УТВЕРЖДАЮ

Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации, Первый
заместитель Министра здравоохранения
Российской Федерации

Г. Г. Онищенко

1 апреля 2003 г.

Дата введения: 1 сентября 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовой концентрации фенолов общих и летучих флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования

Методические указания МУК 4.1.1263—03

1. Введение

1.1. Назначение и область применения

Настоящие методические указания устанавливают методику выполнения измерения массовой концентрации фенолов (общих и летучих) в пробах воды поверхностных и подземных источников водопользования, а также питьевой воды флуориметрическим методом.

Диапазон измеряемых концентраций фенолов 0,0005—25 мг/дм³. При концентрации фенолов свыше 1 мг/дм³ пробу необходимо разбавить дистиллированной водой до достижения концентрации от 0,1 до 1,0 мг/дм³.

Мешающее влияние нефтепродуктов устраняется при подготовке проб к анализу.

1.2. Физико-химические и токсикологические свойства фенолов

Фенолы являются производными ароматических углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода в ядре замещены на гидроксильные группы.

Все фенолы обладают кислотными свойствами, в водных растворах едких щелочей образуют соли – феноляты, которые легко гидролизуются водой и разлагаются кислотами (даже угольной), вы-

деля свободные фенолы. На воздухе фенолы постепенно окисляются, приобретая розовую, красную или темную окраску.

Токсическое действие фенолов: одноатомные фенолы – сильные нервные яды, вызывающие общее отравление организма, при попадании на кожу действуют прижигающе. Высшие члены ряда (например, тимол) в производственных условиях малоопасны.

Многoатомные фенолы могут быть причиной кожных заболеваний, при длительном поступлении в организм способны угнетать ферменты, в первую очередь окислительного процесса, иногда действуют как разобщители дыхания и фосфорилирования. Продукты окисления фенолов менее токсичны. (Вредные вещества в промышленности. Т. 1: Органические соединения: Справочник /Под общ. ред. Н. В. Лазарева, 7-е изд. Л.: Химия, 1977. 608 с.)

Фенолы относятся к веществам 4-го класса опасности.

ПДК фенола в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет $0,001 \text{ мг/дм}^3$ (Пределно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. ГН 2.1.5.689—98), в питьевой воде $0,001 \text{ мг/дм}^3$ (Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. СанПиН 2.1.4.1074—01).

2. Характеристика погрешности измерений

Характеристика погрешности измерений (граница допускаемой относительной погрешности измерений для доверительной вероятности $P = 0,95$) приведена в табл.1.

Таблица 1

**Характеристика погрешности измерений
для доверительной вероятности $P = 0,95$**

Диапазон концентраций, мг/дм^3	Характеристика погрешности измерений, $\pm \delta$, %
от 0,0005 до 0,001 включительно	65
свыше 0,001 до 0,005 включительно	50
свыше 0,005 до 0,02 включительно	25
свыше 0,02 до 25,0 включительно	10

3. Метод измерения

3.1. Метод А – измерение концентрации общих фенолов

Флуориметрический метод измерения массовой концентрации фенолов основан на извлечении фенолов из воды бутилацетатом, реэкстракции их в водный раствор гидроксида натрия и измерении массовой концентрации на анализаторе «Флюорат-02» по интенсивности флуоресценции фенолов после подкисления реэкстракта. В процессе измерения происходит возбуждение флуоресценции фенолов, ее регистрация и автоматическое вычисление концентрации фенола при помощи градуировочной характеристики, заложенной в памяти анализатора.

3.2. Метод Б - измерение концентрации летучих фенолов

Флуориметрический метод измерения массовой концентрации летучих фенолов включает операцию перегонки пробы воды с помощью перегонного устройства и измерение концентрации фенолов в отгоне по методу, изложенному в п. 3.1.

Метод рекомендуется для анализа окрашенных, мутных вод, а также вод с большим содержанием органических веществ, препятствующих разделению фаз при экстракции, и проб, содержащих лигнин.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

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

4.1. Средства измерений

Анализатор жидкости «Флюорат-02» или другой люминесцентный анализатор, флуориметр или спектрофлуориметр, удовлетворяющий требованиям указанных ТУ	ТУ 4321-001-20506233—94
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой деления 1,0 мг, любого типа	ГОСТ 24104
Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности, вместимостью 5, 10, 25 см ³	ГОСТ 29169
Пипетки градуированные 2-го класса точности, вместимостью 1, 2, 5 и 10 см ³	ГОСТ 29227

МУК 4.1.1263—03

Колбы мерные 2-100-2, 2-50-2	ГОСТ 1770
Цилиндры мерные 2-го класса точности, вместимостью 100 и 250 см ³	ГОСТ 1770
Государственный стандартный образец состава раствора фенола: массовая концентрация 1 мг/см ³ , границы допускаемого значения относительной погрешности ± 1 %	

Допускается использование средств измерений с аналогичными или лучшими метрологическими характеристиками. Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

4.2. Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
Гексан, х. ч.	ТУ 6-09-4521—77
Бутиловый эфир уксусной кислоты (бутилацетат), х. ч.	ГОСТ 22300
Соляная кислота, х. ч.	ГОСТ 3118
Натрия гидроксид, х. ч.	ГОСТ 4328
Кислота фосфорная, х. ч.	ГОСТ 6552
Медь серно-кислая 5-водная, ч. д. а.	ГОСТ 4165

Допускается применение реактивов, изготовленных по иной нормативно-технической документации с техническими характеристиками не хуже, чем у указанных.

4.3. Вспомогательные устройства и материалы

Стаканы лабораторные термостойкие, вместимостью 50, 100, 500 см ³	ГОСТ 25336
Колбы конические вместимостью 100, 500 и 1 000 см ³ типа Кн-1	ГОСТ 25336
Воронки делительные, вместимостью 500, 250, 100 и 50 см ³ типа ВД-1	ГОСТ 25336
Аппарат для отгонки фенолов, стеклянный	
Нагревательное устройство закрытого типа или электроплитка бытовая	ГОСТ 14919
Бумага индикаторная универсальная	ТУ 6-09-1181—76

5. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: отбор и консервирование проб, подготовка анализатора к работе, контроль чистоты растворителей для экстракции фенолов, приготовление вспомогательных растворов и растворов для градуировки прибора и градуировка анализатора.

5.1. Отбор и консервирование проб

Общие требования к отбору проб по ГОСТ Р 51592. Отбор проб питьевой воды по ГОСТ Р 51593, из источников водоснабжения по ГОСТ 17.1.5.05.

Отбор проб воды производят в стеклянные бутылки, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Методика подготовки стеклянной посуды изложена в прилож. А.

Анализ необходимо произвести в течение 8 ч с момента отбора. При необходимости консервирования пробу подкисляют раствором фосфорной кислоты по п. 5.3.6 до рН 4 (контроль по универсальному индикатору) и добавляют раствор сернокислой меди по п. 5.3.5 из расчета 5 см^3 на 1 дм^3 пробы. Срок хранения законсервированной пробы – не более 3 суток.

Объемы проб, отбираемые для анализа, зависят от ожидаемой концентрации фенолов и составляют не менее 500 см^3 в диапазоне $0,0005—0,01 \text{ мг/дм}^3$, не менее 250 см^3 в диапазоне $0,01—0,1 \text{ мг/дм}^3$ и не менее 100 см^3 при больших концентрациях.

5.2. Подготовка анализатора к работе

Подготовку прибора к работе производят в соответствии с руководством по эксплуатации. В канал возбуждения помещают светофильтр № 1, в канал регистрации – № 3.

5.3. Приготовление вспомогательных растворов

5.3.1. Подготовка дистиллированной воды для приготовления растворов фенола

Дистиллированную воду для приготовления растворов фенола с концентрацией $0,1 \text{ мг/дм}^3$ и менее и для разбавления проб перед использованием кипятят, охлаждают и хранят в стеклянной склянке с притертой пробкой во избежание насыщения кислородом воздуха. Срок хранения – 1 сутки.

5.3.2. Раствор гидроксида натрия, массовая доля 5 %

В стакан из термостойкого стекла или коническую колбу помещают 95 см³ воды и постепенно, тщательно перемешивая, добавляют 5 г гидроксида натрия. Раствор хранят в полиэтиленовой бутылки. Срок хранения – 2 месяца.

5.3.3. Раствор фенола, массовая концентрация 1 мг/дм³

Методика приготовления раствора приведена в табл. 2.

Срок хранения раствора фенола с концентрацией 1 мг/дм³ – 2 недели, с концентрацией 100 мг/дм³ – 2 месяца. Растворы хранят в холодильнике.

Таблица 2

**Методика приготовления раствора
с массовой концентрацией фенола 1 мг/дм³**

Компоненты	Объем, см ³	Концентрация фенола, мг/дм ³	Относительная погрешность для $P = 0,95, \%$
ГСО состава раствора фенола	5	1 000	1,0
Вода п. 5.3.1	до 50	100	1,2
Раствор № 1	1		
Вода п. 5.3.1	до 100	1,0	1,5

5.3.4. Раствор соляной кислоты, молярная концентрация 5 моль/дм³

К 300 см³ дистиллированной воды постепенно при перемешивании приливают 200 см³ концентрированной соляной кислоты. Раствор хранят в стеклянной бутылки. Срок хранения не ограничен.

5.3.5. Раствор меди серно-кислой

В 100 см³ дистиллированной воды растворяют 10 г меди серно-кислой пятиводной. Хранят в стеклянной склянке с притертой пробкой. Срок хранения – 3 месяца.

5.3.6. Раствор фосфорной кислоты, объемная доля 10 %

Дистиллированной водой разбавляют 10 см³ концентрированной фосфорной кислоты до 100 см³. Срок хранения не ограничен.

5.3.7. Раствор гидроксида натрия, массовая доля 1 %

Раствор готовят разбавлением 20 см³ раствора гидроксида натрия по п. 5.3.2 до 100 см³ дистиллированной водой.

Срок хранения раствора в сосуде из полиэтилена – 2 месяца.

5.4. Контроль чистоты растворителей для экстракции фенолов

В делительную воронку вместимостью 50 см³ наливают 10 см³ бутилацетата и приливают 10 см³ раствора гидроксида натрия с массовой долей 1 % по п. 5.3.7. После интенсивного перемешивания и расслоения фаз производят их разделение. Верхний слой отбрасывают, а нижний сливают в лабораторный стакан, добавляют по каплям раствор соляной кислоты по п. 5.3.4, раствор после добавления каждой капли перемешивают и определяют значение рН при помощи универсальной индикаторной бумаги. Требуемое значение рН 3—6. Полученный раствор (в дальнейшем – *контрольный раствор*) подвергают анализу на приборе «Флюорат-02».

Производят предварительную градуировку прибора.

Для анализаторов модификаций «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3» установку режима «Фон» проводят по дистиллированной воде, а параметра «А» в режиме «Градуировка» – по раствору фенола с концентрацией 1 мг/дм³ (п. 5.3.3). Параметр «С» задают равным 1,000.

Для анализаторов модификаций «Флюорат-02-2М» и «Флюорат-02-3М» вводят в память значения С0 = 0,000; С1 = 1,000. Значение параметра «J0» устанавливают по дистиллированной воде, а параметра «J1» – по раствору фенола с концентрацией 1 мг/дм³ (п. 5.3.3). При этом значения параметров «С2»—«С6» и «J2»—«J6» должны быть равны нулю.

Определяют концентрацию фенола в контрольном растворе в режиме «Измерение». Если измеренное значение превышает 0,02 мг/дм³, то растворитель необходимо подвергнуть очистке.

С этой целью в делительной воронке вместимостью 1 000 см³ встряхивают 700—750 см³ растворителя с 50 см³ раствора гидроксида натрия по п. 5.3.2 в течение 3 мин. Контролируют рН нижнего слоя при помощи универсальной индикаторной бумаги. Если реакция среды сильно щелочная (рН > 10), то растворитель промывают дистиллированной водой порциями по 50 см³ до достижения нейтральной реакции промывных вод.

Затем растворитель сушат над безводным хлористым кальцием и перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 124—126 °С.

Аналогичным образом можно регенерировать собираемые остатки бутилацетата.

Примечание. Если после обработки бутилацетата раствором щелочи нижний слой имеет более низкое значение рН ($\text{pH} \leq 10$), то обработку раствором гидроксида натрия повторяют до достижения сильно щелочной реакции нижнего слоя.

5.5. Приготовление градуировочных растворов

В делительную воронку вместимостью 50 см³ помещают 10 см³ дистиллированной воды, добавляют 10 см³ бутилацетата и проводят экстракцию в течение 30 с. Водный (нижний) слой отбрасывают, а к органическому слою пипеткой добавляют 10 см³ раствора гидроксида натрия по п. 5.3.7 и проводят реэкстракцию в течение 30 с. Нижний слой помещают в сухой стаканчик вместимостью 25—50 см³ и добавляют по каплям раствор соляной кислоты по п. 5.3.4, перемешивая и контролируя рН раствора при помощи универсального индикатора. Требуемое значение рН 3—6 (раствор № 1). Одновременно готовят аналогичным образом градуировочный раствор, используя для этого вместо дистиллированной воды 10 см³ раствора фенола по п. 5.3.3 с концентрацией 1 мг/дм³ (раствор № 2).

5.6. Градуировка анализатора и контроль стабильности градуировочной характеристики

Градуировку осуществляют путем измерения сигналов флуоресценции растворов № 1 и 2, приготовленных по п. 5.4.

Для модификаций «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3».

Установку режима «Фон» производят при помощи раствора № 1, а установление параметра «А» в режиме «Градуировка» (нажатием клавиши «Г») – при помощи раствора № 2. Параметр «С» задается равным 1,000. Допускается вводить известное значение множителя «А» с клавиатуры прибора.

Для модификаций «Флюорат-02-2М» и «Флюорат-02-3М».

Входят в меню «Градуировка», устанавливают $C0 = 0$ и $C1 = 1,000$. Значение параметра «J0» устанавливают по раствору № 1, а «J1» – по раствору № 2. При этом значения параметров «C2»—«C6» и «J2»—«J6» должны быть равны нулю.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в неделю, а также при смене партий реактивов, стандартных образцов.

Контроль стабильности градуировочной характеристики состоит в измерении концентрации фенола в одной или нескольких смесях (табл. 3), обработанных в соответствии с п. 5.4.

Градуировка признается стабильной, если различие между измеренным и заданным значением концентрации фенола в смесях не превосходит 10 % в диапазоне 1,0—0,2 мг/дм³ и 20 % при меньших концентрациях. При несоответствии полученных результатов указанным нормативам процесс градуировки повторяют.

При использовании других люминесцентных анализаторов градуировку и измерение проб производят в соответствии с руководством по эксплуатации.

Таблица 3

Смеси для контроля стабильности градуировочной характеристики анализатора

№ смеси	Компоненты	Объем, см ³	Концентрация фенола, мг/дм ³	Относительная погрешность (P = 0,95), %
1	Раствор фенола по п. 5.3.3		1,0	1,5
2	Раствор фенола по п. 5.3.3 Вода п. 5.3.1	50 до 100	0,5	1,7
3	Раствор фенола по п. 5.3.3 Вода п. 5.3.1	20 до 100	0,2	1,7
4	Раствор фенола по п. 5.3.3 Вода п. 5.3.1	10 до 100	0,1	1,7
5	Смесь № 2 Вода п. 5.3.1	5 до 50	0,05	1,9
6	Смесь № 2 Вода п. 5.3.1	5 до 100	0,025	1,9

6. Выполнение измерений

6.1. Метод А – измерение массовой концентрации общих фенолов

6.1.1. Дозирование пробы

Для выполнения анализа отбирают аликвотную порцию воды, объем которой регулируют в зависимости от предполагаемого значения концентрации согласно рекомендациям табл. 4.

Рекомендуемые объемы проб воды, экстрагента и реэкстрагента и степень концентрирования (*N*) в зависимости от предполагаемой концентрации фенолов

Диапазон измеряемых концентраций, мг/дм ³	Объем пробы, см ³	Объем экстрагента, см ³	Объем реэкстрагента, см ³	<i>N</i>
0,0005—0,01	250	25	5	50
0,01—0,1	100	10	10	10
0,1—1,0	10	10	10	1

Отбор проб для анализа производится мерным цилиндром (100 и 250 см³) или пипеткой (10 см³). При ожидаемой концентрации фенолов выше 1 мг/дм³ пробу разбавляют до концентрации фенола от 0,1 до 1,0 мг/дм³. Разбавление (*Q*) равно соотношению объемов мерной колбы, в которой производится разбавление, и аликвотной порции пробы. Одновременно анализируют две аликвотные порции воды.

Примечание. Допускается изменять соотношения объемов проб, экстрагента и реэкстрагента и, как следствие, степень концентрирования *N* по сравнению с рекомендуемыми значениями, указанными в таблице 4, при обязательном соответствии фактической погрешности измерения характеристике погрешности (табл. 1).

6.1.2. Устранение мешающего влияния нефтепродуктов

Отмеренную аликвотную порцию пробы помещают в делительную воронку (емкость воронки должна превосходить суммарный объем пробы и экстрагента в 1,5—2 раза), добавляют раствор гидроксида натрия по п. 5.3.2 из расчета 5 см³ на 1 дм³ пробы, приливают гексан и экстрагируют нефтепродукты путем переверачивания воронки в течение 30 с. После разделения гексановый (верхний) слой отбрасывают, а нижний вновь обрабатывают гексаном. Объем гексана при каждой обработке составляет 10—25 см³.

Примечание. После добавления раствора гидроксида натрия необходимо проверить pH смеси. Среда должна быть сильно щелочной (pH > 10). В противном случае добавляют дополнительное количество раствора гидроксида натрия до достижения указанных значений pH.

6.1.3. Экстракция фенолов из воды

После удаления нефтепродуктов к пробе добавляют раствор соляной кислоты по п. 5.3.4 до достижения значения рН 3—6 (контроль по универсальному индикатору). Затем к водному слою приливают бутилацетат. Объем экстрагента указан в табл. 4. Содержимое воронки перемешивают в течение 30 с путем ее переворачивания. После отстаивания и разделения нижний (водный) слой отбрасывают, а к верхнему (органическому) добавляют 5 или 10 см³ реэкстрагента – раствора гидроксида натрия по п. 5.3.7 (объем приведен в табл. 4) и проводят реэкстракцию в течение 30 с. Нижний (водный) слой помещают в сухой стаканчик вместимостью 25—50 см³ и добавляют по каплям раствор соляной кислоты по п. 5.3.4. Перемешивают и контролируют рН раствора после добавления каждой капли при помощи универсального индикатора. Требуемое значение рН 3—6. Обработанная таким способом проба готова к проведению измерений по п. 6.1.4.

6.1.4. Измерение массовой концентрации фенолов

Измеряют не менее двух раз массовую концентрацию фенолов в полученном растворе в режиме «Измерение» и находят среднее арифметическое. Полученные значения записывают в журнал.

6.1.5. Приготовление холостой пробы

Холостую пробу необходимо готовить только при работе с пробами в диапазоне концентраций 0,0005—0,01 мг/дм³. В качестве холостой пробы используют 10 см³ дистиллированной воды, которая применялась для приготовления растворов для градуировки анализатора; объемы органического растворителя и гидроксида натрия совпадают с объемами, использованными при анализе проб. Проводят все операции по п.п. 6.1.2—6.1.4 аналогично анализируемой пробе. Полученные значения записывают в журнал.

6.2. Метод Б – измерение массовой концентрации летучих фенолов

Отбирают аликвотную порцию анализируемой пробы в соответствии с рекомендациями табл. 4, подкисляют ее до рН 1—2 раствором фосфорной кислоты по п. 5.3.6, добавляют 5 см³ раствора сернокислой меди (п. 5.3.5) и осуществляют перегонку*. В приемник

* Если пробу консервировали согласно п. 5.1, то растворы фосфорной кислоты и серно-кислой меди не добавляют, если рН пробы менее двух. В противном случае добавляют раствор фосфорной кислоты по п. 5.3.6 до достижения значения рН 1—2.

МУК 4.1.1263—03

следует внести 5 см³ раствора гидроксида натрия по п. 5.3.2 и погрузить в него конец аллонжа. Отгоняют не менее 80% объема взятой пробы. Отгон переносят в делительную воронку и дважды обрабатывают 10—25 см³ гексана. Гексан отбрасывают, а в водном слое определяют фенолы по п. 6.1.3—6.1.4.

При ожидаемой концентрации фенолов выше 1 мг/дм³ пробу перед перегонкой или полученный отгон разбавляют дистиллированной водой до концентрации фенола от 0,1 до 1,0 мг/дм³.

При анализе проб в диапазоне концентраций 0,0005—0,01 мг/дм³ проводят анализ холостой пробы, для чего в делительную воронку помещают 10 см³ дистиллированной воды и проводят с ней все операции, предусмотренные п.п. 6.1.2—6.1.4. Объемы бутилацетата и раствора для рекстракции соответствуют указанным в табл. 4.

Допускается изменять соотношения объемов проб, экстрагента и рекстрагента и, как следствие, степень концентрирования N по сравнению с рекомендуемыми значениями, указанными в табл. 4, при обязательном соответствии фактической погрешности измерения характеристике погрешности (табл. 1).

7. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию фенолов в пробе воды вычисляют по формуле:

$$X = (C_{изм} - C_{хол}) \cdot Q / N, \text{ где} \quad (1)$$

X – концентрация фенолов в анализируемой пробе воды, мг/дм³;

$C_{изм}$ – измеренная концентрация фенолов в растворе, полученном из анализируемой пробы, мг/дм³;

$C_{хол}$ – измеренная концентрация фенолов в растворе, полученном из холостой пробы, мг/дм³;

N – степень концентрирования (табл. 4);

Q – разбавление пробы; если пробу не разбавляют, то $Q = 1$.

Если холостую пробу не готовят, то полагают $C_{хол} = 0$.

8. Оформление результатов измерений

За результат анализа ($\bar{X}$) принимают среднее арифметическое результатов параллельных определений X_1 и X_2 ($\bar{X} = (X_1 + X_2)/2$), расхождение между которыми не превосходит значений норматива контроля сходимости d . Значения норматива контроля сходимости

приведены в прилож. Б. Значение d выбирают для среднего арифметического $\bar{X}$.

Результат количественного анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют одним из следующих способов:

- результат анализа $\bar{X}$ (мг/дм³), характеристика погрешности δ (%), табл.1, $P = 0,95$;

- $\bar{X} \pm \Delta$, мг/дм³, $P = 0,95$, где

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \bar{X}}{100} \quad (2)$$

Результат измерений должен оканчиваться тем же десятичным разрядом, что и погрешность. Результаты измерений регистрируют в протоколах, в которых указывают:

- ссылку на настоящий документ;
- описание пробы (номер, источник, дата отбора и анализа и т. п.);
- отклонения от текста методики при проведении измерений, если таковые имелись, и факторы, отрицательно влияющие на результаты анализа;
- результат измерения и его погрешность;
- фамилию исполнителя.

9. Контроль точности измерений

Контроль точности измерений (воспроизводимости и погрешности) проводят в соответствии с алгоритмом, изложенным в прилож. Б. Нормативы контроля также приведены в прилож. Б.