

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

КОНТРОЛЬ И
ЭКСПЛУАТАЦИЯ
СГУЗ
ФЦГиЭ Роспотребнадзора

**Минздрав России
Москва 1997**

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".

УТВЕРЖДЕНО

Первым заместителем Председателя
Госкомсанэпиднадзора России —
заместителем Главного государственного
санитарного врача Российской Федерации
31 октября 1996 г.
МУК 4.1.649—96
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Методические указания
по хромато-масс-спектрометрическому определению
летучих органических веществ в воде**

Настоящие методические указания устанавливают количественный хромато-масс-спектрометрический анализ воды водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водоснабжения для определения в ней содержания летучих органических соединений в диапазоне концентраций 0,001—0,2 мг/дм³.

Физико-химические свойства веществ и их гигиенические нормативы представлены в табл. 1.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей $\pm 25\%$, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерение концентраций летучих органических соединений основано на извлечении их из воды газовой экстракцией, концентрации на твердом полимерном адсорбенте, последующей термической десорбции, криогенном фокусировании в капилляре, газохроматографическом разделении на стек-

Издание официальное

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

длинной капиллярной колонке и идентификации по масс-спектрам.

Нижний предел измерения ароматических углеводородов в объеме пробы 0,05 мкг; галогенсодержащих соединений 0,07 мкг; четыреххлористого углерода 0,1 мкг; кислородосодержащих соединений 0,1 мкг. Определению не мешают присутствие диоксида углерода, этанола, пентана, гексана, 2- и 3-метилоктанов, нонана.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

3.1. Средства измерений

Хромато-масс-спектрометр с магнитным или квадрупольным масс-анализатором
Компьютерная система, обеспечивающая сбор и хранение всех масс-спектров в процессе проведения хромато-масс-спектрометрического анализа

Весы аналитические ВЛА-200

Линейка измерительная

Лула измерительная

Меры массы

Микрошприц МШ—10М

Посуда стеклянная лабораторная

Ротаметр

Секундомер СДС пр. 1—2—000

Шприц стеклянный

вместимостью 100 см³

ГОСТ 24104—80Е

ГОСТ 17435—72

ГОСТ 8309—75

ГОСТ 7328—82Е

ГОСТ 8043—75

ГОСТ 1770—74Е,

20292—80, 25336—82

ГОСТ 5072—79

ГОСТ

3.2. Вспомогательные устройства

Гайки наконечные с прокладками из витона (диаметр отверстия 6,3 мм)

Колонка стеклянная капиллярная хроматографическая длиной 50 м, внутренним диаметром 0,36 мм, покрытая неподвижной фазой SE-30 с толщиной пленки 0,25 мкм

Капилляр стеклянный U-образный длиной 140 мм и диаметром 0,7 мм
Капилляр стеклянный толстостенный длиной 200 мм, наружным диаметром 6,3 мм и внутренним диаметром 0,5 мм

Прибор стеклянный с пористой пластинкой для газовой экстракции длиной 550 мм и диаметром 20 мм

Сосуд Дьюара стеклянный высотой 80 мм и внутренним диаметром 25 мм

Трубки сорбционные из молибденового стекла длиной 200 мм и диаметром 5 и 6 мм
Эксикатор

Электропечь трубчатая длиной

160 мм и диаметром 13 мм

3.3. Материалы

Азот жидкий

Гелий газообразный марки А в баллоне ТУ 51—940—80

Заглушки из фторопласта для сорбционных трубок

Мешочки для активированного

угля марлевые

Стекловата силицированная

3.4. Реактивы

Активированный уголь любой марки

Ацетон, ч. д. а. ГОСТ 2768—84

Бензол, х. ч.

Дихлорметан, х. ч.

1,2-дихлорэтан, х. ч.

1,2-дихлорэтилен, х. ч.

Вода артезианская (дополнительно очищенная кипячением)

м,п-Ксилолы, х. ч. ТУ 6—09—4556—77

о-Ксилол, х. ч.

Силикагель КСК, крупнозернистый

Стирол, х. ч. ТУ 6—09—3999—78

ГОСТ 5955—75

ТУ 6—09—2662—77

ТУ 6—09—2901—78

ТУ 6—09—2667—78

ТУ 6—09—9156—76

Таблица 1
Физико-химические свойства и гигиенические нормативы соединений

Наименование вещества	Формула	Молек. масса	Т _{пл.} , °С	Плотность, г/см ³	Растворимость, г/л	
					вода	этанол эфир
Ацетон	C ₃ H ₆ O	58,08	56,2	0,791	~	~
Бензол	C ₆ H ₆	78,0	80,0	0,879	0,82	~
Толуол	C ₇ H ₈	92,0	110,0	0,867	0,57	~
Этилбензол	C ₈ H ₁₀	106,1	136,2	0,867	0,14	~
м-, п-Ксилолы	C ₈ H ₁₀	106,1	138,3	0,861	н.р	л.р
о-Ксилол	C ₈ H ₁₀	106,1	144,4	0,880	н.р	л.р
Стирол	C ₈ H ₈	104,15	145,2	0,906	т.р	~
Дихлорметан	CH ₂ Cl ₂	84,93	40,1	1,336	20,2	~
1,2-Дихлорэтилен	C ₂ H ₂ Cl ₂	96,94	60,8	1,291	н.р	~
1,2-Дихлорэтан	C ₂ H ₄ Cl ₂	98,95	83,7	1,258	9,2	р
Хлороформ	CHCl ₃	119,37	61,27	1,498	10,0	~
Углерод четыреххлористый	CCl ₄	153,81	76,8	1,632	0,8	~
Бромдихлорметан	CBrCl ₂	163,83				~
Дибромхлорметан	CBr ₂ Cl	208,28				~
Трихлорэтилен	C ₂ HCl ₃	131,38	88—90	1,440	1,0	~
Тетрахлорэтилен	C ₂ Cl ₄	165,82	возг.	2,983	н.р	т.р
Бромформ	CHBr ₃	252,75	150,5	2,891	3,19	~

Продолжение таблицы 1

ПДК мг/л	Класс опасности	Масс-спектры											
		43	58	42	27	39	29	26	44	4	4	4	
2,2	4	100	33	7	6	4	4	4	4	4	4	4	4
0,01	2	78	52	51	77	50	39	79	76	76	76	76	76
0,5	3	100	19	18	15	15	13	7	6	6	6	6	6
0,01	3	91	92	39	65	63	51	90	93	93	93	93	93
0,05	3	100	75	15	12	8	8	6	5	5	5	5	5
0,05	3	91	106	51	92	77	65	39	78	78	78	78	78
0,05	3	100	33	11	8	8	8	8	8	8	8	8	8
0,05	3	91	106	105	77	51	39	92	27	27	27	27	27
0,05	3	100	63	28	14	14	14	8	8	8	8	8	8
0,1	3	91	106	105	77	51	39	92	27	27	27	27	27
0,1	3	104	103	78	51	77	105	52	50	50	50	50	50
0,1	3	100	40	30	26	18	9	9	8	8	8	8	8
7,5	4	49	84	86	51	47	35	48	88	88	88	88	88
0,03	4	100	58	37	30	17	12	9	6	6	6	6	6
0,03	3	61	96	98	96	63	60	25	35	35	35	35	35
0,03	3	100	62	40	36	32	27	17	12	12	12	12	12
0,2	4	62	27	49	64	26	63	51	61	61	61	61	61
0,002	2	100	93	37	32	32	19	12	12	12	12	12	12
0,06	3	83	85	47	35	87	49	37	118	118	118	118	118
0,1	3	100	64	31	15	10	10	5	2	2	2	2	2
0,07	3	117	119	121	47	82	35	84					
0,04	3	100	97	31	29	24	24	16					
0,1	3	83	85	129	47	127	87	48	79	79	79	79	79
0,07	3	100	66	17	16	13	11	11	7	7	7	7	7
0,04	3	129	127	131	208	210	48	47	91	91	91	91	91
0,1	3	100	78	25	14	10	3	9	8	8	8	8	8
0,07	3	95	130	132	60	97	35	134	47	47	47	47	47
0,04	3	100	90	85	65	64	40	27	26	26	26	26	26
0,1	3	166	164	129	131	168	47	94	35	35	35	35	35
0,1	3	100	79	69	66	48	42	40	35	35	35	35	35
0,1	3	173	171	175	91	93	81	79	92	92	92	92	92
0,1	3	100	52	50	17	16	13	11	10	10	10	10	10

Тензос GC, зернием 0,2 — 0,25 мм

фирмы "Alltech Associates", США

Толуол, х. ч.

Углерод четыреххлористый, х. ч.

Хлороформ, бромдихлорметан,

дихлорхлорметан, трихлорэтилен,

тетрахлорэтилен, бромоформ —

реагенты для хроматографии

фирмы "Alltech Associates" (США)

Этанол для хроматографии

Этилбензол, х. ч.

ГОСТ 5789—78

ГОСТ 20228—74

ТУ 6—09—1710—77

ГОСТ 9385—77

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 хромато-масс-спектрометра соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже инженера-химика, с опытом работы на хромато-масс-спектрометре.

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 $(20 \pm 10)^\circ\text{C}$, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст. и влажности воздуха не более 80 %.

6.2. Выполнение измерений на хромато-масс-спектрометре проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: подготовка сорбционных трубок, приготовление растворов, подготовка

хроматографической системы, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Приготовление сорбционных трубок

Сорбционную трубку заполняют полимерным сорбентом тенакс, закрывают концы тампонами из стекловаты, помещают в нагретую до 300°C трубчатую электропечь и выдерживают в токе гелия при скорости $15\text{ см}^3/\text{мин}$ в течение 24 часов. По окончании кондиционирования трубки с заглушенными концами помещают для хранения в промывтый и тщательно просушенный эксикатор, на дно которого насыпан слой сухого силикагеля КСК, а по бокам расположены марлевые мешочки с активированным углем.

7.2. Приготовление растворов

Исходный раствор ацетона в воде ($c = 1\text{ мг}/\text{см}^3$). 50 мг ацетона вносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 , доводят артезианской водой до метки и перемешивают. Срок хранения — 1 месяц при 4°C .

Рабочий раствор ацетона в воде ($c = 4\text{ мг}/\text{дм}^3$). 1 см^3 исходного раствора вносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3 , доводят артезианской водой до метки и перемешивают. Срок хранения — 1 месяц при 4°C .

Исходный раствор бензола, толуола, этилбензола, о-, м-, п-ксилолов и стирола ($c = 1\text{ мг}/\text{см}^3$). 50 мг каждого из ароматических соединений вносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 , доводят этиловым спиртом до метки и перемешивают. Срок хранения — 1 месяц при 4°C .

Рабочий раствор бензола, толуола, этилбензола, о-, м-, п-ксилолов и стирола ($c = 4\text{ мг}/\text{дм}^3$). 1 см^3 исходного раствора вносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3 , доводят артезианской водой до метки и перемешивают. Срок хранения — 1 месяц при 4°C .

Исходный раствор галогенсодержащих веществ ($c = 1\text{ мг}/\text{см}^3$). 50 мг каждого из соединений вносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 , доводят этиловым спиртом до метки и перемешивают. Срок хранения — 1 месяц при $+4^\circ\text{C}$.

Рабочий раствор галогенсодержащих веществ ($c = 4\text{ мг}/\text{дм}^3$). 1 см^3 исходного раствора вносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3 , доводят артезианской водой до метки и перемешивают. Срок хранения — 1 месяц при 4°C .

7.3. Подготовка хроматографической системы

На крышке термостата газового хроматографа устанавливают штатив с вертикально закрепленной на нем трубчатой электропечью, внутри которой

помещают толстостенный стеклянный капилляр, к которому подводят газ-носитель гелий. Выход капилляра с помощью накидных гаек с прокладками из витона соединяют с U-образным стеклянным капилляром, который, в свою очередь, подсоединяют непосредственно к стеклянной капиллярной хроматографической колонке. После того, как газовая линия хроматографической системы проверена на отсутствие утечек гелия, закрывают дверцу термостата хроматографа и проводят кондиционирование хроматографической колонки в токе гелия, поднимая температуру термостата со скоростью 6 °С/мин до 250 °С. Колонку выдерживают при этой температуре в течение суток. После охлаждения термостата хроматографа до комнатной температуры выход-колонки подсоединяют к молекулярному сепаратору масс-спектрометра и записывают нулевую линию. При отсутствии заметных флуктуаций система готова к работе.

7.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают на градуировочных растворах летучих органических соединений в воде. Она выражает зависимость площади пика (безразмерные компьютерные единицы) от концентраций (мг/дм³) каждого соединения и строится по 4-м сериям градуировочных растворов. Для этого в мерную колбу вместимостью 1000 см³ в соответствии с табл. 2 помещают исходные растворы каждого из соединений, доводят артезианской водой до метки и перемешивают.

Таблица 2
Градуировочные растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций летучих органических веществ

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем рабочего р-ра (с = 4 мг/дм ³), см ³	0,25	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20	50
Концентрация вещества, мкг/дм ³	1,0	2,0	4,0	8,0	20	40	80	200

Учитывая нелинейность детектора полного ионного потока в диапазоне концентраций 0,001—0,2 мг/дм³, градуировочный график разбивают на 2 поддиагона: а) 0,001—0,02 мг/дм³ и б) 0,02—0,2 мг/дм³.

При построении градуировочного графика (а) в стеклянный прибор с пористой пластинкой с помощью стеклянного шприца вносят 100 см³ градуировочного раствора, подсоединяют к выходному патрубку прибора сорбционную трубку с тенаксом, к выходному газ-носителю гелий и

при температуре 20 °С в течение 10 минут проводят газовую экстракцию, пропуская гелий со скоростью 200 см³/мин. При построении градуировочного графика (б) газовую экстракцию проводят из объема 20 см³.

Градуировку детектора полного ионного тока хромато-масс-спектрометра проводят при следующих условиях:

Температура хроматографической колонки в течение 5 минут комнатная, а затем программируемая до 240 °С со скоростью 6 °С/мин
Температура термодесорбции 280—300 °С
Расход газа-носителя 1,6 см³/мин
Шкала усилителя детектора 2 В
Полного ионного тока 20 эВ
Ионизирующее напряжение в момент записи хроматограммы 20 эВ
Ионизирующее напряжение в момент записи масс-спектра 70 эВ
Ток эмиссии 50 мкА
Ускоряющее напряжение 3500 В
Температура ионного источника 270 °С
Температура сепаратора 200 °С
Диапазон сканируемых масс 25—236 а. е. м. (ат. ед. массы)

Скорость сканирования магнитного

поля магнита 250 масс/сек

Находящийся внутри термостата и соединенный с хроматографической колонкой U-образный стеклянный капилляр погружают в сосуд Дьюара с жидким азотом. Затем, ослабив обжимные гайки, из холодной электропечи извлекают постоянно находящийся в ней толстостенный стеклянный капилляр и вместо него в направлении, обратном движению газа при ведении газовой экстракции, герметично закрепляют сорбционную трубку. В пространство между наружной стенкой сорбционной трубки и внутренней стенкой электропечи помещают термоману от испарителя хроматографа для контроля за температурой термодесорбции. Через 2—3 минуты после вытеснения воздуха из сорбционной трубки включают электропечь, которая постепенно (за 8—10 мин) нагревается от комнатной температуры до 300 °С. Эту температуру выдерживают еще 1—2 минуты, после чего нагрев отключают. В течение этого времени газ-носитель полностью освобождает трубку от сконцентрированного в ней вещества и переносит его в U-образный охлажденный капилляр. По завершении термодесорбции и криогенного фокусирования жидкий азот убирают и U-образный капилляр на 15 секунд погружают в стакан-

чик с налитой в него кипящей водой, в результате чего вещества переносятся в капиллярную хроматографическую колонку. После появления на хроматограмме всех хроматографических пиков нагрев термостата хроматографа отключают, охлаждают хроматографическую колонку до комнатной температуры и извлекают охлажденную сорбционную трубку из электропечи, вставляя вместо нее толстостенный стеклянный капилляр.

На полученных хроматограммах рассчитывают площади пиков соединений и по средним результатам из 4-х серий строят градуировочную характеристику для каждого из компонентов. Градуировку проверяют 1 раз в полгода, либо сразу после юстировки или ремонта хромато-масс-спектрометра.

7.5. Отбор проб

Пробы воды объемом 150—180 см³ отбирают согласно ГОСТу 4979—49, 2874—87—4, 17.1.5.04—81 в тщательно промытые и просушенные стеклянные емкости темного стекла с навинчивающимися пробками, не оставляя воздушного пространства под пробкой. Отобранные пробы воды хранят при + 4 °С, срок хранения — 5 дней.

8. Выполнение измерений

Стеклянные емкости с отобранными пробами воды извлекают из холодильника и выдерживают 2—3 часа при комнатной температуре. Затем с ними проводят все операции, описанные в п.7.4. Одновременно с нагреванием стеклянного U-образного капилляра и переносом компонентов пробы в хроматографическую колонку включают компьютерную программу автоматического сканирования магнитного поля масс-спектра и сбора масс-спектрометрической информации. По окончании хроматографического анализа из массива масс-спектров формируют хроматограмму полного ионного тока, по которой проводят идентификацию обнаруженных соединений. Идентификация состоит в сравнении записанных масс-спектров со стандартными (см. табл. 1).

9. Вычисление результатов измерений

Концентрацию каждого идентифицированного вещества (мг/дм³) определяют по его градуировочной характеристике после компьютерного интегрирования хроматограммы полного ионного тока.

Методические указания разработаны А. Г. Малышевой и Е. Г. Растяпниковым (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН, г. Москва).