

Методические указания по методам контроля МУК 4.1.4104-24 "Газохроматографическое определение массовой концентрации винилацетата в воде" (утв. Федеральной службой по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека от 25 декабря 2024 г.)

Методические указания по методам контроля МУК 4.1.4104-24
"Газохроматографическое определение массовой концентрации винилацетата в воде"
(утв. Федеральной службой по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека от 25 декабря 2024 г.)

Дата введения 25 марта 2025 г.
Взамен МР 2915-82

I. Общие положения и область применения

1.1. Настоящие методические указания по методам контроля (далее - МУК) описывают порядок применения метода газовой хроматографии для определения массовой концентрации винилацетата в воде питьевой систем централизованного, в том числе горячего, и нецентрализованного водоснабжения, в воде подземных и поверхностных водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, в воде плавательных бассейнов и аквапарков в диапазоне 0,1 - 0,4 мг/дм³.

1.2. МУК носят рекомендательный характер.

II. Физико-химические свойства

2.1. Винилацетат - этенилацетат; уксусной кислоты виниловый эфир¹. Брутто формула C₄H₆O₂. Молекулярная масса 86,09 г/моль. CAS N 10805-4.

2.2. Физические и химические свойства.

Бесцветная, летучая, легковоспламеняющаяся жидкость с эфирным запахом. Давление пара (при температуре плюс 20 °С) 11,7 кПа (88 мм.рт.ст.). Растворимость в воде при температуре плюс 20 °С: 2 г/100 см³ (слабая). Температура плавления минус 93,2 °С, температура кипения плюс 72,7 °С. Хорошо растворим в ароматических углеводородах (бензоле, толуоле, ксилоле) и во многих других органических растворителях (спирте, эфире, гексане).

2.3. Краткая токсикологическая характеристика.

Согласно классификации опасности веществ, загрязняющих воду, винилацетат относится ко 2 классу (высоко опасный). Лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический. Винилацетат может поступать в воду в результате водоподготовки и миграции из материалов и реагентов. Острая пероральная токсичность (LD₅₀) для крыс > 3500 мг/кг, острая ингаляционная токсичность (LC₅₀) для крыс > 15810 мг/м³.

2.4. Область применения.

Основное применение винилацетата - промышленное. Мономер винилацетата используется в качестве промежуточного продукта для гомополимеризации и получения поливинилацетата, поливинилового спирта, а также сополимеризации с другими веществами, главным образом с винилхлоридом. Полимеры и сополимеры винилацетата имеют хорошие адгезионные, оптические, электроизоляционные и волокнообразующие свойства.

III. Погрешность измерений

3.1. При соблюдении условий проведения анализа и методики, изложенной в настоящих МУК, погрешность² (и её составляющие) результатов измерений при доверительной вероятности P = 0,95 не превышает значений, приведенных в табл. 3.1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 3.1

Метрологические характеристики

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм ³	Показатель точности (граница относительной погрешности, $P = 0.95$), $\pm \delta$, %	Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r , %	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R , %
Вода	0,1 - 0,4	25	4	5,6	11	16

IV. Метод измерений

4.1. Измерения концентраций винилацетата выполняют методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором.

4.2. Измерение винилацетата основано на его извлечении из водных растворов гексаном и определении с использованием кварцевой капиллярной колонки, идентификации винилацетата по времени удерживания и количественном определении методом абсолютной градуировки.

4.3. Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы - 0,1 мг/дм³.

V. Средства измерений, реактивы, вспомогательное оборудование, устройства и материалы

5.1. При выполнении измерений и подготовке проб применяют средства измерений, реактивы, вспомогательное оборудование, устройства и материалы, приведенные в табл. 5.1 - 5.3.

Таблица 5.1

Средства измерений

Наименование средств измерения	Обозначение и наименование документов, технические характеристики
Весы лабораторные аналитические	Предел допустимой погрешности $\pm 0,001$ г, ГОСТ Р 53228-2008
Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором (далее - ГХ-ПИД)	Внесено в Реестр "Утвержденные типы средств измерений" Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений. Предел детектирования для винилацетата не более 0,1 мг/дм ³ , относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала детектора не более 2 %, программное обеспечение для обработки полученных результатов измерений
Прибор/ приборы для измерения атмосферного давления, температуры	Внесено в Реестр "Утвержденные типы средств измерений" Федерального информационного фонда по

и влажности воздуха	обеспечению единства измерений. Диапазон измерения 600 - 800 мм.рт.ст., пределы допускаемых погрешностей $\pm 0,5$ мм.рт.ст., цена деления шкалы 1,0 мм.рт.ст.
Колбы мерные	2-го класса точности 2-10-2, 2-50-2, ГОСТ 1770-74
Микрошприц	Вместимость 10 мм ³
Пипетки градуированные	2-го класса точности, вместимость 0,5; 1,0; 10 см ³ , ГОСТ 29227-91
Дозаторы переменного объема	10-100 мм ³ , 100-1000 мм ³ , ГОСТ 28311-2021
Цилиндры мерные	2-го класса точности 2-100-2, ГОСТ 1770-74
Секундомер механический	2-го класса точности, цена деления шкалы: секундной - 0,2 с; минутной - 1 мин, допустимая погрешность при температуре плюс (20 $\pm$ 5) °С в пределах $\pm 1,0$ с
Примечание: допускается использование средств измерения с аналогичными или улучшенными характеристиками.	

Таблица 5.2

Реактивы

Наименование реактива	Обозначение и наименование документов, технические характеристики
Винилацетат	Аналитический стандарт, чистое вещество для хроматографии
Гексан	Для высокоэффективной жидкостной хроматографии, чистота не менее 95,0 %
Азот газообразный	Объемная доля основного вещества не менее 99,996 %, ГОСТ 9293-74
Вода для лабораторного анализа	Бидистиллированная или деионизованная, 2-й степени чистоты, ГОСТ Р 52501-2005
Натрий хлористый	Химически чистый, ГОСТ 4233-77
Натрий серноокислый	Химически чистый, ГОСТ 4166-78
Примечание: допускается использование реактивов с более высокой квалификацией, не требующей дополнительной очистки растворителей.	

Таблица 5.3

Вспомогательное оборудование, устройства, материалы

Наименование вспомогательного оборудования, устройств, материалов	Обозначение и наименование документов, технические характеристики
Хроматографическая колонка	Капиллярная, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, со слоем неподвижной жидкой фазы полиэтиленгликоль толщиной 1,0 мкм
Воронки химические	Конусные диаметром 40 - 45 мм, ГОСТ 25336-82
Делительная воронка на 250 см ³	Воронка ВД-3-250 ХС ГОСТ 25336-82
Груша резиновая	-
Экстрактор	Диапазон частоты вращения вала перемешивающего устройства 200 - 3500 об/мин, диапазон показаний секундомера 0 - 100 мин
Ультразвуковая ванна	Объем ванны 2,8 дм ³ , таймер 1 - 25 мин, термостат 20 - 65 °С

Бидистиллятор/система получения сверхчистой воды	Поглощение сферическим активированным углем, обратный осмос, ионный обмен, УФ-облучение
Примечание: допускается использование вспомогательного оборудования, устройств и материалов с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.	

VI. Требования безопасности

6.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами в соответствии с ГОСТ 12.1.007-76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками в соответствии с ГОСТ 12.1.019-2017, а также требования, изложенные в эксплуатационной документации на используемые средства измерений и вспомогательное оборудование.

6.2. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения в соответствии с ГОСТ 12.4.009-83, приточно-вытяжную вентиляцию в соответствии с ГОСТ 12.4.021-75 и водопровод.

6.3. Измерения в соответствии с настоящими МУК может выполнять специалист, имеющий опыт работы на газовом хроматографе, освоивший данную методику.

VII. Условия измерений

7.1. При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха плюс 15 - 30 °С и относительной влажности не более 80 %;
- выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

VIII. Подготовка к выполнению измерений

8.1. При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: подготовка средств измерений и вспомогательных устройств, приготовление растворов, установление градуировочной характеристики.

8.2. Подготовку хроматографа, капиллярной колонки проводят в соответствии с эксплуатационными документами.

8.2.1. Колонку предварительно кондиционируют, не соединяя выходные концы колонок с детектором, нагревая в термостате хроматографа до температуры плюс 240 °С и выдерживая при этой температуре в течение 4 ч. Условия кондиционирования (температура и время) могут быть заданы программным обеспечением на лабораторное оборудование (ГХ-ПИД), что не требует дополнительного контроля отдельными средствами измерений. Вход в детектор при этом заглушают графитовыми прокладками. После охлаждения термостата колонок хроматографа выходные концы колонки подсоединяют к ГХ-ПИД. Контролируют шум и дрейф нулевой линии на соответствие эксплуатационным документам прибора. Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала пламенно-ионизационного детектора должен быть не более $2 \cdot 10^{-14}$ А. Дрейф нулевого сигнала пламенно-ионизационного детектора должен быть не более $4 \cdot 10^{-13}$ А/ч. Если данные показатели не соответствуют установленным требованиям, необходимо выявить и устранить причины.

8.3. Приготовление растворов.

8.3.1. Приготовление основного раствора винилацетата в н-гексане.

В мерной колбе вместимостью 50 см³ взвешивают с точностью до третьего десятичного знака 0,5 г винилацетата, доводят до метки н-гексаном.

Величина навески с учетом содержания винилацетата в аналитическом стандарте (m_{CO}), г, рассчитывается по формуле (1):

$$m_{CO} = \frac{100 * m_T}{A}, (1)$$

где: m_T - теоретически рассчитанная масса навески стандартного образца при 100 % содержании основного вещества, г;

A - аттестованное значение стандартного образца, % (содержание основного вещества).

Аттестованное значение массовой концентрации исходного раствора винилацетата (B), г/см³, рассчитывают по формуле (2):

$$B = \frac{m_{CO}}{V_{p-ра}}, (2)$$

где: m_{CO} - величина навески с учетом содержания винилацетата в аналитическом стандарте, г;

$V_{p-ра}$ - объем исходного аттестованного раствора, см³.

Основной раствор стабилен при хранении в колбе с притертой пробкой при температуре плюс 2 - 8 °С в течение 1 месяца.

8.3.2. Рабочий раствор винилацетата в н-гексане с массовой концентрацией 10 мг/дм³ готовят из основного раствора методом разбавления. Для этого в мерную колбу на 100 см³ дозатором (или пипеткой) вносят 0,1 см³ исходного раствора винилацетата, доводят объем в колбе до метки н-гексаном и перемешивают. Раствор стабилен при хранении в колбе с притертой пробкой при температуре плюс 2 - 8 °С в течение 2 недель.

8.3.3. Приготовление градуировочных растворов винилацетата для установления градуировочной характеристики. Для получения серии градуировочных растворов в мерные колбы вместимостью 10 см³ вносят 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 см³ рабочего раствора винилацетата, доводят объемы в колбах до метки н-гексаном и перемешивают. Получают серию градуировочных растворов с массовыми концентрациями винилацетата: 0,1 мг/дм³; 0,2 мг/дм³; 0,3 мг/дм³; 0,4 мг/дм³. Градуировочные растворы готовят в день проведения градуировки.

8.4. Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади хроматографического пика от массовой концентрации винилацетата в растворе (мг/дм³), устанавливают по пяти сериям из четырех градуировочных растворов винилацетата. Градуировочная зависимость считается приемлемой, если рассчитанное значение квадрата коэффициента корреляции для градуировочной кривой составляет 0,99.

8.5. В инжектор хроматографа вводят по 3 мм³ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования, указанных в п. 10.3. Устанавливают площади пиков винилацетата, на основании которых строят градуировочную зависимость.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят в начале и по окончании каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее двух образцов растворов для градуировки, содержание винилацетата в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,1 до 0,4 мг/дм³.

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для каждого используемого для контроля градуировочного раствора величина расхождения (A), рассчитанная по формуле (3), не превышает норматива контроля погрешности (B) - соотношение (4):

$$A = \frac{|X - C|}{C} \times 100 ; (3)$$

$$A \leq B, (4)$$

где: A - величина расхождения, %;

X - концентрация винилацетата в пробе при контрольном измерении, мкг/дм³;

C - известная концентрация градуировочного раствора, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/дм³;

B - норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, % (равен 10 % при P=0,95).

Если величина расхождения (A) превышает 10 %, делают вывод о невозможности применения градуировочной характеристики для дальнейших измерений. В этом случае выясняют причины нестабильности, устраняют их и проводят повторную градуировку хроматографа, используя свежеприготовленные растворы.

IX. Отбор и хранение проб

9.1. Отбор проб осуществляют в соответствии с документами по стандартизации³. Воду отбирают в стеклянные бутылки емкостью 0,5 - 1 дм³. Отобранные пробы хранят и транспортируют при температуре не более плюс 10 °С. В лаборатории пробы хранят в холодильнике при температуре плюс 2 - 6 °С не более 3 дней.

X. Выполнение определения

10.1. Анализируемую пробу воды объемом 100 см³ экстрагируют трижды по 30 см³ н-гексаном с помощью экстрактора (1500 об/мин) и ультразвуковой ванны (при комнатной температуре плюс 20 - 25 °С) в течение 3 мин на каждом из устройств. Допускается применение ручного метода экстрагирования с помощью делительной воронки. При образовании эмульсии в системе вода - гексан добавляют 2 г сухого натрия хлористого. Объединенный экстракт пропускают через слой безводного натрия сернокислого. Экстракт переносят в цилиндр и измеряют его объем, который учитывается при измерении массовой концентрации винилацетата (мг/дм³), и вводят аликвоту пробы в испаритель.

10.2. Для оценки фона (чистоты аналитической системы) перед началом работы инжигируют в прибор 1 мм³ чистого растворителя (гексан) и записывают хроматограмму, на которой не должно присутствовать посторонних пиков.

10.3. В испаритель газового хроматографа вводят 3 мм³ экстракта анализируемой пробы воды, подготовленной в соответствии с п. 10.1, далее выполняют хроматографическое разделение в условиях, приведенных в п. 10.4. Записывают хроматограммы и идентифицируют винилацетат по совпадению времени удерживания. Осуществляют не менее 2 параллельных измерений. Устанавливают площадь пика винилацетата.

10.4. Условия хроматографирования⁴.

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

- ГХ-ПИД;
- кварцевая капиллярная колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, со слоем неподвижной жидкой фазы полиэтиленгликоль, толщиной 1,0 мкм;
- температура испарителя: плюс 125 °С;
- температура детектора: плюс 150 °С;
- температура колонки: плюс 50 °С;
- объемный расход водорода: 60 см³/мин;
- объемный расход воздуха: 190 см³/мин;
- сброс газа-носителя: 10,2 см³/мин;
- ориентировочное время выхода винилацетата: 5 мин.

XI. Обработка результатов анализа

11.1. За результат анализа принимают концентрацию винилацетата в хроматографируемом растворе, найденную по градуировочному графику в соответствии с величинами площадей хроматографических пиков.

Идентификация и расчет концентрации вещества в пробах могут быть проведены с помощью компьютерной программы обработки хроматографических данных, включенных в аналитическую систему. В случае отсутствия такой системы концентрацию винилацетата в пробе анализируемой воды (X), мг/дм³, рассчитывают по формуле (5):

$$X = \frac{y \cdot V_1}{V_2}, \quad (5)$$

где: y - найденное количество винилацетата по хроматограмме, мг/дм³;

V_1 - объем экстракта, см³;

V_2 - объем анализируемой пробы воды, см³.

11.2. За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости, условие (6):

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \leq r, \quad (6)$$

где: X_1, X_2 - результаты параллельных определений, мг/дм³;

r - значение предела повторяемости (табл. 3.1).

При невыполнении условия (6) выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

XII. Оформление результатов

12.1. Результат количественного анализа представляют в виде (7):

$$(\bar{X} \pm \Delta) \text{ мг/дм}^3, \quad (7)$$

где: $\bar{X}$ - среднее арифметическое результатов определений, мг/дм³;

Δ - граница абсолютной погрешности, мг/дм³, рассчитанная по формуле (8):

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X}{100}, \quad (8)$$

где: δ - граница относительной погрешности методики (показатель точности по диапазону концентраций, табл. 3.1), %.

Результат измерений должен иметь тот же десятичный разряд, что и погрешность. Если содержание винилацетата менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде: "содержание винилацетата в воде - менее 0,1 мг/дм³"⁵.

XIII. Контроль качества результатов измерений

13.1. Контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с документами по стандартизации⁶. Периодичность и формы контроля определяются руководством по качеству.

Библиографические ссылки

1. Федеральный закон от 30.03.1999 N 52-ФЗ "О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения".
2. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 "Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения".
3. ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 "Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений".
4. ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 "Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений".
5. ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002 "Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений".
6. ГОСТ Р ИСО 5725-5-2002 "Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений".
7. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 "Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике".
8. ГОСТ Р 53228-2008 "Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания".
9. ГОСТ 29227-91 "Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования".
10. ГОСТ 1770-74 "Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия".
11. ГОСТ 28311-2021 "Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний".
12. ГОСТ 9293-74 "Азот газообразный и жидкий. Технические условия".
13. ГОСТ Р 52501-2005 "Вода для лабораторного анализа. Технические условия".
14. ГОСТ 25336-82 "Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры".
15. ГОСТ 12.1.007-76 "Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности".
16. ГОСТ 12.1.019-2017 "Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты".
17. ГОСТ 12.1.004-91 "Пожарная безопасность. Общие требования".
18. ГОСТ 12.4.009-83 "Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание".
19. ГОСТ 12.4.021-75 "Системы вентиляционные. Общие требования".
20. ГОСТ Р 59024-2020 "Вода. Общие требования к отбору проб".

¹ В соответствии с классификацией Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) (англ. International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC).

² ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 "Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения", введенный в действие постановлением Госстандарта России от 23.04.2002 N 161-ст (далее - ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002); ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 "Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений", введенный в действие постановлением Госстандарта России от 23.04.2002 N 161-ст (далее - ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002).

³ ГОСТ Р 59024-2020 "Вода. Общие требования к отбору проб", введенный приказом Госстандарта от 10.09.2020 N 640-ст.

⁴ **Примечание:** допускается проведение анализа в других условиях хроматографирования, обеспечивающих

разделение определяемого вещества.

⁵ **Примечание:** 0,1 мг/дм³ - предел обнаружения винилацетата в воде.

⁶ ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002; ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002; ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 "Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений", введенный в действие постановлением Госстандарта России от 23.04.2002 N 161-ст; ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002 "Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений", введенный в действие постановлением Госстандарта России от 23.04.2002 N 161-ст; ГОСТ Р ИСО 5725-5-2002 "Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений", введенный в действие постановлением Госстандарта России от 23.04.2002 N 161-ст; ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 "Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике", введенный в действие постановлением Госстандарта России от 23.04.2002 N 161-ст.

Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации

А.Ю. Попова