

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**

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 Аكوпова Н. Е., Кучурова Л. С.
Технические редакторы Ломанова Е. В.

Подписано в печать 26.03.04

Формат 60x88/16

Тираж 1000 экз.

Печ. л. 4,5
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 углеводов, 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 здраво-
охранения 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 здраво-
охранения 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/дм³.



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/см³. 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 $\pm 9,4\%$ ($\delta_{отн.}$) 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/дм³.

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 см³ 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. | ГОСТ 12263—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 ($c = 0,1 \text{ мг/см}^3$). 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 ($c = 0,005 \text{ мг/см}^3$). 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 $2,0 \text{ см}^3/\text{мин}$ при температуре $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 ($\text{мВ} \cdot \text{с}$ 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 см³) 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 ($C = 0,1 \text{ мг/см}^3$), 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 см³. 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 см³ 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/дм³).

Вычисляют среднее значение концентрации хлорпикрина:

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

Рассчитывают относительную разницу результатов двух параллельных измерений одной пробы:

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

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: $C_{cp.}, \text{ мг/дм}^3 \pm 9,4 \%$ или $C_{cp.} \pm 0,94 C_{cp.}, \text{ мг/дм}^3$ 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 веществ-

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' . Результаты анализа исходной рабочей пробы — $C_{исх.}$ и с добавкой — C' 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:

$$|C' - C_{исх.} - C| < Kg, \text{ где}$$

C — добавка вещества, мг/дм³;

Kg — норматив оперативного контроля погрешности, мг/дм³.

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

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

$\Delta C'$ и $\Delta C_{исх.}$ — характеристика погрешности для исходной пробы и пробы с добавкой, мг/дм³:

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

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

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).