

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 АЦЕТОНА, МЕТАНОЛА, БЕНЗОЛА, ТОЛУОЛА ЭТИЛБЕНЗОЛА, ПЕНТАНА, О-, М-, П-КСИЛОЛА, ГЕКСАНА, ОКТАНА И ДЕКАНА В ВОДЕ

МУК 4.1.650-96

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 газохроматографического количественного химического анализа воды централизованного хозяйственно - питьевого водоснабжения для определения в ней содержания определяемых веществ в диапазоне концентраций 0,005 - 20 мг/куб. дм.

Физико - химические свойства ацетона, метанола, бензола, толуола, этилбензола, о-, м-, п-ксилола, пентана, гексана, октана и декана 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/л		
					вода	этанол	эфир
1	2	3	4	5	6	7	8
Ацетон	C_3H_6O	58,08	56,24	0,791	-	-	-
Метанол	CH_3OH	32,04	64,06	0,793	-	-	-
Бензол	C_6H_6	76,00	80,01	0,879	0,72	-	-
Толуол	C_7H_8	92,00	110,00	0,867	0,57	-	-
Этилбензол	$C_6H_5C_2H_5$	106,17	136,15	0,867	0,14	-	-
о-Ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	106,17	144,41	0,881	н.р.	л.р.	л.р.
м-, п-Ксилолы	$(CH_3)_2C_6H_4$	106,17	139,10 138,35	0,864 0,861	н.р.	л.р.	л.р.
Пентан	C_5H_{12}	72,15	36,07	0,626	0,036	-	-
Гексан	C_6H_{14}	86,18	68,70	0,659	0,014	50	р
Октан	C_8H_{18}	114,00	124,00	0,703	0,0015	р	р
Декан	$C_{10}H_{22}$	144,00	174,00	0,730	н.р.	-	-

Примечание. Н.р. - нерастворимо; р - растворимо; л.р. - хорошо растворимо; - - смешивается с водой в любых соотношениях.

Таблица 2

ГИГИЕНИЧЕСКИЕ НОРМАТИВЫ АНАЛИЗИРУЕМЫХ ВЕЩЕСТВ

Наименование вещества	ПДК, мг/л	Класс опасности
Ацетон	3,00	3
Метанол	2,20	3
Бензол	0,01	2
Толуол	0,5	4
Этилбензол	0,01	4
о-Ксилол	0,05	3
м-, п-Ксилолы	0,05	3
Пентан	-	-
Гексан	-	-
Октан	-	-
Декан	-	-

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей +/- 13%, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерения концентрации анализируемых соединений выполняют методом газовой хроматографии с пламенно - ионизированным детектированием.

Метод основан на извлечении соединений из воды газовой экстракцией при нагревании в замкнутом объеме и последующем анализе равновесной паровой фазы на приборе.

Нижний предел измерения 0,025 мкг.

Определению не мешают галоген-, азот- и серосодержащие 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 типа Цвет-530 или 3700 с пламенно - ионизационным 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
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-Б-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 (толщиной пленки 5 мк)	
Дистиллятор	ТУ 61-1-721-79
Редуктор водородный	ТУ 26-05-463-76
Редуктор кислородный	ТУ 26-05-235-70
Электроплитка	ГОСТ 14919-83

3.3. Материалы

Азот сжатый	ГОСТ 9293-4
Водород сжатый	ГОСТ 3022-77
Воздух сжатый	ГОСТ 17433-80
Перчатки хлопчатобумажные	

3.4. Реактивы

Ацетон, ч.д.а.	ГОСТ 2768-84
Бензол, х.ч.	ГОСТ 5955-75
Вода артезианская (кипяченая)	
Гексан, декан, пектан - реагент для хроматографии	
м-Ксилол, х.ч.	ТУ 6-09-4556-77
о-Ксилол, х.ч.	ТУ 6-09-915-76
Метанол, х.ч.	ГОСТ 6995-77
Октан, х.ч.	ТУ 6-09-661-76

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 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 проб.

7.1. Приготовление растворов

Исходный раствор N 1 ацетона и метанола для градуировки ($c = 0,1$ мг/куб. см). 25 мг каждого вещества вносят в колбу вместимостью 250 куб. см, доводят до метки кипяченой артезианской водой и перемешивают. Срок хранения раствора - 1 месяц.

Исходный раствор N 2 бензола, толуола, этилбензола, о-ксилола, м-, п-ксилола, пентана, гексана, октана и декана для градуировки ($c = 0,1$ мг/куб. см). 10 мг каждого вещества вносят в колбу вместимостью 100 куб. см, доводят до метки метанолом и перемешивают. Срок хранения растворов - 1 месяц.

Рабочие растворы бензола, толуола, этилбензола, о-ксилола, м-, п-ксилола для градуировки ($c = 0,01$ мг/куб. см). 5 куб. см исходного раствора N 2 вносят в колбу вместимостью 50 куб. см, доводят до метки метанолом и перемешивают. Срок хранения - 1 месяц.

7.2. Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую капиллярную колонку, не подключая к детектору, кондиционируют в токе газа - носителя с расходом 2,5 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

Градуировочные характеристики устанавливают методом абсолютной градуировки на градуировочных растворах. Они выражают зависимость площади пика соответствующего вещества на хроматограмме (кв. мм) от концентрации (мг/куб. см) и строятся по 7 сериям растворов для градуировки.

Градуировочные растворы ацетона и метанола готовят в мерных колбах вместимостью 1000 куб. см. Для этого в каждую колбу вносят исходный раствор N 1 для градуировки в соответствии с табл. 3, доводят объем охлажденной до 20° С кипяченой артезианской водой до метки и тщательно перемешивают.

Градуировочные растворы пентана, гексана, октана, декана готовят в мерных колбах вместимостью 1000 куб. см. Для этого в каждую колбу вносят исходный раствор N 2 в

соответствии с табл. 4 и доводят объем до метки охлажденной артезианской водой и перемешивают.

Градуировочные растворы бензола, толуола, этилбензола, о-ксилола, м-, п-ксилолов готовят в мерных колбах вместимостью 1000 куб. см. Для этого в каждую колбу вносят рабочий раствор в соответствии с табл. 5 и доводят объем до метки охлажденной до 20° С кипяченой артезианской водой.

Таблица 3

**РАСТВОРЫ
ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ ГРАДУИРОВОЧНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ АЦЕТОНА И МЕТАНОЛА**

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем исходного р-ра (с = 0,1 мг/куб. см), куб. см	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	100,0	200,0
Концентрация вещества, мг/куб. дм	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	10,0	20,0

Таблица 4

**РАСТВОРЫ
ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ ГРАДУИРОВОЧНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПЕНТАНА,
ГЕКСАНА, ОКТАНА, ДЕКАНА В ВОДЕ**

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем исходного р-ра (с = 0,1 мг/куб. см), куб. см	1,0	5,0	10,0	30,0	60,0	80,0	100,0
Концентрация вещества, мг/куб. дм	0,1	0,5	1,0	3,0	6,0	8,0	10,0

Таблица 5

**РАСТВОРЫ
ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ ГРАДУИРОВОЧНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИЙ БЕНЗОЛА, ТОЛУОЛА,
ЭТИЛБЕНЗОЛА, О-КСИЛОЛА, М-, П-КСИЛОЛОВ**

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем исходного р-ра (с = 0,1 мг/куб. см), куб. см	0,5	2,0	5,0	10,0	30,0	60,0	100,0	200,0
Концентрация вещества, мг/куб. дм	0,005	0,02	0,05	0,1	0,3	0,6	1,0	2,0

По 5 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 куб. см над раствором, вводят в испаритель хроматографа и анализируют при следующих условиях:

Температура термостата колонки программируется до 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 куб. см/мин.
Расход азота, сбрасываемого в испарителе	5 куб. см/мин.
Расход азота, поддуваемого в детектор	40 куб. см/мин.
Чувствительность шкалы электрометра	50 x 10 ⁻¹² А
Скорость движения диаграммной ленты	240 мм/час

Время удерживания метанола	2 мин. 06 сек.
ацетона	3 мин. 12 сек.
пентана	4 мин. 28 сек.
гексан	6 мин. 35 сек.
бензол	10 мин. 18 сек.
толуол	16 мин. 48 сек.
октан	17 мин. 10 сек.
Этилбензол	20 мин. 10 сек.
м-, п-ксилолы	21 мин. 22 сек.
о-ксилол	28 мин. 18 сек.
декан	27 мин. 03 сек.

На полученной хроматограмме рассчитывают площади пиков компонентов и по средним значениям из 5 серий строят градуировочные характеристики для каждого вещества. Проверку градуировочной характеристики проводят 1 раз в квартал и при изменении условий газохроматографического разделения смеси на колонке.

7.4. Отбор проб

Отбор пробы воды проводят в соответствии с ГОСТом 2874-82, 4979-49, 17.1.5.04-81 в бутылки из темного стекла.

8. Выполнение измерений

При выходе прибора на режим 5 куб. см пробы воды помещают во флакон и обрабатывают по схеме, аналогичной установлению градуировочных характеристик, затем отбирают над раствором 2 куб. см парогазовой (воздушной) фазы, вводят ее в испаритель и включают программирование температурного режима колонок. Анализ проводят в условиях построения градуировочной характеристики (п. 7.3).

На хроматограмме рассчитывают площадь 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 МЗ и МП РФ, г. Москва).