

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение концентраций химических веществ в воде централизованного хозяйственно- питьевого водоснабжения хемилюминисцентным методом

**Сборник методических указаний
МУК 4.1.965—4.1.968—00**

ББК 51.21
О60

О60 **Определение концентраций химических веществ в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения хемиллюминисцентным методом: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2000.—32 с.**

ISBN 5—7508—0251—5

1. Методические указания разработаны Федеральным центром госсанэпиднадзора Минздрава Российской Федерации (Н. С. Ластенко, И. В. Брагина, В. Б. Скачков) и ВАХЗ, ЭНТЦ «ЭкМОС» (В. А. Ишутин, А. А. Стехин, И. А. Пушкин, Г. В. Яковлева, А. А. Симонов)

2. Утверждены и введены в действие Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 22 марта 2000 г.

3. Введены впервые.

ББК 51.21

Редакторы Пастухов В. В., Максакова Е. И.
Технический редактор Смирнов В. В.

Подписано в печать 13.06.00

Формат 60x90/16

Тираж 3000 экз.

Печ. л. 2,0
Заказ 85

ЛР № 021232 от 23.06.97 г.

Министерство здравоохранения Российской Федерации
101431, Москва, Рахмановский пер., д. 3

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
Издательским отделом
Федерального центра госсанэпиднадзора Минздрава РФ
125167, Москва, проезд Аэропорта, 11.
Отделение реализации, тел. 198-61-01

ISBN 5—7508—0251—5

© Федеральный центр госсанэпиднадзора
Минздрава России, 2000

Содержание

Область применения	4
Определение концентрации остаточного свободного хлора в питьевой и пресной природной воде хемиллюминесцентным методом: МУК 4.1.965—00	6
Определение общего железа в питьевой и пресной воде хемиллюминесцентным методом: МУК 4.1.966—00	13
Определение концентрации общего хрома в питьевой и пресной воде хемиллюминесцентным методом: МУК 4.1.967—00	20
Определение концентрации меди в питьевой и пресной воде хемиллюминесцентным методом: МУК 4.1.968—00	27

УТВЕРЖДАЮ

Главный государственный
санитарный врач
Российской Федерации

Г. Г. Онищенко

22 марта 2000 г.

Дата введения: 1 июня 2000 г.

**Определение концентраций химических веществ в воде
централизованного хозяйственно-питьевого
водоснабжения хемилюминисцентным методом**

**Сборник методических указаний
МУК 4.1.965—4.1.968—00**

Область применения

Методические указания по определению концентраций химических веществ в воде предназначены для использования в работе 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.

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ГОСТа 8.563 «Методики выполнения измерений», ГОСТа 17.0.0.02—79 «Охрана природы. Метрологическое обеспечение контроля загрязнения атмосферы, поверхностных вод и почвы».

Издание официальное

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

Методики выполнены с использованием современных хемилюминесцентных методов исследования 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 воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества»

УТВЕРЖДАЮ

Главный государственный
санитарный врач
Российской Федерации

Г. Г. Онищенко

22 марта 2000 г.

МУК 4.1.965—99

Дата введения: 1 июня 2000 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение концентрации остаточного свободного хлора
в питьевой и пресной природной воде
хемиллюминесцентным методом**

Настоящие методические указания устанавливают методику хемиллюминесцентного количественного химического анализа воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения для определения в ней содержания остаточного свободного хлора в диапазоне концентраций от 0,01—2,0 мг/дм³.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей $\pm 10\%$ при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерения

Измерение концентрации активного свободного хлора основано на его способности инициировать хемиллюминесценцию люминола в щелочной среде, интенсивность которой пропорциональна его концентрации в анализируемой пробе. Концентрирование активного свободного хлора из воды не осуществляют. Нижний предел измерения 0,0001 мкг.

Издание официальное

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

3. Средства измерений, материалы, реактивы, посуда

3.1. Средства измерений

Хемиллюминометр ЛИК	ТУ 000000 АЖП
pH-метр	ГОСТ 22261—82
Весы аналитические лабораторные типа ВЛА-200	ГОСТ 24104—80 Е
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, пределы 0—55 °С, цена деления 1 °С	ГОСТ 215—73
Колбы стеклянные с шлифованной пробкой вместимостью 50, 100, 250 и 500 см ³	ГОСТ 1770—74
Стаканы стеклянные лабораторные вместимостью 50, 100 см ³	ГОСТ 25336—82
Пробирки химические 10/150	ГОСТ 19198—80
Мерный цилиндр емкостью 50 см ³	ГОСТ 1770—74
Дозатор пипеточный П 1	ТУ 64—1—3329—81

3.2. Вспомогательные средства

Чашки фарфоровые	ГОСТ 9147—80
Капельница	ГОСТ 25336—82

3.3. Материалы

Бумага фильтровальная

3.4. Реактивы

Реактив на основе люминола	ГО—33.10.000.01
Гипохлорид кальция (натрия) или хлорная известь	
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Кислота серная, х. ч.	ГОСТ 4204—77
Кислота соляная, х. ч.	ГОСТ 3118—77
Метиловый оранжевый, ч. д. а.	ГОСТ 10816—64

4. Требования безопасности

4.1. При работе с реактивами соблюдают требование безопасности, установленные для токсичных, едких и легковоспламеняющихся веществ по ГОСТу 12.1.005—88.

4.2. При выполнении измерений с использованием прибора ЛИК соблюдают правила электробезопасности по ГОСТу 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускаются лица, имеющие квалификацию техника-химика с опытом работы на приборе ЛИК.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдаются следующие условия:

6.1. Приготовление растворов и подготовка проб к анализу проводятся в нормальных условиях при температуре воздуха 20 ± 15 °С, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст., влажности воздуха до 90 %.

6.2. Измерения на приборе ЛИК проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору ЛИК.

7. Подготовка к выполнению измерений

7.1. Подготовка к построению градуировочного графика

7.1.1. Открывают водопроводный кран и через 10 минут после истечения из него воды трижды ополаскивают 2—3 литровую банку и наливают в нее 1,5—2,0 (2,5—3,0) дм³ воды. Банку закрывают бумажной салфеткой и дают ей отстояться в течение 24 часов при комнатной температуре. РН-метром измеряют водородный показатель и серной (азотной) кислотой доводят его до значения ($4,5 \pm 0,2$).

7.1.2. Приготовление хлорной воды.

Колбу с шлифованной пробкой емкостью 500 см³ трижды ополаскивают водой, приготовленной по п. 7.1.1. и наливают в нее 400 см³ этой воды. Затем в колбу вносят навеску гипохлорида кальция или хлорированную воду с известной концентрацией активного свободного хлора в таком количестве, чтобы в 1000 см³ исходной воды содержалось 2,0—2,5 мг остаточного хлора. После этого в колбу вносят воду, приготовленную по п. 7.1.1. до метки, закрывают ее пробкой и содержимое тщательно перемешивают встряхиванием в течение 5 мин.

7.2. Определение исходной концентрации активного свободного хлора в хлорной воде

7.2.1. Приготовление 0,005 %-ного раствора метилового оранжевого. 50 мг метилового оранжевого растворяют в дистиллированной воде, в колбе вместимостью 1000 см³, 1 см³ этого раствора эквивалентен 0,0217 мг остаточного свободного хлора.

7.2.2. Приготовление 5 N раствора соляной кислоты.

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ наливают 60—70 см³ дистиллированной воды и медленно, порциями прибавляют 40 см³ концентрированной соляной кислоты, дистиллированной водой доводят объем колбы до метки.

7.2.3. Определение концентрации остаточного свободного хлора. 100 см³ анализируемой хлорной воды наливают в фарфоровую чашку, добавляют 3 капли 5 N раствора соляной кислоты, перемешивают и быстро титруют раствором метилового оранжевого до появления не исчезающей розовой окраски. Концентрацию остаточного свободного хлора вычисляют по формуле:

$$X = \frac{0,04 + (v \cdot 0,0217) \cdot 100}{V} \quad (\text{мг/дм}^3), \text{ где}$$

v – количество 0,005 %-ного раствора метилового оранжевого, пошедшего на титрование, см³;

0,0217 – титр раствора метилового оранжевого;

0,04 – эмпирический коэффициент;

V – объем исходной хлорной воды пробы, см³.

7.4. Построение градуировочного графика

7.4.1. Проведение анализа хлорной воды с исходной концентрацией остаточного свободного хлора на приборе ЛИК.

Внимание! При построении графика во избежание загрязнения реактива одна насадка дозатора пипеточного используется только для отбора реактива, а вторая – хлорной воды.

Крышку прибора передвигают до упора вперед, снимают крышку-дозатор, извлекают из реакционной камеры кювету из стекла и наливают в нее 0,1 см³ реактива на основе люминола дозатором пипеточным. Кювету с реактивом помещают в реакционную камеру и закрывают ее крышкой-дозатором. Затем в полость крышки-дозатора вносят 0,2 см³ хлорной воды, приготовленной по п. 7.1.2 дозатором пипеточным, предварительно сменив у него накопчик.

Крышку прибора передвигают до упора назад, нажимают на нее рукой, снимают показания прибора. Определение повторяют 5 раз, вычисляют среднее значение сигнала, которое будет соответствовать исходной концентрации остаточного свободного хлора в приготовленной хлорной воде.

7.4.2. Приготовление разведений из исходной хлорной воды.

5 чистых пробирок с притертой пробкой трижды ополаскивают водой, приготовленной по п.7.1.1. В каждую пробирку вносят соответственно:

1 – 0,5 см³; 2 – 1,0 см³; 3 – 1,5 см³; 4 – 2,0 см³; 5 – 2,5 см³ исходной хлорной воды, приготовленной по п. 7.1.2. , в эти же пробирки вносят соответственно:

1 – 4,5 см³; 2 – 4,0 см³; 3 – 3,5 см³; 4 – 3,0 см³; 5 – 2,5 см³ воды, приготовленной по п. 7.1.1. Пробирки закрывают пробками и содержимое тщательно перемешивают, встряхивая в течение 3 минут. Если исходная концентрация свободного активного хлора в воде была 2,0 мг/дм³, то: в пробирке 1 – 0,2 мг/дм³, в пробирке 2 – 0,4 мг/дм³, в пробирке 3 – 0,6 мг/дм³, в пробирке 4 – 0,8 мг/дм³, в пробирке 5 – 1,0 мг/дм³.

После приготовления разведений хлорной воды их анализируют на приборе ЛИК, как указано в п. 7.4.1. и по полученным данным строят градуировочный график в координатах: величина измеряемого сигнала (отн. единицы) – концентрация свободного активного хлора (мг/дм³).

Построенный график уточняют и корректируют только после поверки прибора ЛИК (1 раз в год) путем анализа трех разведений хлорной воды с известной концентрацией.

8. Выполнение измерений концентрации остаточного свободного хлора в водопроводной воде

8.1. Определение остаточного свободного хлора в воде

Открывают водопроводный кран и через 10 минут после истечения из него воды в мерный стакан объемом 100 см³ отбирают 70—80 см³ и анализируют ее на приборе ЛИК, как указано в п. 7.4.1. Вычисляют среднее значение сигнала и по градуированному графику определяют искомую величину концентрации остаточного свободного хлора.

8.2. Определение связанного остаточного свободного хлора

В мерный стакан объемом 100 см³ вносят 2 капли 20 %-ной серной кислоты. Открывают водопроводный кран и через 10 минут после истечения из него воды, в стакан отбирают 50—60 см³ воды, перемешивают 1 минуту и анализируют на приборе ЛИК, как указано в п. 7.4.1.

Вычисляют среднее значение сигнала, по градуировочному графику определяют искомую концентрацию и из полученного значения вычитают величину концентрации остаточного свободного хлора, полученную по п. 8.1. По разности определяют концентрацию связанного свободного хлора в виде хлор, дихлорамина.

8.3. Определение хлороемкости воды

В исходную очищенную воду порциями добавляют хлор, перемешивают, отбирают пробу объемом 100 см³, через 30 минут после прибавления хлора анализируют на приборе ЛИК, как указано в п. 7.4.1. Величина сигнала на приборе должна соответствовать концентрации остаточного свободного хлора 0,01—0,02 мг/дм³.

9. Оформление результатов измерений

Результаты измерений оформляются протоколом по форме:

Протокол №

Протокол определения остаточного хлора

1. Дата проведения анализа _____
2. Место отбора пробы _____
3. Название лаборатории _____
4. Юридический адрес _____

Результаты химического анализа

№ пробы	Определяемый ин-гредиент	Концентрация, мг/дм ³	Погрешность измерения, %

Ответственный исполнитель
Заведующий лабораторией

10. Контроль погрешности измерения

Контроль погрешности измерения содержания в воде хлора проводят с помощью приготовленной хлорной воды с концентрацией в ней хлора 2,0—2,5 мг/дм³.

Рассчитывают среднее значение результатов измерений содержания по формуле:

$$\bar{C} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n C_i, \text{ где}$$

n – число измерений;

C_i – результат измерений;

i – число измерений в серии;

\bar{C} – среднее арифметическое значение измерений.

Полученное значение должно удовлетворять условию:

$$C - \Delta \leq C_i \leq C + \Delta, \text{ где}$$

Δ – граница погрешности результата измерения, мг/дм³.

Рассчитывают среднеквадратическое отклонение результата измерений концентраций хлора, введенного в воду и выражают в единицах концентрации

$$S = \sqrt{(C_i - C) / n - 1}$$

и относительную квадратичную погрешность результата измерения содержания (хлора, железа, хрома, меди)

$$S_{\text{отн.}} = \frac{S}{\bar{C}} \cdot 100 \%$$

Сравнивают полученные значения отклонения результата измерений с предельно допустимыми погрешностями. Если выполняется условие $S_{\text{отн.}} \leq \Delta$, то воспроизводимость измерения является удовлетворительной. Если нет, то устраняют причины.