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-химичесих методов исследования газовой хроматографии с различного вида детектированием, метрологически аттестованы и дают возможность контолировать 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 поверхностых 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-хиическим методам исследования объектов окружающей среды Проблемной комиссии "Научные основы экологии человека и гигиены окружающей среды".

УТВЕРЖДЕНО
Первым заместителем Председателя Госкомсанэпиднадзора России – заместителем Главного государственного санитарного врача Российской Федерации

31 октября 1996 г.
МУК 4.1.657—96
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Методические указания по газохроматографическому определению бутилакрилата и бутилметакрилата в воде

Настоящие методические указания устанавливают количественный газохроматографический анализ воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения для определения в ней содержания бутилакрилата и бутилметакрилата в диапазоне концентраций 0,005—0,1 мг/дм^3.

$CH_2 = CH\text{-}COOC_4H_9$ мол. масса 128,17

Бутилакрилат – бесцветная жидкость, температура кипения – 147,4 °С, плотность – 0,91 г/см^3. Растворяется в спиртах, эфире, в воде – 0,32 % при 20 °С.

Бутилакрилат обладает наркотическим и общетоксическим действием, относится к 4-му классу опасности. ПДК в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования 0,01 мг/дм^3 (мг/л).

$CH_2 = C(CH_3)\text{-}COOC_4H_9$ мол. масса 142,2

Бутилметакрилат – жидкость, температура кипения – 163,0 °С, плотность – 0,89 г/см^3. Растворяется в органических растворителях. Растворяется в воде – 0,32 % при 20 °С.

Бутилметакрилат обладает наркотическим и общетоксическим действием. ПДК в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования 0,02 мг/дм^3 (мг/л).

Издание официальное

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

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнения измерений с погрешностью, не превышающей ± 10 %, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерения концентраций бутилакрилата и бутилметакрилата выполняют методом газожидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Концентрирование веществ из воды осуществляют газовой экстракцией на твердый сорбент. Термодесорбцию проводят в испарителе прибора.

Нижний предел измерения в объеме пробы 0,005 мг/дм^3.

Определению не мешают спирты $C_1 - C_4$, метилакрилат, этилакрилат, метилметакрилат, акриловая и метакриловая кислоты, ароматические углеводороды.

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-анероид М-67	ТУ 2504—1797—75
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—80Е
Линейка масштабная	ГОСТ 17435—72
Лупа измерительная	ГОСТ 8309—75
Меры массы Г-2-210, 2-го кл.	ГОСТ 7328—82Е
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТ 1770—74Е, 20292—74Е
Реометр для измерения потока газа	
Секундомер 2-го кл.	ГОСТ 5072—79
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2	ГОСТ 215—73Е

3.2. Вспомогательные устройства

Вакуумный насос	ТУ 26—06—459—69
Втулка металлическая длиной 2 см с внутренним конусом (рис.)	
Дистиллятор	ТУ 61—1—721—79
Поглотительные приборы с пористой пластиной № 1	
Редуктор водородный	ТУ 26—05—463—76
Редуктор кислородный	ТУ 26—05—235—70
Сорбционные трубки из нержавеющей стали длиной 13 см и внутренним диаметром 4 мм, с наружным конусом на одном конце и сквозным отверстием диаметром 0,2 см на другом (рис.)	
Хроматографическая колонка из стекла длиной 3 м и внутренним диаметром 4 мм	

3.3. Материалы

Азот сжатый	ГОСТ 9293—74
Воздух сжатый	ГОСТ 17433—80
Водород сжатый	ГОСТ 3022—89
Стекловата	
Стеклянные заглушки	

3.4. Реактивы

Бензол, х. ч.	ГОСТ 5955—75
Бутилакрилат, для хроматографии	ТУ 817—232—69
Бутилметакрилат МР	ТУ 6—09—2941—66
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Силохром С-80, зернением 0,25—0,50 мм	ТУ 6—09—17—48—74
Синтетическое моющее средство	
Спирт этиловый, х. ч.	ГОСТ 18300—72
Полиметилсилоксан, ПМС-100	
Полифенилметилсилоксан (ПФМС-4)	ГОСТ 15866—70
Полиэтиленгликольадипинат (ПЭГА)	ТУ 611—65—67
Хлороформ, х. ч.	ГОСТ 20015—74

Эфир диэтиловый ГОСТ 6265—74

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 инструкцию 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 хроматографа, подготовка хроматографической колонки и сорбционной трубки, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Приготовление растворов

Исходные растворы бутилакрилата и бутилметакрилата для градуировки (с = 1000 мг/дм^3). 1000 мг бутилакрилата и бутилметакрилата вносят в мерные колбы вместимостью 1,0 дм^3, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения растворов – 6 часов.

Рабочие растворы бутилакрилата и бутилметакрилата для градуировки (с = 1,0 мг/дм^3). 1,0 см^3 исходного раствора вносят в мерные колбы вместимостью 1,0 дм^3, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения растворов – 6 часов.

7.2. Подготовка хроматографа

Из испарителя хроматографа извлекают газонаправляющую трубку и помещают втулку для фиксации сорбционной трубки. При проведении измерений втулка находится в испарителе постоянно.

7.3. Подготовка хроматографической колонки и сорбционной трубки

Хроматографические колонки и сорбционную трубку перед заполнением насадками промывают горячей водой, раствором синтетических моющих средств, дистиллированной водой, спиртом, бензолом и высушивают в токе газа-носителя. Заполнение хроматографических колонок насадками проводят под вакуумом. Одну хроматографическую колонку заполняют смесью фаз 10 % ПМС-100 и 20 % ПФМС-4 на хроматоне N-AW-HMDS. Вторую хроматографическую колонку заполняют фазой 20 % ПЭГА на хроматоне N-AW-HMDS. Концы заполненных колонок закрывают стекловатой слоем 1 см, колонки помещают в термостат и, не подключая к детектору, кондиционируют в токе азота с расходом 40 см^3/мин при температуре 150 °С в течение 12 часов. После охлаждения колонки подключают к детектору и записывают нулевую линию в рабочем режиме. При отсутствии дрейфа нулевой линии колонки готовы к работе.

Сорбционную трубку заполняют насадкой в количестве 0,4 г вручную. Насадка состоит из 5 % ПМС-100 на силохроме С-80. Сорбционную трубку кондиционируют в испарителе прибора в токе газа-носителя с расходом 40 см^3/мин при температуре 150 °С в течение 2 часов. Хранят сорбционную трубку в пробирке с притертой пробкой не более 7 дней.

7.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки на градуировочных растворах бутилакрилата и бутилметакрилата. Для этого готовят 5 серий растворов для градуировки, ка-

ждая из которых состоит из 7-ми растворов. В мерные колбы вместимостью 100 см^3 вносят рабочие растворы для градуировки в соответствии с табл. 1 и доводят объем до метки дистиллированной водой. Растворы тщательно перемешивают. Готовят в день проведения измерений.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации бутилакрилата и бутилметакрилата

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем рабочего раствора (с = 1,0 мг/дм^3), см^3	0,5	0,8	1,0	2,0	5,0	8,0	10,0
Концентрация вещества, мг/дм^3	0,005	0,008	0,010	0,020	0,050	0,080	0,100

5,0 см^3 каждого градуировочного раствора помещают в поглотительный прибор и проводят газовую экстракцию веществ. Для этого к входному концу поглотительного прибора подсоединяют источник газа-носителя (азот), к выходному концу – сорбционную трубку. Расход азота устанавливают 100 см^3/мин, время пропускания азота 10 мин. Контролируют расход азота реометром. По истечении 10 мин сорбционную трубку с сорбированными веществами вставляют в испаритель прибора так, чтобы ее конусообразный конец вошел плотно в конус втулки. После этого испаритель быстро закрывается крышкой с прокладкой с одновременным включением секундомера (время стабилизации нулевой линии составляет 30 сек). Потоком газа-носителя вещества переносятся в хроматографическую колонку на анализ в следующих условиях:

Температура термостата колонок:
со смесью фаз 10 % ПМС-100 и 20 % ПФМС-4 — 130 °С
с 20 % ПЭГА — 80 °С
Температура испарителя — 200 °С
Расход газа-носителя (азота) — 40 см^3/мин
Расход водорода — 40 см^3/мин
Расход воздуха — 400 см^3/мин
Чувствительность шкалы электрометра — $20 \cdot 10^{-10}$ А
Время удерживания бутилакрилата на колонке:
со смесью фаз 10 % ПМС-100 и 20 % ПФМС-4 — 5 мин 43 сек
с 20 % ПЭГА — 6 мин 12 сек
Время удерживания бутилметакрилата на колонке:

со смесью 10 % ПМС-100 и 20 % ПФМС-4 — 8 мин 50 сек
с 20 % ПЭГА — 8 мин 15 сек

На полученной хроматограмме рассчитывают площадь пиков бутилакрилата и бутилметакрилата и по средним результатам из 5-ти серий строят градуировочные характеристики, выражающие зависимость площади пика (мм^2) от концентрации веществ (мг/дм^3). Градуировочные характеристики проверяют 1 раз в квартал или при смене партии реактивов.

7.5. Отбор проб

Пробу воды отбирают согласно ГОСТу 4979—49, 2874—82 и 17.1.5.04—81. Анализ проводят в день отбора пробы.

8. Выполнение измерений

5,0 см^3 пробы воды помещают в поглотительный прибор и проводят газовую экстракцию веществ в условиях, указанных в п. 7.3.

На хроматограмме рассчитывают площади пиков бутилакрилата и бутилметакрилата.

9. Вычисление результатов измерений

Концентрации бутилакрилата и бутилметакрилата в воде (мг/дм^3) определяют по градуировочным характеристикам.

Методические указания разработаны Е. А. Комраковой (НИИ гигиены труда и профзаболеваний, г. Н.-Новгород).

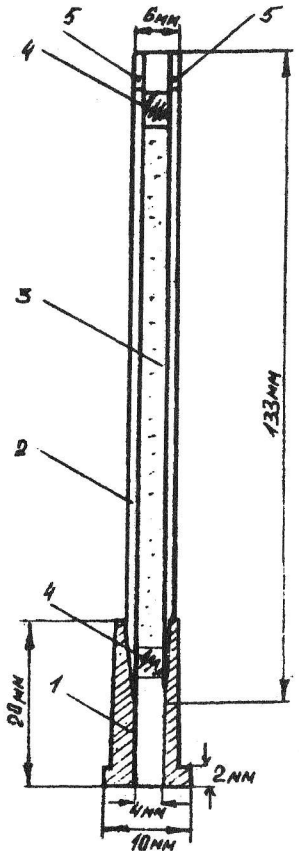

Рис. Схема устройства для термодесорбции примесей в испарителе хроматографа.
1 – крепежная втулка;
2 – сорбционная трубка;
3 – сорбент;
4 – пробки из стекловолокна;
5 – отверстие для газа-носителя.