

4.1. 1209-03

Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение концентраций химических
веществ в воде централизованных систем
питьевого водоснабжения**

Сборник методических указаний
МУК 4.1.1205—4.1.1212—03

Выпуск 3

Издание официальное

Минздрав России
Москва • 2004

**КОНТРОЛЬНЫЙ
ЭКЗЕМПЛЯР
ФБУЗ
ФЦГИЭ РОСПОТРЕБНАДЗОРА**

ФБУЗ ФЦГИЭ РОСПОТРЕБНАДЗОРА
Информационный ресурс

тб.9

УТВЕРЖДАЮ

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

Г. Г. Онищенко

16 марта 2003 г.

Дата введения: 1 июля 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ**Определение концентраций химических веществ в воде централизованных систем питьевого водоснабжения**

Сборник методических указаний

МУК 4.1.1205—4.1.1212—03

Область применения

Сборник методических указаний по определению концентраций химических веществ в воде предназначен 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 ГОСТ Р 8.563—96 «Методики выполнения измерений», ГОСТ 17.0.02—79 «Охрана природы. Метрологическое обеспечение контроля загрязненности атмосферы, поверхностных вод и почвы. Основные положения».

Методики выполнены с использованием современных физико-химических методов исследования, метрологически аттестованы и дают возможность контролировать содержание химических веществ меньше уровней их предельно допустимых концентраций (0,5 ПДК) 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 этого документа, — в СанПиН 4630—88 «Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения».

Методические указания одобрены и приняты на бюро секции по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды Проблемной комиссии «Научные основы экологии человека и гигиены окружающей среды» и бюро Комиссии по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Министерства здравоохранения Российской Федерации.

УТВЕРЖДАЮ

Главный государственный санитарный врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко

16 марта 2003 г.

Дата введения: 1 июля 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение Е-капролактама

В воде

Методические указания

МУК 4.1.1209—03

Настоящие методические указания устанавливают газохроматографическую методику количественного химического анализа воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения для определения в ней Е-капролактама в диапазоне концентраций 0,25—10 мг/дм³.

C₆H₁₁NO

Мол. масса 113,16

Е-капролактam (лактam Е-аминокапроновой кислоты) — белые кристаллы, температура плавления — 68—69 °С, температура кипения — 262,5 °С, плотность — 1,4768 г/см³. Растворяется в органических растворителях и воде.

Е-капролактam, относится к 4 классу опасности. ПДК в воде централизованных систем питьевого водоснабжения — 1,0 мг/дм³.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 9,2 %, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерения концентраций Е-капролактама основаны на капиллярном газохроматографическом анализе воды с азотно-фосфорным детектированием, идентификации по времени удерживания и количественном определении методом абсолютной градуировки.

Нижний предел обнаружения в анализируемом объеме пробы — 0,25 мг/дм³.

Определению не мешают углеводороды, спирты, кислоты.

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 азотно-фосфорным

детектором (АФД)

Барометр-анероид М-67

ТУ 2504-1797—75

Весы аналитические лабораторные ВЛА-200

ГОСТ 24104—80Е

Меры массы

ГОСТ 7328—82Е

Микрошприцы на 1, 5 и 10 мм³

фирмы Hamilton (Швейцария)

Посуда стеклянная лабораторная:

- колбы 2-100-2

ГОСТ 1770—74Е

- пипетки, вместимостью 0,1 см³

ГОСТ 29227—91

- пробирки, вместимостью 10 см³

ГОСТ 1770—74Е

Программно-аппаратный комплекс

«ЭКОХРОМ» для регистрации и

обсчета хроматограмм

ТУ 5Е2.148.003

Секундомер СДС пр. 1-2-000

ГОСТ 5072—79

Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2,

ТУ 25-2021.003—88

пределы 0—250 °С, цена деления — 1 °С

3.2. Вспомогательные устройства

Хроматографическая капиллярная колонка

из кварцевого стекла длиной 25 м и

внутренним диаметром 0,3 мм, с жидкой

фазой SE-54 (толщина пленки 5 мкм)

Баня водяная лабораторная

ТУ 61-1-2850—76

Дистиллятор

ТУ 61-1-721—79

Редуктор водородный

ТУ 26-05-463—76

Редуктор кислородный

ТУ 26-05-235—70

3.3. Материалы

Азот сжатый, ос. ч.

ГОСТ 9293—74

Водород сжатый

ГОСТ 3022—89

3.4. Реактивы

Ацетон, ч. д. а. ГОСТ 2603—79
 Вода дистиллированная ГОСТ 6709—77
 Е-капролактамы ГОСТ 7850—86Е

Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов с метрологическими и техническими характеристиками, не хуже указанных.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений с использованием газового хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации приборов, используемых в настоящей методике.

4.2. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005—88.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже инженера-химика, с опытом работы на газовом хроматографе и программно-аппаратном комплексе «ЭКОХРОМ».

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки образцов к анализу проводят в нормальных условиях при температуре воздуха (20 ± 5) °С, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст. и влажности воздуха не более 80 %;
- выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: приготовление растворов, подготовка хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, приготовление анализируемого образца.

7.1. Приготовление растворов

Исходный раствор Е-капролактама для градуировки ($c = 0,5 \text{ мг/см}^3$). В колбу вместимостью 100 см³ вносят 50 мг Е-капролактама, доводят до метки ацетоном и тщательно перемешивают. Срок хранения — 1 год.

7.2. Подготовка хроматографической колонки

Капиллярную колонку помещают в термостат хроматографа и, не подсоединяя к детектору, продувают газом-носителем со скоростью 5,2 см³/мин при температуре 250 °С в течение 7 ч. После охлаждения колонку подключают к детектору, записывают нулевую линию в рабочем режиме. При стабильной нулевой линии колонка готова к работе. Ежедневно перед проведением первого анализа при выходе АФД на рабочий режим проводят кондиционирование колонки при температуре 250 °С в течение 2 ч.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки на градуировочных растворах Е-капролактама в воде. Она выражает зависимость площади пика Е-капролактама на хроматограмме ($mB \cdot c$ — при автоматическом обчете с использованием программно-аппаратного комплекса) от концентрации (мг/дм^3) и строится по 5 сериям растворов для градуировки.

Каждую серию, состоящую из 5 растворов, готовят в пробирках вместимостью 10 см³. Для этого в каждую пробирку вносят 5 см³ дистиллированной воды и добавляют в соответствии с табл. 1 исходный раствор.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации Е-капролактама

Номер раствора	1	2	3	4	5
Объем рабочего раствора ($C = 1 \text{ мг/см}^3$), мм ³	2,5	5,0	10,0	50,0	100,0
Концентрация 1,2,3-бензотриазола в воде, мг/дм ³	0,25	0,5	0,998	4,95	9,8

Пробирку закрывают пробкой, помещают в водяную баню и выдерживают ее при 75—85 °С 60—70 мин. Шприцем отбирают пробу нагретого раствора объемом 5 мм³, вводят смесь в испаритель хроматографа и анализируют при следующих условиях:

температура термостата колонки программируется от 100 (4 мин изотерма) до 150 °С (30 мин изотерма) со скоростью 5 °С/мин; температура испарителя 310 °С; температура детектора 250 °С; расход газа-носителя (азота) 5,2 см³/мин; деление потока в испарителе отсутствует чувствительность шкалы усилителя детектора 2×10^{-12} А; время удерживания Е-капролактама 17 мин 43 с.

На полученных хроматограммах рассчитывают площадь пика Е-капролактама и по средним результатам из 5 серий строят градуировочную характеристику. Градуировку проводят 1 раз в месяц и при смене реактивов.

7.4. Отбор проб

Основные требования к отбору проб по ГОСТ Р 51592—00 и ГОСТ Р 51593—00. Объем отобранной пробы воды должен быть не менее 100 см³. Пробы отбирают в емкости, изготовленные из полимерного материала или стекла. Пробы следует хранить не более 6 ч при температуре не выше 25 °С. Хранение проб более 6 ч проводят по ГОСТ Р 51592—00.

8. Выполнение измерений

Помещают в пробирку 5,0 см³ анализируемой воды, термостатируют и анализируют согласно п. 7.3.

На хроматограмме рассчитывают площади пиков.

Для получения результатов измерения содержания Е-капролактама проводят анализ двух параллельных образцов воды. Перед обработкой любых результатов необходимо проанализировать «холостую пробу» дистиллированной воды по п. 8, чтобы убедиться в отсутствии помех и загрязнений.

9. Обработка (вычисление) результатов измерений

Концентрацию Е-капролактама в воде (мг/дм³) определяют по градуировочной характеристике.

Вычисляют среднее значение концентрации Е-капролактама:

$$\bar{C} = 0,5 \sum_{i=1}^2 C_i$$

Рассчитывают относительную разницу результатов двух параллельных измерений одной пробы:

$$|C_1 - C_2| \leq 0,01 \cdot d \cdot \bar{C}, \text{ где}$$

d — норматив оперативного контроля сходимости, равный 12,9 %.

10. Оформление результатов измерений

Результаты измерений концентраций Е-капролактама в 2 параллельных пробах воды оформляют протоколом в виде: $C_{\text{сп}}, \text{ мг/дм}^3 \pm 9,2\%$ или $C_{\text{сп}} \pm 0,92 C_{\text{сп}}, \text{ мг/дм}^3$ с указанием даты проведения анализа, места отбора пробы, названия лаборатории, юридического адреса организации, ответственного исполнителя и руководителя лаборатории.

11. Контроль погрешности измерений

11.1. *Контроль сходимости.* Выполняют по п. 9. При превышении норматива оперативного контроля сходимости эксперимент повторяют. При повторном превышении норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

11.2. *Оперативный контроль погрешности.* Проводится при смене реактивов, после ремонта прибора. Образцами для контроля являются реальные пробы воды, к которым делается добавка измеряемого вещества в виде раствора. Отбирают 2 пробы воды и к 1 из них делают добавку таким образом, чтобы содержание определяемого вещества увеличилось по сравнению с исходным на 50—150 % и концентрация в пробе не выходила за верхний диапазон. Каждую пробу анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа исходной рабочей пробы — $C_{\text{исх}}$ и рабочей пробы с добавкой C_1 . Результаты анализа исходной рабочей пробы — $C_{\text{исх}}$ и с добавкой — C_1 получают по возможности в одинаковых условиях, т. е. их получает один аналитик с использованием 1 набора мерной посуды, 1 партии реактивов и т. д.

Результаты контроля признаются удовлетворительными, если выполняется условие:

$$|C_1 - C_{\text{исх}} - C| < Kg, \text{ где}$$

C — добавка вещества, мг/дм³;

Kg — норматив оперативного контроля погрешности, мг/дм³.

При внешнем контроле ($P = 0,95$) принимают:

$$Kg = \sqrt{(\Delta C)^2 + (\Delta C_{\text{исх}})^2}, \text{ где}$$

МУК 4.1.1209—03

ΔC^I и $\Delta C_{исх.}$ — характеристика погрешности для исходной пробы и пробы с добавкой, мг/дм³;

$$\Delta C_{исх.} = 0,01 \cdot \delta_{отн.} \cdot C_{исх.}$$

$$\Delta C^I = 0,01 \cdot \delta_{отн.} \cdot C^I$$

При внутрилабораторном контроле ($P = 0,90$) принимают:

$$K'g = 0,84 \cdot Kg$$

При превышении оперативного контроля погрешности эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Методические указания разработаны Е. Е. Сотниковым (Всероссийский центр медицины катастроф «Защита», г. Москва) и А. Г. Малышевой, Л. Ф. Кирьяновой, Д. Б. Каменецкой (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды, г. Москва).