

4.1. 654-96

Государственная система санитарно-эпидемиологического
нормирования Российской Федерации

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

Издание официальное

Журнал
Закон
Минздрав
Министерства
Здравоохранения
Российской Федерации

Минздрав России
Москва 1997

9 9 9

ФБУЗ ФЦГиЭ Роспотребнадзора
Информационный ресурс

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, водохранилищами, 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".

УТВЕРЖДЕНО

Первым заместителем Председателя
Госкомсанэпиднадзора России –
заместителем Главного государственного
санитарного врача Российской Федерации
31 октября 1996 г.
МУК 4.1.654—96
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Методические указания по газохромографическому определению концентраций бутанола, бутанола, изобутанола, 2-этилгексанола, 2-этилгексанола и 2-этилгексанола в воде

Настоящие методические указания устанавливают количественный газохромографический анализ воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения для определения в ней содержания бутанола, бутанола, изобутанола, 2-этилгексанола, 2-этилгексанола и 2-этилгексанола в диапазоне концентраций соответственно 0,12—2,4; 0,015—0,3; 0,075—29; 0,004—0,08; 0,009—0,17; 0,04—0,8 мг/дм.

Физико-химические свойства указанных веществ представлены в табл. 1, а их гигиенические нормативы в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения – в табл. 2.

Издание официальное

Настоящие методические указания не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены без разрешения Департамента государственного санитарно-эпидемиологического надзора Минздрава России.

Таблица 1

Физико-химические свойства веществ

Наименование вещества	Брутто-формула	Молярная масса	Т _{кип} , °С	Плотность, г/см ³	Растворимость	
					в воде (20 °С), мас. %	этаноле, эфире, толуоле
Бутанол (масляный альдегид)	C ₄ H ₉ O	72,1	75,1	0,802	7,1	неограниченная
Бутанол (бутиловый спирт)	C ₄ H ₁₀ O	74,1	117,3	0,810	7,9	то же
Изобутанол (изобутиловый спирт)	C ₄ H ₁₀ O	74,1	108,0	0,802	9,0	то же
2-Этилгексаналь	C ₈ H ₁₆ O	128	163,0	0,820	0,07	то же
2-Этилгексеналь	C ₈ H ₁₄ O	126	175,5	0,848	0,07	то же
2-Этилгексанол	C ₈ H ₁₈ O	130,2	184,2	0,832	0,1	то же

Таблица 2

Предельно допустимые концентрации веществ в воде

Наименование вещества	ПДК, мг/л
Бутаналь	—
Бутанол	0,10
Изобутанол	0,15
2-Этилгексаналь	—
2-Этилгексеналь	—
2-Этилгексанол	0,15

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнения измерений с погрешностью, не превышающей ± 20,5 % при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерения концентраций масляного альдегида, бутанола, изобутанола, 2-этилгексанола, 2-этилгексанола и 2-этилгексанола в воде водо-

емов выполняют методом газожидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Определение проводят как без концентрирования (бутаналь и изобутанол) в случае ожидаемых высоких концентраций, так и с концентрированием всех указанных веществ. Концентрирование осуществляют прямой перегонкой пробы с оборотом 1 см³ дистиллата и последующим вводом его аликвотной части в хроматограф.

Определению не мешают углеводороды C₁—C₁₀, изомазляный альдегид, ацетон, метилэтилкетон, бензол, этилбензол, ксилолы, стирол, фенол. Определению изобутанола мешает толуол.

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

Линейка измерительная с ценой

деления 1 мм

Лула измерительная

Микрошприц МШ-10М

Пипетки 4,5-2-1,2; 6,7-2-5,10

Посуда стеклянная лабораторная

Секундомер СДС, пр. 1-2-000

ГОСТ 427—75

ГОСТ 8309—75

ГОСТ 8043—75

ГОСТ 20292—74

ГОСТ 1770—74, 20292—74Е

ГОСТ 5072—79

3.2. Вспомогательные устройства

Хроматографическая колонка из стекла длиной 2 м и внутренним диаметром 3 мм

Насос вакуумный водоструйный

Редуктор водородный

Редуктор кислородный

Установка из стекла для перегонки (см. рис.)

ГОСТ 10696—75

ТУ 26—05—463—76

ТУ 26—05—235—70

3.3. Материалы

Азот сжатый в баллоне

ГОСТ 9293—74

Воздух сжатый в баллоне

ГОСТ 11882—73

Водород сжатый в баллоне

ГОСТ 3022—89

Стекловата

3.4. Реактивы

Альдегид масляный, свежеперегнанный, с концентрацией не ниже 97 %

Вода дистиллированная

ГОСТ 6709—77

Спирт бутиловый нормальный

ГОСТ 5208—81

технический

ГОСТ 9536—79

Спирт изобутиловый технический

2-Этилгексаналь, свежеперегнанный, с концентрацией не ниже 97 %

2-Этилгексеналь, свежеперегнанный, с концентрацией не ниже 97 %

2-Этилгексанол технический

ГОСТ 26624—85

Хромагон N-AW-DMCS с 15 % мас.

реоплекса-400 (или ПЭГА), фракции

0,16—0,2 мм (Чехия) — готовая насадка

для хроматографической колонки

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.

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. При проведении процессов приготовления растворов и подготовки проб к анализу соблюдают следующие условия:

температура воздуха	$20 \pm 10^\circ\text{C}$
атмосферное давление	630—800 мм рт. ст.
влажность воздуха не более	80 % (при 25°C)

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, установка градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Приготовление растворов

Исходные растворы бутанала ($c = 20,05 \text{ мг/дм}^3$ и $c = 96,2 \text{ мг/дм}^3$), 5 мм^3 ($4,01 \text{ мг}$) и 6 мм^3 ($4,81 \text{ мг}$) вещества вносят соответственно в мерные колбы вместимостью 200 и 50 см^3 , доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Исходные растворы изобутанола ($c = 96,2 \text{ мг/дм}^3$ и $c = 60,15 \text{ мг/дм}^3$), 6 мм^3 ($4,81 \text{ мг}$) и 15 мм^3 ($12,0 \text{ мг}$) вещества вносят соответственно в мерные колбы вместимостью 50 и 200 см^3 , доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Исходный раствор бутанола ($c = 12,15 \text{ мг/дм}^3$), 3 мм^3 ($2,43 \text{ мг}$) бутанола вносят в мерную колбу вместимостью 200 см^3 , доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Исходные растворы 2-этилгексаналя, 2-этилгексеналя и 2-этилгексанола с концентрациями соответственно ($c = 3,28$; $6,78$ и $33,3 \text{ мг/дм}^3$), 4 мм^3 ($3,28 \text{ мг}$) 2-этилгексаналя, 8 мм^3 ($6,78 \text{ мг}$) 2-этилгексеналя и 8 мм^3 ($6,66 \text{ мг}$) 2-этилгексанола вносят соответственно в мерные колбы вместимостью 1000 , 1000 и 200 см^3 , доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Сроки хранения исходных растворов, используемых при градуировке веществ без концентрирования (бутаналь и изобутанол), 2 недели при температуре $\pm 20^\circ\text{C}$. Все градуировочные растворы, используемые при градуировке веществ с концентрированием пробы, готовятся перед использованием.

7.2. Подготовка хроматографической колонки

Сухую чистую хроматографическую колонку с помощью водоструйного насоса заполняют готовой насадкой, закрывают концы стеклянной, помещают в термостат хроматографа и, не присоединяя к детектору, продувают азотом со скоростью $30\text{--}40 \text{ см}^3/\text{мин}$ в течение 15 часов при температуре 60 , 90 , 120 , 140 и 160°C (соответственно по 3 ч при каждой температуре) и 5 ч при температуре 180°C . После охлаждения термостата колонку подсоединяют к детектору и записывают нулевую линию. При отсутствии дрейфа нулевой линии колонка готова к работе.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки на градуировочных растворах индивидуальных веществ в воде. Она выражает зависимость среднего значения высоты пика вещества (мм) на хроматограмме от его концентрации (мг/дм^3) в пробе воды и строится по 3-м стандартным сериям растворов, каждая из которых состоит из 6-ти растворов.

Для градуировки бутанала и изобутанола при анализе в области высоких концентраций (без концентрирования) в мерные колбы вместимостью 50 см^3 вносят соответствующие количества их исходных растворов согласно табл. 3.

Таблица 3

Градуировочные растворы бутанала и изобутанола без использования концентрирования

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем исходного р-ра бутанала ($c = 20,05 \text{ мг/дм}^3$), см^3	0,3	0,6	1,2	2,4	3,0	6,0
Концентрация бутанала, мг/дм^3	0,12	0,24	0,48	0,96	1,2	2,4
Объем исходного р-ра изобутанола ($c = 96,2 \text{ мг/дм}^3$), см^3	0,6	1,2	2,4	4,0	8,0	15,0
Концентрация изобутанола, мг/дм^3	1,15	2,31	3,45	4,6	9,2	29,0

2 мм^3 каждого из градуировочных растворов вводят в испаритель хроматографа и проводят определение не менее 3 раз.

Для градуировки бутанала, бутанола, изобутанола, 2-этилгексаналя, 2-этилгексанола и 2-этилгексанола с проведением концентрирования в колбы вместимостью 1000 см³ вносят 800 см³ дистиллированной воды с каждым из анализируемых веществ согласно табл. 4 (общий объем раствора 800 ± 10 см³).

Таблица 4
Градуировочные растворы бутанала, бутанола, изобутанола, 2-этилгексаноля, 2-этилгексаноля и 2-этилгексаноля при использовании концентрирования

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем исходного р-ра бутанала (с = 96,2 мг/дм ³), см ³	1,000	2,000	4,000	8,000	14,000	20,000
Концентрация бутанала, мг/дм ³	0,120	0,240	0,480	0,960	1,200	2,400
Объем исходного р-ра изобутанола (с = 60,15 мг/дм ³), см ³	1,000	2,000	4,000	8,000	14,000	20,000
Концентрация изобутанола, мг/дм ³	0,075	0,150	0,300	0,600	1,050	1,500
Объем исходного р-ра бутанола (с = 12,15 мг/дм ³), см ³	1,000	2,000	4,000	8,000	14,000	20,000
Концентрация бутанола, мг/дм ³	0,015	0,030	0,060	0,120	0,210	0,300
Объем исходного р-ра 2-этилгексаноля (с = 3,28 мг/дм ³), см ³	1,000	2,000	4,000	8,000	14,000	20,000
Концентрация 2-этилгексаноля, мг/дм ³	0,0041	0,0082	0,0164	0,0328	0,057	0,082
Объем исходного р-ра 2-этилгексаноля (с = 6,78 мг/дм ³), см ³	1,000	2,000	4,000	8,000	14,000	20,000
Концентрация 2-этилгексаноля, мг/дм ³	0,0085	0,017	0,034	0,068	0,119	0,170
Объем исходного р-ра 2-этилгексаноля (с = 33,3 мг/дм ³), см ³	1,000	2,000	4,000	8,000	14,000	20,000
Концентрация 2-этилгексаноля, мг/дм ³	0,042	0,084	0,168	0,336	0,588	0,840

Далее градуировочные растворы подвергают перегонке в колбе вместимостью 1000 см³, отбирают 1 см³ дистиллата в цилиндр, закрывают его пробкой, тщательно перемешивают и вводят в хроматограф его аликвотную часть в количестве 2 мм³. Повторяют измерения не менее 3 раз.

По высотам пиков на хроматограмме рассчитывают градуировочные коэффициенты для каждого вещества (b, мг/дм³ · мм) по формуле:

$$b = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{k \cdot h_i}, \text{ где}$$

C_i — концентрация вещества в градуировочном растворе, мг/дм³;
h_i — высота пика вещества на хроматограмме, мм,
k — коэффициент пересчета чувствительности усилителя,
n — число измерений.

Анализ градуировочных растворов проводят в следующих условиях:

Температура термостата колонок 90 °С
Температура испарителя 160 °С
Температура детектора 160 °С
Расход газа-носителя (азота) 30 см³/мин
Расход водорода 30 см³/мин
Расход воздуха 300 см³/мин
240 мм/ч

Скорость движения диаграммной ленты
Диапазон измерения чувствительности усилителя ИМТ 0,5

5 · 10⁻¹² — 10 · 10⁻¹⁰ А

Время удерживания:

бутаналь 1,8 мин
изобутанол 3,4 мин
бутанол 4,6 мин
2-этилгексаноаль 7,1 мин
2-этилгексаноаль 13,3 мин
2-этилгексанол 26,3 мин

7.4. Отбор проб

Отбор проб воды проводят в соответствии с ГОСТом 4979—49, 2874—82, 24481—80 и ГОСТом 17.1.5.04—81. Анализируют в день отбора.

На анализ отбирают не менее 2 дм³ воды.

8. Выполнение измерений

Выполнение измерений концентраций бутанола, изобутанола, бутанола, 2-этилгексанола, 2-этилгексанола и 2-этилгексанола в воде проводят в условиях, описанных в п. 7.3.

9. Вычисление результатов измерений

Концентрацию каждого вещества в воде (мг/дм^3) вычисляют по формуле:

$$C = b \cdot k \cdot h$$

- b — градуировочный коэффициент для анализируемого вещества, $\text{мг/дм}^3 \cdot \text{мм}$;
 h — средняя высота пика анализируемого вещества на хроматограммах воды или дистиллата, мм;
 k — коэффициент пересчета чувствительности усилителя.

Методические указания разработаны С. В. Зубаревым, Л. К. Вагиной, В. А. Ушаковой (НПО по разработке и внедрению нефтехимических процессов, г. С.-Петербург).