

Утверждаю
Первый заместитель Председателя
Госкомсанэпиднадзора России,
заместитель Главного
государственного санитарного
врача Российской Федерации
С.В.СЕМЕНОВ
31 октября 1996 года

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ ЦЕНТРАЛИЗОВАННОГО ХОЗЯЙСТВЕННО - ПИТЬЕВОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ

СБОРНИК МЕТОДИЧЕСКИХ УКАЗАНИЙ
МУК 4.1.646-4.1.660-96

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО РЕАКЦИОННО - ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ВОДЕ

МУК 4.1.653-96

Дата введения - с момента утверждения

1. Подготовлены творческим коллективом специалистов в составе: Малышева А.Г. (руководитель), Зиновьева Н.П., Суворова Ю.Б., Растяйников Е.Г., Топорова И.Н., Евстигнеева М.А., при участии Кучеренко А.И. (Госкомсанэпиднадзор России).
2. Утверждены и введены в действие первым заместителем председателя Госкомсанэпиднадзора России - заместителем главного государственного санитарного врача Российской Федерации С.В. Семеновым 31 октября 1996 года.
3. Введены впервые.

Область применения

Методические указания по определению концентраций химических веществ в воде предназначены 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 ГОСТа 8.010-90 Методики выполнения измерений, ГОСТа 17.00.02-79 "Охрана природы. Метрологическое обеспечение контроля загрязненности атмосферы, поверхностных вод и почвы. Основные положения". В сборнике приведены методики по измерению концентраций 40 химических веществ.

Методики выполнены с использованием современных физико - химических методов исследования газовой хроматографии с различного вида детектированием, метрологически аттестованы и дают возможность контролировать содержание химических веществ на уровне и меньше их предельно допустимых концентраций 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 нового документа, - в действующих Санитарных правилах и нормах охраны поверхностных вод от загрязнения.

Методические указания одобрены и приняты на совместном заседании группы главного эксперта Комиссии по санитарно - гигиеническому нормированию "Лабораторно - инструментальное дело и метрологическое обеспечение" Госкомсанэпиднадзора России и бюро секции по физико - химическим методам исследования объектов окружающей среды Проблемной комиссии "Научные основы экологии человека и гигиены окружающей среды".

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного реакционно - хроматографического анализа воды централизованного хозяйственно - питьевого водоснабжения для определения в ней содержания формальдегида в диапазоне концентраций 0,02 - 10,0 мг/куб. м.

CH₂O мол. масса 30,03

Формальдегид - бесцветный газ с резким раздражающим запахом. Температура плавления - 92° С, температура кипения - 19° С. Хорошо растворим в воде, этаноле и эфире. Легко полимеризуется.

Формальдегид обладает общей токсичностью, раздражающе действует на слизистые оболочки верхних дыхательных путей, глаз и кожных покровов. Предельно допустимая концентрация в воде водных объектов хозяйственно - питьевого и культурно - бытового водоснабжения 0,05 мг/куб. дм, относится ко 2 классу опасности.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей +/- 22%, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерения концентрации формальдегида выполняют методом реакционной газовой хроматографии. Метод основан на реакции формальдегида с 2,4-динитрофенилгидразином в кислой среде с образованием 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида с последующим газохроматографическим анализом производного на хроматографе с пламенно - ионизационным детектором.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы 0,02 мкг.

Определению не мешают углеводороды, спирты, альдегиды, кислоты, фенолы и другие органические соединения.

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 пламенно - ионизационным детектором	
Барометр - aneroid М-67	ТУ 2504-1797-75
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104-80 Е
Линейка измерительная	ГОСТ 17435-72
Лупа измерительная	ГОСТ 8309-75
Меры массы	ГОСТ 7328-82Е
Микрошприц типа МШ-10М	ГОСТ 8043-75
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТ 1770-74Е, 20292-80, 25336-82
Секундомер СДС пр-1-2-000	ГОСТ 5072-79
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, пределы измерения 0 - 100° С, цена деления 1° С	ГОСТ 215-73Е

3.2. Вспомогательные устройства

Хроматографическая колонка из нержавеющей стали длиной 3 м и

внутренним диаметром 3 мм	
Баня водяная	ТУ 64-1-2850-76
Испаритель роторный вакуумный	МРТУ 25-11-67-77
Насос вакуумный водоструйный	ГОСТ 10696-75
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 в баллоне	ГОСТ 9293-74
Водород сжатый в баллоне	ГОСТ 3022-89
Воздух сжатый в баллоне	ГОСТ 11882-73
Стекловолокно обезжиренное	ГОСТ 10176-74

3.4. Реактивы

Ацетон, ч.д.а.	ГОСТ 2603-79
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-77
Гексан, х.ч.	ТУ 6-09-4521-77
2,4-динитрофенилгидразин, ч.	ТУ 6-09-2394-77
Йод, ч.д.а.	ГОСТ 4159-79
Кислота хлористоводородная, х.ч., пл. 1,19 г/куб. см	ГОСТ 3118-77
Крахмал растворимый (амилодекстрин), ч.д.а.	ГОСТ 10163-76
Натрия гидроксид, х.ч.	ГОСТ 4328-77
Натрия тиосульфат, ч.д.а.	ТУ 6-09-2540-72
Силикон SE-30, 5% на хроматонеN-AW-DMCS зернением 0,1 - 0,125 мм (фирма "Chemarol", Чехия)	
Толуол, ч.д.а.	ГОСТ 5789-78
Формалин, 40% раствор формальдегида в воде	ГОСТ 1625-15

4. Требования безопасности

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

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

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже инженера - химика, с опытом работы на газовом хроматографе.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

6.1. Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях согласно ГОСТу 15150-69 при температуре воздуха (20 +/- 10)° С, атмосферном давлении 630 - 800 мм рт. ст. и влажности воздуха не более 80%.

6.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: приготовление растворов, подготовка хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, отбор и подготовка проб.

7.1. Приготовление растворов

10% раствор хлористоводородной кислоты. 24,1 куб. см кислоты (пл. 1,19 г/куб. см) помещают в мерную колбу вместимостью 100 куб. см, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора - 2 недели.

2 М раствор хлористоводородной кислоты. 73 куб. см кислоты (пл. 1,19 г/куб. см) помещают в мерную колбу вместимостью 1000 куб. см, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора - 2 недели.

20% раствор гидроксида натрия. 20 г реактива вносят в мерную колбу вместимостью 100 куб. см, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора - 30 дней.

0,1 М раствор йода готовят из фиксанала по приложенной инструкции.

0,1 М раствор тиосульфата натрия готовят из фиксанала.

0,5% крахмала. 0,5 г крахмала помещают в мерную колбу вместимостью 100 куб. см, доводят водой до метки и тщательно перемешивают. Готовят в день анализа.

Исходный 1% раствор формальдегида для градуировки готовят из формалина. 26 куб. см формалина помещают в мерную колбу вместимостью 1000 куб. см, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Точное содержание формальдегида в градуировочном растворе определяют йодометрическим методом. К 1,0 куб. см 1% водного раствора формальдегида, добавляют 10 куб. см дистиллированной воды, 10 куб. см 0,1 М раствора йода и по каплям 20% раствор гидроксида натрия до получения устойчивой светло-желтой окраски. Колбу закрывают пробкой и оставляют на 10 мин., после чего подкисляют 5 куб. см 10% раствора хлористоводородной кислоты и через 10 мин., добавив несколько капель 0,5% раствора крахмала, титруют смесью 0,1 М раствором тиосульфата натрия (рабочая проба).

Концентрацию формальдегида в исходном растворе рассчитывают по формуле:

$C = (a - v) \times K$, где

a - объем (куб. см) 0,1 М раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование контрольного опыта;

v - объем (куб. см) 0,1 М раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование пробы;

K - коэффициент, равный 1,5 мг/куб. см.

Срок хранения раствора формальдегида 14 дней в склянке из темного стекла.

Рабочий раствор N 1 формальдегида (с = 10 мг/куб. дм) в дистиллированной воде готовят из исходного раствора. Срок хранения не более 7 дней.

Рабочий раствор N 2 формальдегида (с = 0,1 мг/куб. дм). 1,0 куб. см рабочего раствора N 1 формальдегида (с = 10 мг/куб. дм) помещают в мерную колбу вместимостью 100 куб. см, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор готовят в день анализа.

0,02% раствор 2,4-динитрофенилгидразина в 2 М хлористоводородной кислоте. 50 мг реактива вносят в мерную колбу вместимостью 250 куб. см, доводят до метки 2 М кислотой и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора - 30 дней.

7.2. Подготовка хроматографической колонки

Перед заполнение насадкой хроматографическую колонку промывают дистиллированной водой, ацетоном, гексаном и высушивают в токе инертного газа. Заполнение хроматографической колонки насадкой проводят с помощью вакуумного водоструйного насоса. Концы колонки закрывают стекловолокном и, не подключая к детектору, кондиционируют в токе газа - носителя (азота) с расходом 40 куб. см/мин. при температуре 200° С в течение 12 часов. После охлаждения колонку подключают к детектору, записывают нулевую линию в рабочем режиме. При отсутствии дрейфа нулевой линии колонка готова к работе.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки на градуировочных растворах формальдегида. Она выражает зависимость высоты пика 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида на хроматограмме (мм) от массы формальдегида (мкг) и строится по 5 сериям раствора для градуировки.

Каждую серию, состоящую из 6 растворов, готовят в пенициллиновых флаконах на 10 куб. см. Для этого в каждый флакон помещают 1 куб. см градуировочного раствора в соответствии с табл. 1, добавляют в каждый по 1 куб. см 0,02% раствора 2,4-динитрофенилгидразина в 2 М хлороводородной кислоте и 1 куб. см толуола. Полученную смесь периодически встряхивают в течение 30 мин.

Таблица 1

**РАСТВОРЫ
ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ ГРАДУИРОВОЧНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА**

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем рабочего раствора формальдегида N 1 (с = 10 мг/куб. дм), куб. см	0	0	0	0	0,1	0,1
Объем рабочего раствора формальдегида N 2 (с = 0,1 мг/куб. дм), куб. см	0	0,2	0,5	1,0	0	0
Содержание формальдегида, мкг	0	0,02	0,05	0,1	1,0	10,0

Растворы доводят дистиллированной водой до объема 1,0 куб. см (кроме раствора N 6), затем переливают в конусообразную пробирку емкостью 10 куб. см и после расслоения жидкости отбирают пипеткой нижний водный слой и отбрасывают. Верхний толуольный слой, содержащий 2,4-динитрофенилгидразон формальдегида, упаривают досуха на роторном испарителе (в токе азота) на водяной бане 35 - 40° С. К желто - красному осадку добавляют микрошприцем 50 куб. мм толуола и перемешивают раствор до полного растворения осадка. 2 куб. мм полученного раствора вводят в испаритель хроматографа на анализ при следующих условиях:

Температура термостата колонок	200° С
Температура испарителя	250° С
Температура детектора	250° С
Расход газа - носителя (азота)	25 куб. см/мин.
Расход водорода	25 куб. см/мин.
Расход воздуха	250 куб. см/мин.
Шкала по току усилителя	5 x 10 ⁻¹⁰ А
Скорость движения диаграммной ленты	200 мм/час
Время удерживания 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида	2 мин. 5 сек.
Время удержания толуола	35 сек.

На полученной хроматограмме измеряют высоты пика гидразонов и по средним результатам из 5 серий строят градуировочную характеристику.

7.4. Отбор проб

Отбор проб воды проводят в соответствии с ГОСТом 2874-82, 4979-49, 17.1.5.04-81 в бутылки из темного стекла. Срок хранения проб - 24 ч.

8. Выполнение измерений

1,0 куб. см анализируемой воды помещают в пенициллиновый флакон вместимостью 10 куб. см, далее подготавливают и анализируют пробу аналогично растворам для градуировки (п. 7.3).

9. Вычисление результатов измерений

Концентрацию формальдегида в воде (мг/куб. дм) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{m}{V}, \text{ где}$$

m - масса формальдегида в пробе, найденная по градуировочной характеристике, мкг;

V - объем пробы воды, взятый для анализа, куб. см.

Методические указания разработаны А.Г. Малышевой (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина РАМН), А.А. Беззубовым, Ю.С. Друговым (Аналитический центр Геологического института РАН).