

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 ХРОМАТО - МАСС - СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ
ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ

МУК 4.1.649-96

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 количественный хромато - масс - спектрометрический анализ воды водных объектов хозяйственно - питьевого и культурно - бытового водоснабжения для определения в ней содержания летучих органических соединений в диапазоне концентраций 0,001 - 0,2 мг/куб. дм.

Физико - химические свойства веществ и их гигиенические нормативы представлены в табл. 1.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей +/- 25%, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерение концентраций летучих органических соединений основано на извлечении их из воды газовой экстракцией, концентрации на твердом полимерном адсорбенте, последующей термической десорбции, криогенном фокусировании в капилляре, газохроматографическом разделении на стеклянной капиллярной колонке и идентификации по масс - спектрам.

Нижний предел измерения ароматических углеводородов в объеме пробы 0,05 мкг, галогеносодержащих соединений 0,07 мкг, четыреххлористого углерода 0,1 мкг, кислородосодержащих соединений 0,1 мкг.

Определению не мешают присутствие диоксида углерода, этанола, пентана, гексана, 2- и 3-метилоктанов, нонана.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы.

3.1. Средства измерений

Хромато - масс - спектрометр с магнитным или квадрупольным масс - анализатором

Компьютерная система, обеспечивающая сбор и хранение всех масс - спектров в процесс проведения хромато - масс - спектрометрического анализа

Весы аналитические ВЛА-200

ГОСТ 24104-80E

Линейка измерительная

ГОСТ 17435-72

Лупа измерительная

ГОСТ 8309-75

Меры массы

ГОСТ 7328-82E

Микрошприц МШ-10М

ГОСТ 8043-75

Посуда стеклянная лабораторная

ГОСТ 1770-74E, 20292-80, 25336-82

Ротаметр

Секундомер СДС пр. 1-2-000

ГОСТ 5072-79

Шприц стеклянный вместимостью 100 куб. см

ГОСТ

3.2. Вспомогательные устройства

Гайки накидные с прокладками из витона (диаметр отверстия 6,3 мм)

Колонка стеклянная капиллярная хроматографическая длиной 50 м, внутренним диаметром 0,36 мм, покрытая неподвижной фазой SE-30 с толщиной пленки 0,25 мкм

Капилляр стеклянный U-образный длиной 140 мм и диаметром 0,7 мм

Капилляр стеклянный толстостенный длиной 200 мм, наружным диаметром 6,3 мм и внутренним диаметром 0,5 мм

Прибор стеклянный с пористой пластинкой для газовой экстракции длиной 550 мм и диаметром 20 мм

Сосуд Дьюара стеклянный высотой 80 мм и внутренним диаметром 25 мм

Трубки сорбционные из молибденового стекла длиной 200 мм и диаметром 5 и 6 мм

Эксикатор

Электроды трубчатая длиной 160 мм и диаметром 13 мм

3.3. Материалы

Азот жидкий

Гелий газообразный марки А в баллоне ТУ 51-940-80

Заглушки из фторопласта для сорбционных трубок

Мешочки для активированного угля марлевые

Стекловата силанизированная

3.4. Реактивы

Активированный уголь любой марки

Ацетон, ч.д.а.

Бензол, х.ч.

Дихлорметан, х.ч.

1,2-дихлорэтан, х.ч.

1,2-дихлорэтилен, х.ч.

Вода артезианская (дополнительно очищенная кипячением)

м,п-Ксилолы, х.ч.

о-Ксилол, х.ч.

Силикагель КСК, крупнозернистый

Стирол, х.ч.

ГОСТ 2768-84

ГОСТ 5955-75

ТУ 6-09-2662-77

ТУ 6-09-2901-78

ТУ 6-09-2667-78

ТУ 6-09-4556-77

ТУ 6-09-9156-76

ТУ 6-09-3999-78

Таблица 1

ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ГИГИЕНИЧЕСКИЕ НОРМАТИВЫ СОЕДИНЕНИЙ

Наименование вещества	Формула	Молек. масса	Ткип., °С	Плотность, г/куб. см	Растворимость, г/л			ПДК мг/л	Класс опасности	Масс - спектры							
					вода	этанол	эфир										
Ацетон	C ₃ H ₆ O	58,08	56,2	0,791	-	-	-	2,2	4	43 100	58 33	42 7	27 6	39 4	29 4	26 4	44 4
Бензол	C ₆ H ₆	78,0	80,0	0,879	0,82	-	-	0,01	2	78 100	52 19	51 18	77 15	50 15	39 13	79 7	76 6
Толуол	C ₇ H ₈	92,0	110,0	0,867	0,57	-	-	0,5	3	91 100	92 75	39 15	65 12	63 8	51 8	90 6	93 5
Этилбензол	C ₈ H ₁₀	106,1	136,2	0,867	0,14	-	-	0,01	3	91 100	106 33	51 11	92 8	77 8	65 8	39 8	78 7
м-, п-Ксилолы	C ₈ H ₁₀	106,1	138,3	0,861	н.р.					91 100	106 63	105 28	77 14	51 14	39 14	92 8	27 8
о-Ксилол		106,1	144,4	0,880	н.р.	л.р.	л.р.	0,05	3	91 100	106 63	105 28	77 14	51 14	39 14	92 8	27 8
Стирол	C ₈ H ₈	104,15	145,2	0,906	т.р.	-	-	0,1	3	104 100	103 40	78 30	51 26	77 18	105 9	52 9	50 8
Дихлорметан	CH ₂ Cl ₂	84,93	40,1	1,336	20,2	-	-	7,5	4	49 100	84 58	86 37	51 30	47 17	35 12	48 9	88 6
1,2-Дихлорэтилен	C ₂ H ₂ Cl ₂	96,94	60,8	1,291	н.р.	-	-	0,03	4	61 100	96 62	98 40	96 36	63 32	60 27	25 17	35 12
1,2Дихлорэтан	C ₂ H ₄ Cl ₂	98,95	83,7	1,258	9,2	р	-	0,03	3	62 100	27 93	49 37	64 32	26 32	63 19	51 12	61 12
Хлороформ	CHCl ₃	119,37	61,27	1,498	10,0	-	-	0,2	4	83 100	85 64	47 31	35 15	87 10	49 10	37 5	118 2
Углерод четыреххлористый	CCl ₄	153,81	76,8	1,632	0,8	-	-	0,002	2	117 100	119 97	121 31	47 29	82 24	35 24	84 16	
Бромдихлорметан	CHBr ₂ Cl ₂	163,83				-	-	0,06		83 100	85 66	129 17	47 16	127 13	87 11	48 11	79 7
Дибромхлорметан	CHBr ₂ Cl	208,28				-	-	0,1		129 100	127 78	131 25	208 14	210 10	48 3	47 9	91 8
Трихлорэтилен	C ₂ HCl ₃	131,38	88 - -90	1,440	1,0	-	-	0,07	3	95 100	130 90	132 85	60 65	97 64	35 40	134 27	47 26
Тетрахлорэтилен	C ₂ Cl ₄		возг.	2,983	н.р.	т.р.	т.р.	0,04	3	166 100	164 79	129 69	131 66	168 48	47 42	94 40	35 35
Бромформ	CHBr ₃		150,5	2,891	3,19	-	-	0,1	3	173 100	171 52	175 50	91 17	93 16	81 13	79 11	92 10

Тенакс GC, зернением 0,2 - 0,25 мм фирмы "Alltech Associates", США	
Толуол, х.ч.	ГОСТ 5789-78
Углерод четыреххлористый, х.ч.	ГОСТ 20228-74
Хлороформ, бромдихлорметан, дибромхлорметан, трихлорэтилен, тетрахлорэтилен, бромформ - реагенты для хроматографии фирмы "Alltech Associates", (США)	
Эталон для хроматографии	ТУ 6-09-1710-77
Этилбензол, х.ч.	ГОСТ 9385-77

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 хромато - масс - спектрометра соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019-79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

5. Требования к квалификации оператора

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

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 хромато - масс - спектрометре проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: приготовление сорбционных трубок, приготовление растворов, подготовка хроматографической системы, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Приготовление сорбционных трубок

Сорбционную трубку заполняют полимерным сорбентом тенакс, закрывают концы тампонами из стекловаты, помещают в нагретую до 300° С трубчатую электропечь и выдерживают в токе гелия при скорости 15 куб. см/мин. в течение 24 часов. По окончании кондиционирования трубки с заглушенными концами помещают для хранения в промытый и тщательно просушенный эксикатор, на дно которого насыпан слой сухого силикагеля КСК, а по бокам расположены марлевые мешочки с активированным углем.

7.2. Приготовление растворов

Исходный раствор ацетона в воде (с = 1 мг/куб. см). 50 мг ацетона вносят в мерную колбу вместимостью 50 куб. см, доводят артезианской водой до метки и перемешивают. Срок хранения - 1 месяц при 4° С.

Рабочий раствор ацетона в воде (с = 4 мг/куб. см). 1 куб. см исходного раствора вносят в мерную колбу вместимостью 250 куб. см, доводят артезианской водой до метки и перемешивают. Срок хранения - 1 месяц при 4° С.

Исходный раствор бензола, толуола, этилбензола, о-, м-, п-ксилолов и стирола (с = 1 мг/куб. см). 50 мг каждого из ароматических соединений вносят в мерную колбу вместимостью 50 куб. см, доводят этиловым спиртом до метки и перемешивают. Срок хранения - 1 месяц при 4° С.

Рабочий раствор бензола, толуола, этилбензола, о-, м-, п-ксилолов и стирола (с = 4 мг/куб. см). 1 куб. см исходного раствора вносят в мерную колбу вместимостью 250 куб. см, доводят артезианской водой до метки и перемешивают. Срок хранения - 1 месяц при 4° С.

Исходный раствор галогенсодержащих веществ ($c = 1$ мг/куб. см). 50 мг каждого из соединений вносят в мерную колбу вместимостью 50 куб. см, доводят этиловым спиртом до метки и перемешивают. Срок хранения - 1 месяц при $+4^{\circ}\text{C}$.

Рабочий раствор галогенсодержащих веществ ($c = 4$ мг/куб. дм). 1 куб. см исходного раствора вносят в мерную колбу вместимостью 250 куб. см, доводят артезианской водой до метки и перемешивают. Срок хранения - 1 месяц при 4°C .

7.3. Подготовка хроматографической системы

На крышке термостата газового хроматографа устанавливают штатив с вертикально закрепленной на нем трубчатой электропечью, внутри которой помещают толстостенный стеклянный капилляр, к которому подводят газ - носитель гелий. Выход капилляра с помощью накладных гаек с прокладками из витона соединяют с U-образным стеклянным капилляром, который, в свою очередь, подсоединяют непосредственно к стеклянной капиллярной хроматографической колонке. После того, как газовая линия хроматографической системы проверена на отсутствие утечек гелия, закрывают дверцу термостата хроматографа и проводят кондиционирование хроматографической колонки в токе гелия, поднимая температуру термостата со скоростью 6 град./мин. до 250°C . Колонку выдерживают при этой температуре в течение суток. После охлаждения термостата хроматографа до комнатной температуры выход колонки подсоединяют к молекулярному сепаратору масс - спектрометра и записывают нулевую линию. При отсутствии заметных флуктуаций система готова к работе.

7.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают на градуировочных растворах летучих органических соединений в воде. Она выражает зависимость площади пика (безразмерные компьютерные единицы) от концентраций (мг/куб. дм) каждого соединения и строится по 4 сериям градуировочных растворов. Для этого в мерную колбу вместимостью 1000 куб. см в соответствии с табл. 2 помещают исходные растворы каждого из соединений, доводят артезианской водой до метки и перемешивают.

Таблица 2

ГРАДУИРОВОЧНЫЕ РАСТВОРЫ ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ ГРАДУИРОВОЧНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем рабочего р-ра ($c = 4$ мг/куб. дм), куб. см	0,25	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20	50
Концентрация вещества, мкг/куб. дм	1,0	2,0	4,0	8,0	20	40	80	200

Учитывая нелинейность детектора полного ионного потока в диапазоне концентраций 0,001 - 0,2 мг/куб. дм, градуировочный график разбивают на 2 поддиапазона: а) 0,001 - 0,02 мг/куб. дм и б) 0,02 - 0,2 мг/куб. дм.

При построении градуировочного графика (а) в стеклянный прибор с пористой пластинкой с помощью стеклянного шприца вносят 100 куб. см градуировочного раствора, подсоединяют в выходному патрубку прибора сорбционную трубку с тенаксом, к выходному газ - носитель гелий и при температуре 20°C в течение 10 минут проводят газовую экстракцию, пропуская гелий со скоростью 200 куб. см/мин. При построении градуировочного графика (б) газовую экстракцию проводят из объема 20 куб. см.

Градуировку детектора полного ионного тока хромато - масс - спектрометра проводят при следующих условиях:

Температура хроматографической колонки в течение 5 минут комнатная, а затем программируемая до 240°C со скоростью 6 град./мин.

Температура термодесорбции $280 - 300^{\circ}\text{C}$

Расход газа - носителя 1,6 куб. см/мин.

Шкала усилителя детектора полного ионного тока 2 В
Ионизирующее напряжение в момент записи хроматограммы 20 эВ
Ионизирующее напряжение в момент записи масс - спектра 70 эВ
Ток эмиссии 50 мкА
Ускоряющее напряжение 3500 В
Температура ионного источника 270° С
Температура сепаратора 200° С
Диапазон сканируемых масс 25 - 236 а.е.м. (ат. ед. массы)
Скорость сканирования магнитного поля магнита 250 масс/сек.

Находящийся внутри термостата и соединенный с хроматографической колонкой U-образный стеклянный капилляр погружают в сосуд Дьюара с жидким азотом. Затем, ослабив обжимные гайки, из холодной электропечи извлекают постоянно находящийся в ней толстостенный стеклянный капилляр и вместо него в направлении, обратном движению газа при ведении газовой экстракции, герметично закрепляют сорбционную трубку. В пространство между наружной стенкой сорбционной трубки и внутренней стенкой электропечи помещают термопару от испарителя хроматографа для контроля за температурой термодесорбции. Через 2 - 3 минуты после вытеснения воздуха из сорбционной трубки включают электропечь, которая постепенно (за 8 - 10 мин.) нагревается от комнатной температуры до 300° С. Эту температуру выдерживают еще 1 - 2 минуты, после чего нагрев отключают. В течение этого времени газ - носитель полностью освобождает трубку от сконцентрированного в ней вещества и переносит его в U-образный охлажденный капилляр. По завершении термодесорбции и криогенного фокусирования жидкий азот убирают и U-образный капилляр на 15 секунд погружают в стаканчик с налитой в него кипящей водой, в результате чего вещества переносятся в капиллярную хроматографическую колонку. После появления на хроматограмме всех хроматографических пиков нагрев термостата хроматографа отключают, охлаждают хроматографическую колонку до комнатной температуры и извлекают охлажденную сорбционную трубку из электропечи, вставляя вместо нее толстостенный стеклянный капилляр.

На полученных хроматограммах рассчитывают площади пиков соединений и по средним результатам из 4 серий строят градуировочную характеристику для каждого из компонентов. Градуировку проверяют 1 раз в полгода либо сразу после юстировки или ремонта хромато - масс - спектрометра.

7.5. Отбор проб

Пробы воды объемом 150 - 180 куб. см отбирают согласно ГОСТу 4979-49, 2874-87-4, 17.1.5.04-81 в тщательно промытые и просушенные стеклянные емкости темного стекла с навинчивающимися пробками, не оставляя воздушного пространства под пробкой. Отобранные пробы воды хранят при + 4° С, срок хранения - 5 дней.

8. Выполнение измерений

Стеклянные емкости с отобранными пробами воды извлекают из холодильника и выдерживают 2 - 3 часа при комнатной температуре. Затем с ними проводят все операции, описанные в п. 7.4. Одновременно с нагреванием стеклянного U-образного капилляра и переносом компонентов пробы в хроматографическую колонку включают компьютерную программу автоматического сканирования магнитного поля масс - спектра и сбора масс - спектрометрической информации. По окончании хроматографического анализа из массива масс - спектров формируют хроматограмму полного ионного тока, по которой проводят идентификацию обнаруженных соединений. Идентификация состоит в сравнении записанных масс - спектров со стандартными (см. табл. 1).

9. Вычисление результатов измерений

Концентрацию каждого идентифицированного вещества (мг/куб. дм) определяют по его градуировочной характеристике после компьютерного интегрирования хроматограммы полного ионного тока.

Методические указания разработаны А.Г. Малышевой и Е.Г. Растянниковым (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина РАМН, г. Москва).