

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 ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ

МУК 4.1.646-96

*Дата введения - с момента утверждения*

1. Подготовлены творческим коллективом специалистов в составе: Малышева А.Г. (руководитель), Зиновьева Н.П., Суворова Ю.Б., Растяжников 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 газохроматографического количественного химического анализа воды централизованного хозяйственно - питьевого водоснабжения для определения в ней содержания галогенсодержащих веществ в диапазоне концентраций 0,001 - 75 мг/куб. дм.

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

Таблица 1

### ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

Наименование вещества	Формула	Мол. масса	Ткип., °С	Плотность, г/куб. см	Растворимость, г/куб. дм <*>		
					вода	этанол	эфир
1	2	3	4	5	6	7	8
Хлороформ	CHCl <sub>3</sub>	119,37	61,26	1,498	8,2	-	-
Дихлорбромметан	CHCl <sub>2</sub> Br	163,83				-	-
Дибромхлорметан	CHClBr <sub>2</sub>	208,28				-	-
Бромоформ	CNBr <sub>3</sub>	252,75	150,50	2,891	20,3	-	-
Четыреххлористый углерод	CCl <sub>4</sub>	153,81	76,80	1,632	0,8	-	-
Тетрахлорэтилен	CCl <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub>	165,82	возг.	2,983	т.р.	-	-
Трихлорэтилен	CHClCCl <sub>2</sub>	131,38	88 - 90	1,440	1,1	-	-
1,2-Дихлорэтан	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl	98,95	83,7	1,258	0,92	р	-
Дихлорметан	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84,93	40,10	1,336	20,2	-	-
1,1-Дихлорэтилен	CH <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub>	96,94	31,70	1,250	н.р.	-	-

<\*> Н.р. - нерастворимо; т.р. - трудно растворимо; р - растворимо; - - смешивается в любых соотношениях.

Таблица 2

### ГИГИЕНИЧЕСКИЕ НОРМАТИВЫ АНАЛИЗИРУЕМЫХ ВЕЩЕСТВ

Наименование вещества	ПДК, мг/л	Класс опасности
Хлороформ	0,20	2
Дихлорбромметан	0,06	3
Дибромхлорметан	0,1	
Бромоформ	0,1	2
Четыреххлористый углерод	0,002	2
Тетрахлорэтилен	0,04	2
Трихлорэтилен	0,07	2
1,2-Дихлорэтан	0,03	2
Дихлорметан	7,50	3
1,1-Дихлорэтилен	0,03	1

#### 1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей +/- 21,2% при доверительной вероятности 0,95.

## 2. Метод измерений

Измерения концентрации галогенсодержащих веществ выполняют методом газовой хроматографии с использованием электронно - захватного детектора.

Концентрирование соединений из воды осуществляют газовой экстракцией при нагревании в замкнутом объеме.

Нижний предел измерения 0,0001 мкг.

Определению не мешают углеводороды, спирты, кетоны, фенолы.

## 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 типа Цвет-530 или 3700 с электронно - захватным детектором	
Весы аналитические лабораторные типа ВЛА-200	ГОСТ 24104-80Е
Линейка измерительная	ГОСТ 17435-72
Лупа измерительная	ГОСТ 8309-75
Меры массы	ГОСТ 7328-82Е
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТ 1770-74Е, 20299-74Е
Секундомер СДС пр.1-2-000	ГОСТ 5072-79
Термостат водяной	
Флаконы стеклянные вместимостью 10 куб. см с резиновыми пробками и металлическими держателями, ФО-1-10-АБ-1	ТУ 64-2-10-87

### 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 мк)	
Дистиллятор	ТУ 61-1-721-79
Редуктор кислородный	ТУ 26-05-235-70
Электроплитка	ГОСТ 14919-83

### 3.3. Материалы

Азот сжатый, о.с.ч.	ГОСТ 9293-74
Хлопчатобумажные перчатки	

### 3.4. Реактивы

Вода артезианская (кипяченая)	
1,2-Дихлорэтан, х.ч.	ТУ 6-09-2667-78
Дихлорметан, х.ч.	ТУ 6-09-2901-77
1,1-Дихлорэтилен, ч.	ТУ 6-09-2901-78
Углерод четыреххлористый, х.ч.	ГОСТ 20228-74

Хлороформ, дихлорбромметан, бромоформ, тетрахлорэтилен, трихлорэтилен реагенты для хроматографии фирмы Alltech Associates (США) или ГСО на соответствующие галогенорганические соединения.

## 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.

4.3. При отборе проб разогретым шприцем надевают на руки хлопчатобумажные перчатки.

## 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 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 проб.

### 7.1. Приготовление растворов

Исходный раствор галогенсодержащих соединений для градуировки ( $c = 0,1$  мг/куб. см). 25 мг каждого соединения вносят в колбу вместимостью 250 куб. см, доводят до метки ацетоном и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора - 1 месяц.

Рабочий раствор галогенсодержащих соединений для градуировки ( $c = 0,001$  мг/куб. см). 1,0 куб. см исходного раствора вносят в колбу вместимостью 100 куб. см, доводят до метки ацетоном и перемешивают. Срок хранения - 1 месяц.

### 7.2. Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую капиллярную колонку, не подключая к детектору, кондиционируют в токе газа - носителя (азот) с расходом 2,0 куб. см/мин. при температуре 250° С в течение 18 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. Она выражает зависимость площади пика соответствующего вещества на хроматограмме (кв. мм) от концентрации (мг/куб. см) и строится по 5 сериям растворов для градуировки.

Градуировочные растворы четыреххлористого углерода, тетрахлорэтилена, 1,2-дихлорэтана, 1,1-дихлорэтилена готовят в мерных колбах вместимостью 100 куб. см. Для этого в каждую колбу вносят рабочий раствор в соответствии с табл. 3 и доводят объем до метки охлажденной до 20° С кипяченой артезианской водой и перемешивают.

Градуировочные растворы хлороформа, дихлорбромметана, дибромхлорэтана, бромформа, трихлорэтилена, дихлорметана готовят в мерных колбах вместимостью 1000 куб. см. Для этого в каждую колбу вносят исходный раствор для градуировки в соответствии с табл. 4, доводят объем до метки охлажденной до 20° С кипяченой артезианской водой и перемешивают.

Таблица 3

**РАСТВОРЫ**  
**ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ ГРАДУИРОВОЧНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ**  
**ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА,**  
**ТЕТРАХЛОРЭТИЛЕНА, 1,2-ДИХЛОРЭТАНА, 1,1-ДИХЛОРЭТИЛЕНА**

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем рабочего р-ра (с = 0,001 мг/куб. см), куб. см	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0
Концентрация вещества, мг/куб. дм	0,001	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2

Таблица 4

**РАСТВОРЫ**  
**ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ ГРАДУИРОВОЧНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИ**  
**ОПРЕДЕЛЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИЙ ХЛОРОФОРМА, ДИХЛОРБРОММЕТАНА,**  
**ДИБРОМХЛОРМЕТАНА, БРОМОФОРМА, ТРИХЛОРЭТИЛЕНА,**  
**ДИХЛОРМЕТАНА В ВОДЕ**

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем исходного р-ра (с = 0,001 мг/куб. см), куб. см	0,5	1,0	4,0	10,0	30,0	70,0	100,0
Концентрация вещества, мг/куб. дм	0,05	0,1	0,4	1,0	3,0	7,0	10,0

По 5,0 куб. см каждого градуировочного раствора помещают в стеклянный флакон, закрывают резиновой пробкой, прижимают ее металлическим держателем, опускают нижнюю половину флакона в термостат и выдерживают его при температуре 80° С в течение 60 мин. Нагретым до 80° С шприцем отбирают пробу воздуха объемом 2,0 куб. см над раствором, вводят в испаритель хроматографа и анализируют при следующих условиях:

Температура термостата колонки программируется от 50° С (7 мин. в изотермическом режиме) до 150° С со скоростью 5 град./мин.

Температура испарителя	250° С
Температура детектора	250° С
Расход азота через колонку	2,0 куб. см/мин.
Расход азота, сбрасываемого в испарителе	5,0 куб. см/мин.
Расход азота, поддуваемого в детектор	40 куб. см/мин.
Чувствительность шкалы усилителя ЭЗД	256 x 10 <sup>-11</sup> А
Скорость движения диаграммной ленты	240 мм/час
Время удерживания 1,1-дихлорэтилена	4 мин. 24 сек.
дихлорметана	5 мин. 28 сек.
хлороформа	7 мин. 54 сек.
четырёххлористого углерода	10 мин. 36 сек.
1,2-дихлорэтана	11 мин. 53 сек.
трихлорэтилена	12 мин. 53 сек.
дихлорбромметан	13 мин. 19 сек.
тетрахлорэтилена	17 мин. 40 сек.
дибромхлорметан	18 мин. 42 сек.
бромформ	22 мин. 48 сек.

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

#### 7.4. Отбор проб

Пробы воды отбирают согласно ГОСТу 4979-49, 2874-82 и 17.1.5.04-81. Анализируют в день отбора.

#### 8. Выполнение измерений

5,0 куб. см пробы помещают в стеклянный флакон, закрывают резиновой пробкой, прижимают металлическим держателем, термостатируют и анализируют согласно п. 7.3.

На хроматограмме рассчитывают площади пиков.

#### 9. Вычисление результатов измерений

Концентрацию анализируемого вещества (мг/куб. дм) определяют по градуировочной характеристике.

Методические указания разработаны А.Г. Малышевой (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды, г. Москва) и Е.Е. Сотниковым (Всероссийский центр медицины катастроф "Защита", Минздравмедпрома России, г. Москва).