

УТВЕРЖДЕНО

Первым заместителем Председателя
Госкомсанэпиднадзора России –
заместителем Главного государственного
санитарного врача Российской Федерации
31 октября 1996 г.
МУК 4.1.646—96
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Методические указания по газохроматографическому
определению галогенсодержащих веществ в воде

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/дм³.

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	Т _{кип.} , °С	Плотность, г/см ³	Растворимость, *г/дм ³		
					вода	этанол	эфир
1	2	3	4	5	6	7	8
Хлороформ	CHCl ₃	119,37	61,26	1,498	8,2	~	~
Дихлорбромметан	CHCl ₂ Br	163,83				~	~
Дибромхлорметан	CHClBr ₂	208,28				~	~
Бромоформ	CHBr ₃	252,75	150,50	2,891	20,3	~	~
Четыреххлористый углерод	CCl ₄	153,81	76,80	1,632	0,8	~	~

Издание официальное

Настоящие методические указания не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены без разрешения Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России.

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8
Тетрахлорэтилен	CCl ₂ CCl ₂	165,82	возг.	2,983	т.р.	~	~
Трихлорэтилен	CHClCCl ₂	131,38	88–90	1,440	1,1	~	~
1,2-Дихлорэтан	CH ₂ ClCH ₂ Cl	98,95	83,7	1,258	0,92	р	~
Дихлорметан	CH ₂ Cl ₂	84,93	40,10	1,336	20,2	~	~
1,1-Дихлорэтилен	CH ₂ CCl ₂	96,94	31,70	1,250	н.р.	~	~

* **Примечание:** 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

Линейка измерительная

Лупа измерительная

Меры массы

Посуда стеклянная лабораторная

Секундомер СДС пр.1-2-000

Термостат водяной

Флаконы стеклянные вместимостью

10 см³ с резиновыми пробками и

металлическими держателями,

ФО-1-10-АБ-1

ГОСТ 24104—80Е

ГОСТ 17435—72

ГОСТ 8309—75

ГОСТ 7328—82Е

ГОСТ 1770—74Е, 20299—74Е

ГОСТ 5072—79

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

Редуктор кислородный

Электроплитка

ТУ 61—1—721—79

ТУ 26—05—235—70

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.

Дихлорметан, х. ч.

1,1-Дихлорэтилен, ч.

Углерод четыреххлористый, х. ч.

Хлороформ, дихлорбромметан, бромформ, 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 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 галогенсодержащих соединений для градуировки ($c = 0,1 \text{ мг/см}^3$). 25 мг каждого соединения вносят в колбу вместимостью 250 см^3 , доводят до метки ацетоном и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора — 1 месяц.

Рабочий раствор галогенсодержащих соединений для градуировки ($c = 0,001 \text{ мг/см}^3$). $1,0 \text{ см}^3$ исходного раствора вносят в колбу вместимостью 100 см^3 , 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 $2,0 \text{ см}^3/\text{мин}$ при температуре 250°C 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 (мм^2) от концентрации (мг/дм^3) и строится по 5-ти сериям растворов для градуировки.

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

Градуировочные растворы хлороформа, дихлорбромметана, дибромхлорэтана, бромформа, трихлорэтилена, дихлорметана готовят в мерных колбах вместимостью 1000 см^3 . Для этого в каждую колбу вносят

исходный раствор для градуировки в соответствии с табл. 4, доводят объем до метки охлажденной до 20°C 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 ($c = 0,001 \text{ мг/см}^3$), см^3	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0
Концентрация вещества, мг/дм^3	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, бромформа, трихлорэтилена, дихлорметана в воде

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем исходного р-ра ($c = 0,1 \text{ мг/см}^3$), см^3	0,5	1,0	4,0	10,0	30,0	70,0	100,0
Концентрация вещества, мг/дм^3	0,05	0,1	0,4	1,0	3,0	7,0	10,0

По $5,0 \text{ см}^3$ 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°C в течение 60 мин. Нагретым до 80°C шприцем отбирают пробу воздуха объемом $2,0 \text{ см}^3$ над раствором, вводят в испаритель хроматографа и анализируют при следующих условиях:

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

Температура испарителя	250°C
Температура детектора	250°C
Расход азота через колонку	$2,0 \text{ см}^3/\text{мин}$
Расход азота, сбрасываемого в испарителе	$5,0 \text{ см}^3/\text{мин}$
Расход азота, поддуваемого в детектор	$40 \text{ см}^3/\text{мин}$
Чувствительность шкалы усилителя ЭЗД	$256 \times 10^{-11} \text{ А}$
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-ти 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 см³ 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/дм³) 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).

УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель Председателя
Госкомсанэпиднадзора России
заместитель Главного государственного
санитарного врача Российской Федерации
С.В.Семенов

31 октября 1996 г.

МУК 4.1.646—4.1.660—96

Дата введения – с момента утверждения

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 17.0.0.02—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

Издание официальное

Настоящие методические указания не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены без разрешения Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России.

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".