раствор бензола, м-, п-, о-ксилолов, тетрахлорэтилена, хлорбензола, этилбензола и нафталина для градуировки (с = 0,1 мг/см^3). В колбу вместимостью 100 см^3 вносят 10 мг каждого соединения, доводят до метки этанолом и тщательно перемешивают. Срок хранения – 2 недели.

Рабочий раствор бензола, м-, п-, о-ксилолов, тетрахлорэтилена, хлорбензола, этилбензола и нафталина для градуировки (с = 0,01 мг/см^3). В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 5 см^3 исходного раствора № 2, доводят до метки этанолом и тщательно перемешивают. Срок хранения – 2 недели.

7.2. Подготовка хроматографической колонки и сорбционной трубки

Капиллярную колонку помещают в термостат хроматографа и, не подсоединяя к детектору, продувают газом-носителем со скоростью 10,0 $см^3$/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 ФИД на рабочий режим проводят кондиционирование колонки при температуре 250 °С в течение 2 ч.

Сорбционную трубку заполняют 180 мг сорбента Тепах-ТА, фиксируют его в трубке с двух сторон стекловолокном и кондиционируют в токе газа-носителя (азота) с расходом 10 $см^3$/мин при температуре 260 °С в трубчатой электропечи в течение 24 ч. Затем трубку выводят из зоны нагрева и, не прерывая потока газа-носителя, охлаждают до комнатной температуры. Концы трубок закрывают заглушками и хранят не более двух недель в промытом и просушенном эксикаторе, на дно которого насыпан слой активированного угля.

7.3. Подготовка газовой линии к анализу

В схему газовой линии прибора подключают трехходовой кран, один конец которого соединён с линией газа-носителя, второй – с основным входом в корпус испарителя, третий выход соединяют с дополнительной съемной крышкой испарителя.

В дополнительной крышке испарителя устанавливают уплотняющее кольцо для герметизации сорбционной трубки во внутреннем объёме испарителя.

В первом положении крана газ-носитель поступает в испаритель через верх его корпуса и далее в хроматографическую колонку, во втором положении – через дополнительную крышку, сорбционную трубку и также в колонку.

В среднем положении крана поток газа-носителя прерывается и не поступает в испаритель и колонку.

7.4. Установка градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки на градуировочных растворах. Она выражает зависимость площади пика соответствующего вещества на хроматограмме (мВ · с при автоматическом обсчете с использованием программно-аппаратного комплекса) от концентрации (мг/$дм^3$) по 7 сериям растворов для градуировки.

Градуировочные растворы толуола, трихлорэтилена, стирола, изопропилбензола, о-хлортолуола готовят в мерных колбах вместимостью 100 $см^3$. Для этого в каждую колбу вносят исходный раствор в соответствии с табл. 3, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Таблица 3

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации толуола, трихлорэтилена, стирола, изопропилбензола и о-хлортолуола

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем исходного раствора (C = 0,1 мг/$см^3$), $см^3$	0,03	1,0	3,0	4,0	5,0	10,0	20,0
Концентрация вещества, мг/$дм^3$	0,03	1,0	3,0	4,0	5,0	10,0	20,0

Таблица 4

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации бензола, м-, п-, о-ксилолов, тетрахлорэтилена, хлорбензола, этилбензола и нафталина

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем исходного раствора (C = 0,01 мг/$см^3$), $см^3$	0,05	0,2	0,5	1,0	3,0	6,0	20,0
Концентрация вещества, мг/$дм^3$	0,005	0,02	0,05	0,1	0,3	0,6	2,0

Градуировочные растворы бензола, м-, п-, о-ксилолов, тетрахлорэтилена, хлорбензола, этилбензола и нафталина готовят в мерных колбах вместимостью 100 $см^3$. Для этого в каждую колбу вносят рабочий раствор в соответствии с табл. 4, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

По 10 $см^3$ каждого градуировочного раствора помещают в стеклянную емкость прибора для газовой экстракции, добавляют 1 г хлорида натрия, герметизируют емкость фторопластовой пробкой с двумя патрубками, взбалтывают содержимое до полного растворения соли. Затем подсоединяют к выходному (короткому) патрубку прибора для газовой экстракции узкий конец сорбционной трубки, а к входному (длинному) – магистраль газа-носителя и в течение 20 мин проводят газовую экстракцию, пропуская через раствор азот со скоростью 10 $см^3$/мин.

После концентрирования соединений на сорбенте вставляют сорбционную трубку (широким концом) в уплотняющее кольцо съемной крышки испарителя, соединенной с трехходовым краном; прерывают поток газа-носителя этим краном. Отвернув крышку на испарителе, быстро вводят в него трубку, закрывают испаритель дополнительной крышкой и одновременно включают секундомер. Через 15 с поворачивают кран-переключатель, и газ-носитель, проходя через крышку испарителя, выталкивает смесь из трубки в хроматографическую колонку. Анализируют сконцентрированные соединения в следующих условиях:

температура термостата капиллярной колонки программируется от 50 (7 мин изотерма) до 250 °С со скоростью 4 °С/мин;

расход газа-носителя (азота)		10 $см^3$/мин;
температура испарителя		250 °С;
температура детектора		10 °С;
чувствительность шкалы усилителя детектора		10^{-11}А;
время удерживания:	бензола	7 мин 31 с,
	трихлорэтилена	10 мин 46 с,
	толуола	12 мин 50 с,
	тетрахлорэтилена	14 мин 43 с,
	хлорбензола	16 мин 13 с,
	этилбензола	17 мин 02 с,
	м-, п-ксилолов	17 мин 48 с,
	стирола	17 мин 55 с,
	о-ксилола	18 мин 05 с,
	изопропилбензола	20 мин 07 с,
	о-хлортолуола	21 мин 04 с,
	нафталина	31 мин 31 с.

На полученных хроматограммах рассчитывают площади пиков компонентов, и по средним результатам из 5 серий строят градуировочные характеристики для каждого вещества.

7.5. 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

В стеклянную емкость прибора для газовой экстракции помещают 10 см^3 анализируемой воды, обрабатывают ее и анализируют согласно п. 7.4.

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 18,48 %.

10. Оформление результатов измерения

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

Протокол №

количественного химического анализа бензола, трихлорэтилена, толуола, тетрахлорэтилена, хлорбензола, этилбензола, м-, п-, о-ксилолов, стирола, изопропилбензола, о-хлортолуола и нафталина 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:

$$K'g = 0,84\ Kg$$

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