МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
ГУ «Республиканский научно-практический центр гигиены»

СОГЛАСОВАНО
Заместитель директора
БелГИМ

_____ Л Е. Астафьева
_15 ноября 2006г.

УТВЕРЖДАЮ
Главный Государственный
санитарный врач
Республики Беларусь,
зам. министра
здравоохранения

_____ М.И. Римжа
__27 ноября 2006г.
№_____

МЕТОДИКА
выполнения измерений концентраций
ацетона и ацетальдегида в вытяжках модельных сред,
имитирующих пищевые продукты, методом газовой хроматографии

МВИ.МН 2558-2006

МВИ аттестована
РУП «Белорусский государственный институт метрологии»
Свидетельство об аттестации
№ 419/2006
от 15 ноября 2006 г.

Директор ГУ РНПЦГ,
профессор
_____Соколов С. М.

26 ноября 2006г.

Минск 2006

gost.e-ecolog.ru

Учреждение-разработчик:
ГУ Республиканский научно-практический центр гигиены, отдел физико-химических исследований.
Заведующий отделом Марусич Н.И.
(017) 284-13-73

Авторы:

Заведующий отделом физико-химических исследований, кандидат химических наук — Н.И. Марусич

Заведующий лабораторией хроматографических исследований, кандидат химических наук — В.Ф. Новицкий

Научный сотрудник — Г.А. Харникова

АННОТАЦИЯ

Методика выполнения измерений концентраций ацетона и ацетальдегида в вытяжках из полимерных материалов, полученных в модельные среды (модельные растворы), имитирующие пищевые продукты, основана на реакции взаимодействия ацетона и ацетальдегида с 2,4-динитрофенилгидразином (2,4-ДНФГ) в кислой среде, последующей экстракции образовавшихся 2,4-динитрофенилгидразонов ацетона и ацетальдегида толуолом и хроматографировании полученного толуольного экстракта на приборе с детектором по электронному захвату.

1. Область применения

Методика предназначена для центров санэпиднадзора Министерства здравоохранения Республики Беларусь, санитарных лабораторий промышленных предприятий и научно-исследовательских работ, связанных с определением ацетона и ацетальдегида в вытяжках на основе модельных сред.

Настоящая МВИ устанавливает газохроматографическую методику количественного определения содержания ацетона в пределах 0,05-0,2 мг/дм^3 и ацетальдегида в диапа-

зоне 0,1-0,4 мг/дм^3 в вытяжках из полимерных материалов, полученных на основе модельных сред (модельных растворов), имитирующих пищевые продукты (дистиллированная вода, 2 %-ный раствор лимонной кислоты или 2 % раствор уксусной кислоты, содержащий 2 % хлорида натрия).

Ацетальдегид

Химическое название: уксусный альдегид
Брутто формула: CH_3CHO
Молекулярная масса 44,05

Ацетальдегид представляет собой бесцветную летучую жидкость и в больших концентрациях он обладает неприятным удушливым запахом, а при малых концентрациях - приятным запахом плодов яблок. Ацетальдегид имеет плотность 0,783 г/см^3, кипит при температуре 21 ^{0}С. С водой, спиртом, эфиром, бензолом он смешивается во всех соотношениях. На воздухе и особенно при действии кислот ацетальдегид легко полимеризуется.

При высоких концентрациях ацетальдегид вызывает удушье, резкий кашель, головные боли, бронхиты, воспаление легких, а к небольшим концентрациям его возможно привыкание.

Ацетальдегид является важнейшим исходным соединением для получения уксусной кислоты, этилового спирта, бутадиена, пластических масс, в том числе фенопластов, а также используется в производстве зеркал и в парфюмерной промышленности.

Допустимое количество миграции (ДКМ) ацетальдегида в модельные среды, имитирующие пищевые продукты, составляет 0,2 мг/дм^3.

Ацетон

Химическое название: диметилкетон, пропанон
Брутто формула: CH_3COCH_3
Молекулярная масса 58,08

Ацетон представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с характерным запахом, имеющую плотность 0,798 г/см^3 и температуру кипения 56,5 ^{0}С. В воде ацетон растворяется во всех отношениях, хорошо смешивается со многими органическими растворителями.

Ацетон - наркотик, последовательно поражающий все отделы центральной нервной системы, а при вдыхании в течение длительного времени накапливается в организме.

Ацетон применяется в очень больших количествах в лакокрасочной промышленности, а также в производстве кинопленки и как растворитель нитроклетчатки, ацетилклетчатки, резины или метилметакрилатных полимерных смол.

Допустимое количество миграции (ДКМ) ацетона в модельные среды, имитирующие пищевые продукты, составляет 0,1 мг/дм^3.

2. Нормы погрешности

Настоящая МВИ обеспечивает получение результатов измерений ацетона и ацетальдегида в вытяжках, получаемых на основе избранных модельных сред, в указанных диапазонах измерения их концентраций при доверительной вероятности P = 0,95 с показателями точности, правильности, повторяемости и воспроизводимости, приведенными ниже в таблицах 1 и 2.

Таблица 1- Относительные значения показателей точности, правильности, повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности Р = 0,95 МВИ

Наименование измеряемого вещества и модельной среды, в которой проводилось его измерение	Диапазон измерений вещества, мг/дм^3	Показатель повторяемости (СКО повторяемости), σ_r %	Показатель воспроизводимости (СКО воспроизводимости), σ_R%	Показатель правильности. (границы, в которых находится неисключенная систематическая погрешность), $\pm \Delta_c$ %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), $\pm \Delta$ %
Ацетон	**0,05-0,2**				
Дистиллированная вода		8,0	11,0	11,0	19,0
2 % р-р лимонной кислоты		8,0	8,0	9,0	9,0
2 % р-р уксусной кислоты, содержащий 2 % NaCl		8,0	8,0	9,0	14,0
Ацетальдегид	**0,1-0,4**				
Дистиллированная вода		5,0	6,0	12,0	15,0
2 % р-р лимонной кислоты		7,0	8,0	10,0	10,0
2 % р-р уксусной кислоты, содержащий 2 % NaCl		8,0	8,0	10,0	15,0

Таблица 2 - Относительные значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P = 0,95 для двух параллельных определений

Наименование измеряемого вещества и модельной среды, в которой проводилось его измерение	Диапазон измерений вещества, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r %	Предел воспроизводимости (для двух результатов анализа), R %
Ацетон	**0,05-0,2**		
Дистиллированная вода		22,0	30,0
2 % р-р лимонной кислоты		21,0	22,0
2 % р-р уксусной кислоты, содержащий 2 % NaCl		22,0	22,0
Ацетальдегид	**0,1-0,4**		
Дистиллированная вода		13,0	16,0
2 % р-р лимонной кислоты		20,0	23,0
2 % р-р уксусной кислоты, содержащий 2 % NaCl		22,0	22,0

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

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

3.1 Средства измерений

Хроматограф газовый Agilent 6890 (Series GC System) с детектором по электронному захвату

Микрошприц типа МШ-10 ТУ 2-833-106

Весы лабораторные общего назначения ВЛР 200, 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г ГОСТ 24104-2001

Колбы мерные 2-50-2 ГОСТ 1770-74Е

2-100-2 ГОСТ 1770-74Е

Колба коническая	2-250	ГОСТ 1770-74
Пробирки вместимостью 15 $см^3$,	2-15-14/23	ГОСТ 1770-74Е
Стакан химический	1-250	ГОСТ 1770-74
Пипетки градуированные	1-1-2-1	ГОСТ 29227-91
	1-1-2-5	ГОСТ 29227-91
	1-1-2-10	ГОСТ 29227-91

3.2 Вспомогательные устройства и оборудование

Колонка капиллярная	HP-5, длиной 30 м, диаметром 0,53d, толщиной слоя 5 микрон
Встряхиватель горизонтальный IKA HS/KS 260 basic	0-300 дв/мин

Могут быть использованы другие средства измерения и вспомогательные устройства, по точности не уступающие рекомендуемым в методике.

3.3 Материалы и реактивы

Ацетон по ГОСТ 2603-79 (содержание основного вещества 99,5 %)
Ацетальдегид - MERCK, Germany (содержание основного вещества 99 %)

Азот по ГОСТ 9293-74

Толуол по ГОСТ 5789-78

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, раствор 2 н

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72

2,4-динитрофенилгидразин (2,4-ДНФГ) по ТУ 6-09-2394-77

Исходный стандартный раствор ацетона с концентрацией 0,10 мг/$см^3$ (раствор № 1)

Рабочий стандартный раствор ацетона с концентрацией 1,0 мкг/$см^3$ (раствор № 2)

Исходный стандартный раствор ацетальдегида с концентрацией 0,10 мг/$см^3$ (раствор № 3)

Рабочий стандартный раствор ацетальдегида с концентрацией 1,0 мкг/$см^3$ (раствор № 4)

Градуировочные растворы ацетона с концентрациями 0,05; 0,075; 0,1; 0,15 и 0,2 мкг/$см^3$

Градуировочные растворы ацетальдегида с концентрациями 0,1; 0,15; 0,2; 0,30 и 0,40 мкг/$см^3$

Раствор 2,4-динитрофенилгидразина в 2 н соляной кислоте с массовой долей 0,02 %

4. Метод измерений

Измерение концентраций ацетона и ацетальдегида в вытяжках, полученных в модельные среды (модельные растворы), имитирующие пищевые продукты, основано на реакции взаимодействия ацетона и ацетальдегида с 2,4-динитрофенилгидразином (2,4-ДНФГ) в кислой среде, экстракции образовавшихся 2,4-динитрофенилгидразонов ацетона и ацетальдегида толуолом и хроматографировании полученного толуольного экстракта на приборе с детектором по электронному захвату.

Определению не мешает формальдегид и другие карбонилсодержащие соединения жирного ряда.

5. Требования безопасности

К проведению работ по выполнению измерений концентраций ацетона и ацетальдегида в вытяжках на основе модельных сред допускаются лица, изучившие правила по технике безопасности, предусмотренные инструкцией "Основные правила безопасной работы в химической лаборатории" - М, Химия, 1979г. Оператор должен быть подробно ознакомлен со специфическими свойствами ацетона и ацетальдегида и их действием на организм.

При выполнении измерений с использованием газового хроматографа следует соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019-79 и инструкции по его эксплуатации.

6. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке результатов могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее специальное образование, изучившие работу на газовом хроматографе и настоящую методику.

7. Условия выполнения измерений

7.1. При приготовлении модельных растворов и вытяжек на их основе, а также выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия окружающей среды:

-температура воздуха при приготовлении растворов, в том числе градуировочных $(20 \pm 2)\ ^0C$;

-температура воздуха при выполнении измерений $(20 \pm 5)\ ^0C$;

-атмосферное давление 84,0 – 106,7 кПа (630-800 мм.рт.ст.);

-влажность воздуха при температуре 25 ^0C не более 80 %;

-напряжение питающей сети (220 ± 22) В;

-частота переменного тока (50 ± 1) Гц.

7.2 Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору.

8. Подготовка к выполнению измерений

8.1 Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка измерительной и вспомогательной аппаратуры, приготовление градуировочных растворов ацетона и ацетальдегида, установление градуировочной характеристики прибора.

8.2 Подготовка измерительной аппаратуры

Включают хроматограф согласно инструкции по эксплуатации. Устанавливают рабочие режимы для термостата детектора, термостата испарителя и термостата колонки, устанавливают расход газа-носителя. Проводят стабилизацию работы хроматографа на рабочих режимах в течение 30-40 мин.

8.3 Приготовление растворов и реактивов

8.3.1 Приготовление 2н раствора соляной кислоты

170,6 $см^3$ кислоты соляной (ГОСТ 3118-77) разбавляют в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ дистиллированной водой до метки и перемешивают.

8.3.2 Приготовление раствора 2,4-динитрофенилгидразина в 2 н соляной кислоте с массовой долей 0,02 %

0,02 г 2,4-ДНФГ растворяют в 100 $см^3$ 2 н раствора соляной кислоты в конической колбе вместимостью 250 $см^3$ при интенсивном перемешивании на встряхивателе в течение 30 минут.

8.4 Приготовление стандартных растворов

8.4.1 Приготовление исходного стандартного раствора ацетона с концентрацией 0,10 мг/$см^3$(раствор № 1)

5,0 мг ацетона помещают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$и растворяют его в 20 $см^3$ дистиллированной воды, а затем содержимое колбы доводят дистиллированной водой до метки; 1 $см^3$ полученного раствора содержит 0,10 мг ацетона.

Исходный стандартный раствор ацетона устойчив при хранении в холодильнике в течение 14 дней.

8.4.2. Рабочий стандартный раствор ацетона
с концентрацией 1,0 мкг/$см^3$ (раствор № 2) готовят из его исходного стандартного раствора (раствора № 1)

1,0 $см^3$ исходного стандартного раствора ацетона вносят пипеткой вместимостью 1 $см^3$ в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой; 1 $см^3$ полученного раствора содержит 1,0 мкг ацетона. Раствор готовят в день анализа.

*8.4.3.*Приготовление исходного стандартного раствора ацетальдегида с концентрацией 0,10 мг/$см^3$ (раствор № 3)

5,0 мг свежеперегнанного ацетальдегида помещают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ и растворяют в 20 $см^3$ дистиллированной воды, а затем содержимое колбы доводят дистиллированной водой до метки; 1 $см^3$ полученного раствора содержит 0,10 мг ацетальдегида.

Исходный стандартный раствор устойчив при хранении в мерной колбе в холодильнике в течение 14 дней.

8.4.4 Рабочий стандартный раствор ацетальдегида
с концентрацией 1,0 мкг/$см^3$ (раствор № 4) готовят из его исходного стандартного раствора (раствора № 3)

1,0 $см^3$ исходного стандартного раствора ацетальдегида вносят пипеткой вместимостью 1 $см^3$ в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой; 1 $см^3$ полученного раствора содержит 1,0 мкг ацетальдегида. Раствор готовят в день анализа.

Для получения градуировочных данных используют серию не менее, чем из пяти градуировочных растворов.

8.5 Приготовление градуировочных растворов

8.5.1 Приготовление градуировочных растворов ацетона с концентрациями 0,05; 0,075; 0,1; 0,15 и 0,2 мкг/см^3

0,5; 0,75; 1,0; 1,5 и 2,0 см^3 рабочего стандартного раствора ацетона с концентрацией 1,0 мкг/см^3 (раствора № 2) вносят пипеткой вместимостью 2 см^3 в градуировочные пробирки вместимостью 15 см^{3}с полиэтиленовыми пробками, а затем их содержимое доводят дистиллированной водой до 10 см^3. Концентрация ацетона в полученных растворах составляет соответственно 0,05; 0,075; 0,1; 0,15 и 0,2 мкг/см^3. Растворы готовят в день анализа.

8.5.2 Приготовление градуировочных растворов ацетальдегида с концентрациями мкг/см^3 0,1; 0,15; 0,2; 0,30 и 0,40 мкг/см^3

1,0; 1,5; 2,0; 3,0 и 4,0 см^3 рабочего стандартного раствора ацетальдегида с концентрацией 1,0 мкг/см^3 (раствора № 4) вносят пипеткой вместимостью 2 см^3 в градуировочные пробирки вместимостью 15 см^{3}с полиэтиленовыми пробками, а затем их содержимое доводят дистиллированной водой до 10 см^3. Концентрация ацетальдегида в полученных растворах составляет соответственно 0,1; 0,15; 0,2; 0,30 и 0,40 мкг/см^3. Растворы готовят в день анализа.

8.6 Установление градуировочных характеристик

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади хроматографических пиков 2,4-динитрофенилгидразона измеряемых веществ (ацетона или ацетальдегида) от их концентрации в приготовленном градуировочном растворе, устанавливают по пяти сериям из пяти растворов для каждой модельной среды. В пробирки с градуировочными растворами, полученными по п. 8.5.1 и 8.5.2, добавляют пипеткой вместимостью 5 см^3 по 3,0 см^3 раствора 2,4-динитрофенилгидразина в 2 н соляной кислоте с массовой долей 0,02 % и по 1 см^3 толуола, а затем, тщательно закрыв пробирки полиэтиленовыми пробками, встряхивают их в течение 30 мин. После четкого расслаивания содержимого в пробирках из верхнего толуольного слоя каждого полученного экстракта микрошприцом отбирают аликвоту объемом 2 мкл, вводят её в испаритель хроматографа и анализируют в соответствии со следующими условиями хроматографирования:

температура термостата колонок	200 ^{0}C
температура детектора	250 ^{0}C
давление потока газа-носителя азота	100 кПа
объем вводимой пробы	2 мм^3

В качестве контрольных растворов используют по 10 см^3 каждой из модельных сред, которые также обрабатывают сначала раствором 2,4-динитрофенилгидразина в 2 н соляной кислоте с массовой долей 0,02 %, а затем толуолом. Обычно на хроматограмме в контрольных пробах присутствуют пики, характерные для ацетона и ацетальдегида, которые следует учитывать при обработке результатов измерений определяемых веществ.

Каждую пробу как градуировочных, так и контрольных растворов хроматографируют не менее двух раз.

8.7 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика измеряют площади полученных пиков 2,4 – динитрофенилгидразонов ацетона и ацетальдегида, соответствующих концентрациям ацетона и ацетальдегида в приготовленных градуировочных растворах п. 8.5.1 и 8.5.2, за-

тем вычитают площадь пика контрольного раствора соответствующей модельной среды из площади пика градуировочного раствора, как для ацетона, так и для ацетальдегида.

График зависимости описывается уравнением

$$Y = a X + b, \quad (1)$$

где Y- площадь пика, соответствующего 2,4 – динитрофенилгидразону ацетона или ацетальдегида;

X- концентрация ацетона или ацетальдегида в градуировочном растворе мкг/см^3;

a, b- коэффициенты регрессии, рассчитанные методом наименьших квадратов

8.8 Контроль градуировочного графика

Контроль градуировочного графика осуществляется каждый раз перед началом измерений не менее, чем по двум точкам в рабочем диапазоне измерений. Полученные при хроматографировании значения Y не должны отклоняться от градуировочной прямой более, чем на 6,0 % для **ацетона** в водных вытяжках; на 2,0 % в вытяжках на основе 2 % раствора лимонной кислоты и на 0,4 % в вытяжках на основе 2 % раствора уксусной кислоты, содержащего 2 % хлорида натрия. Для **ацетальдегида** значения Y не должны отклоняться от градуировочной прямой более, чем на 7,0 % в водных вытяжках; на 0,9 % в вытяжках на основе 2 % раствора лимонной кислоты и на 2,0 % в вытяжках на основе 2 % раствора уксусной кислоты, содержащего 2 % хлорида натрия. В противном случае необходимо построение нового градуировочного графика не менее, чем по 5 точкам.

8.9 Подготовка проб анализируемых образцов

Для получения вытяжек обработку образцов исследуемого полимерного материала осуществляют необходимыми модельными средами (модельными растворами), выбираемыми в зависимости от того, для контакта с какими пищевыми продуктами предназначается использовать данное изделие. Обработка образцов проводится при определенной экспозиции, температурном режиме и с учетом площади поверхности образца (Инструкция 2.3.3.10-15-64-2005 «Санитарно-химические исследования изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, контактирующих с пищевыми продуктами»). Для анализа отбирают две параллельные пробы.

Аналогичную обработку (длительность экспозиции и её температурный режим) проводят с модельными растворами без добавления в них образцов полимерного изделия и используют их в качестве контрольных растворов.

9. Выполнение измерений ацетона и ацетальдегида

Две пробы вытяжки на основе модельной среды из образца объемом по 10 см^3 и две пробы объемом по 10 см^3 контрольного раствора (той же модельной среды, в которой находился образец) пипетками вместимостью 10 см^3 вносят в пробирки вместимостью 15 см^3 и добавляют к ним по 3,0 см^3 раствора 2,4-динитрофенилгидразина в 2 н соляной кислоте с массовой долей 0,02 % и по 1 см^3 толуола пипетками вместимостью 5 см^3 и 1 см^3 соответственно, а затем, тщательно закрыв пробирки полиэтиленовыми пробками, энергично встряхивают их в течение 30 мин. После четкого разделения содержимого пробирок по 2 мкл верхнего толуольного слоя каждого полученного экстракта вводят в испаритель хроматографа. Полученные экстракты хроматографируют дважды при одинаковых условиях.

Анализ ацетона и ацетальдегида, выделившихся в вытяжки, проводится на газовом хроматографе. Условия хроматографирования такие же, как и при построении градуировочного графика по п.8.6. Определяют площади пиков 2,4-динитрофенилгидразонов аце-

тона и ацетальдегида в пробах и в контрольных пробах, из среднего значения площадей пробы вычитают среднюю величину площадей контрольной пробы. Проводят анализ двух параллельных проб. Каждую пробу хроматографируют не менее двух раз. За результат площади пика берется средняя величина двух вкалываний пробы в хроматограф.

10. Обработка результатов измерений

Количество (**X мг/дм^3, мкг/см^3**) ацетона или ацетальдегида в пробе вытяжки из исследуемого изделия рассчитывают по формуле:

$$X=C, \quad (2)$$

где **С**- концентрация ацетона или ацетальдегида, найденная по градуировочному графику, в вытяжке на основе модельной среды, **мкг/см^3**;

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений при выполнении условий повторяемости по пункту 12.2

$$X_{ср}=\frac{X_1+X_2}{2}, \quad (3)$$

где $X_{ср}$ – среднее значение, найденное по результатам двух параллельных опытов (мг/дм^3);

X_I, X_2 - результаты измерений параллельных проб, полученных при двукратном хроматографировании каждой из проб (мг/дм^3)

Гарантированный результат анализа представляют в следующем виде:

$$X_I= X_{ср} \pm \Delta МВИ, \quad (4)$$

где Δ МВИ – показатель точности (пределы, в которых находится погрешность методики), равная **для ацетона** 19% в водных вытяжках, 9 % в вытяжках на основе 2 % раствора лимонной кислоты и 14 % в вытяжках на основе 2 % раствора уксусной кислоты, содержащего 2 % хлорида натрия; **для ацетальдегида** 15 % в водных вытяжках, 10 % в вытяжках на основе 2 % раствора лимонной кислоты и 15 % в вытяжках на основе 2 % раствора уксусной кислоты, содержащего 2 % хлорида натрия.

11. Оформление результатов испытаний

Результаты измерений оформляются по форме, установленной в лаборатории системой регистрации данных.

Результаты должны включать следующую информацию:

-Наименование (шифр) пробы;

-Дату проведения измерений;

-Результаты измерений, включая все необходимые данные и промежуточные расчеты, а также значения контроля параметров градуировочного графика;

-Результаты параллельных определений;

-Окончательный результат измерений;

-Значение приписанной или рассчитанной погрешности измерения или ее составляющих;

-Фамилию оператора.

12. Контроль погрешности методики выполнения измерений

Контроль погрешности МВИ осуществляется с целью оперативной информации о качестве измерений рабочих проб и для принятия оперативных мер, предупреждающих ухудшение точности результатов (МВИ 2335-2003 п.5.7, п.5.10).

В процессе внутреннего оперативного контроля определяются показатели повторяемости, воспроизводимости и точности.

12.1 Средства контроля погрешности методики выполнения измерений

В качестве средств контроля в процессе определения показателей качества результатов анализа применяются:

- рабочие пробы (для определения показателей повторяемости и воспроизводимости);

- рабочие пробы с добавкой ацетона или ацетальдегида (при определении показателей точности).

Результаты контроля воспроизводимости и точности фиксируются в соответствии с установленной системой регистрации контроля правильности выполнения измерений, а результаты контроля повторяемости выполняются для каждого анализа и фиксируются в рабочих журналах исполнителей.

12.2 Порядок проведения контроля повторяемости (МВИ 2335-2003 п.5.10)

Контроль повторяемости результатов измерений проводят при получении каждого результата измерения, предусматривающего проведение параллельных определений.

Контроль повторяемости результатов параллельных определений ацетона и ацетальдегида проводят путем сравнения расхождения между результатами параллельных определений, выраженного в процентах по отношению к среднему значению, с пределом повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r, приведенному в приложении 1.

$r_к$ рассчитывается по формуле: $r_к = \frac{(C_{max} - C_{min}) \times 100}{C_{ср}} \le r$, (5)

где $r_к$- найденное расхождение между двумя результатами, %;

- r- предел повторяемости для двух результатов параллельных определений, % в соответствии с таблицей 2;

- $C_{мах}$- максимальный результат определения, мг/дм^3

- C_{min}- минимальный результат определения, мг/дм^3

- $C_{ср.}$- среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, мг/дм^3

Если условие (5) не выполнено, процедуру контроля повторяют. При повторном повышении предела повторяемости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.3 Порядок проведения контроля воспроизводимости

Контроль воспроизводимости результатов измерений проводится не реже 2-3 раз в месяц с использованием рабочих проб. Контроль воспроизводимости также обязателен при смене партии реактивов, посуды, после ремонта оборудования, существенных изменений условий выполнения измерений.

Контроль воспроизводимости проводится путем сравнения результата контрольной процедуры $R_к$, равного расхождению двух результатов измерений – первичного и повторного содержания ацетона или ацетальдегида в одной и той же рабочей пробе, выраженному в процентах по отношению к среднему арифметическому значению, с пределом воспроизводимости D, приведенным в таблице 2

Первичный и повторный результат измерений должен быть получен в разных условиях, например, двумя операторами в один день или одним оператором в два последующих дня и т.д.

$R_к$ рассчитывается по формуле: $R_к = \frac{(C_1 - C_2) \times 100}{C_{ср}} \le R$, (6)

где $R_к$- найденное расхождение между двумя результатами измерения концентраций ацетона или ацетальдегида, %;

- R- норматив воспроизводимости результатов измерения, %;
- C_1- результат первичного измерения концентрации ацетона или ацетальдегида, мг/дм^3
- C_2 - результат повторного измерения концентрации ацетона или ацетальдегида, мг/дм^3
- $C_{ср.}$- среднее значение результатов двух измерений концентраций ацетона или ацетальдегида, мг/дм^3

Величины C_1, C_2 должны быть получены с соблюдением условий повторяемости.

Если $R_к \leq R$, то воспроизводимость контрольных измерений признается удовлетворительной и воспроизводимость результатов измерений в вытяжках признается удовлетворительной. В этом случае воспроизводимость результатов измерений рабочих проб, полученных в условиях, соответствующих условиям МВИ, признается удовлетворительной.

В случае превышения норматива воспроизводимости, когда $R_к > R$, контроль повторяют. При повторном превышении указанного норматива должны быть выяснены и устранены причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля воспроизводимости.

12.4 Порядок проведения контроля точности

Контроль точности результатов измерений осуществляется с использованием метода добавок (МИ 2335-2003 п.2.7). Образцами для контроля точности являются рабочие пробы и эти же пробы с добавкой ацетона и ацетальдегида.

К пробе с добавкой предъявляются следующие требования:

- добавка должна вводится в общую пробу модельной среды после использования ее для обработки изделия в целях проведения пробы с добавкой через все последующие стадии пробоподготовки и анализа.
- проба с введенной добавкой не должна выходить за верхнюю границу определяемых коцентраций ацетона и ацетальдегида.
- В качестве добавки используются водные растворы ацетона и ацетальдегида необходимой концентрации.

Контроль точности проводится по результатам измерений пробы до введения добавки ($X_{пр}$) и после введения добавки водного раствора ацетона и ацетальдегида ($X_{пр.\ доб.}$) концентрацией $C_{доб.}$ в исходную пробу. Разница ($K_к$) между найденной ($X_{доб}=X_{пр.доб.}-X_{пр.}$) и введенной $C_{доб}$ концентрацией добавки не должна превышать по абсолютной величине значения норматива точности К.

Значения $K_к$ и К рассчитывают по формулам:

$$K_к = \left| X_{пр.доб.} - X_{пр} - C_{доб} \right|, \quad (7)$$

где $K_к$- рассчитанный параметр точности;

- $X_{пр.\ доб}$- содержание ацетона или ацетальдегида в пробе с добавкой, мг/дм^3
- $X_{пр.}$- содержание ацетона или ацетальдегида в исходной пробе, мг/дм^3
- $C_{доб}$- величина введенной добавки, мг/дм^3
- $K=1{,}41\,\Delta$ - для доверительной вероятности P=0.95;
- $K=1{,}19\,\Delta$ - для доверительной вероятности P=0.90,

где Δ - погрешность МВИ.

Точность контрольных измерений, а также точность результатов измерений рабочих проб, выполненных в условиях соблюдения требований МВИ, признается удовлетворительной, если $\left| K_к \right| \leq K$.

Если $\left| K_к \right| > K$, то точность контрольных измерений признается неудовлетворительной и процедура повторяется с использованием другой рабочей пробы. При повтор-

ном получении неудовлетворительных результатов контроля точности, выясняют и устраняют причины, приводящие к неудовлетворительному контролю.

Приложение А
(информационное)

Таблица А.1 -Значения точностных параметров методики

Наименование показателя	Наименование определяемого вещества	
	ацетон	ацетальдегид
Число параллельных определений, n	2	2
Показатель правильности (границы, в которых находится неисключенная систематическая погрешность), $\pm \Delta_c$ %		
в водной вытяжке	11,0	12,0
в вытяжке на основе 2 % р-ра лимонной кислоты	9,0	10,0
в вытяжке на основе 2 % р-ра уксусной кислоты, содер. 2 % хлорида натрия	9,0	10,0
Показатель точности (границы, в которых находится погрешность), $\pm \Delta$ %		
в водной вытяжке	19,0	15,0
в вытяжке на основе 2 % р-ра лимонной кислоты	9,0	10,0
в вытяжке на основе 2 % р-ра уксусной кислоты, содер. 2 % хлорида натрия	14,0	15,0
Погрешность градуировочного графика, $S_{у\ отн.}$%		
в водной вытяжке	6,0	7,0
в вытяжке на основе 2% р-ра лимонной кислоты	2,0	0,9
в вытяжке на основе 2 % р-ра уксусной кислоты, содер. 2 % хлорида натрия	0,4	2,0
Предел повторяемости, r %		
в водной вытяжке	22,0	13,0
в вытяжке на основе 2 % р-ра лимонной кислоты	21,0	20,0
в вытяжке на основе 2 % р-ра уксусной кислоты, содер. 2 % хлорида натрия	22,0	22,0
Предел воспроизводимости, R %		
в водной вытяжке	30,0	16,0
в вытяжке на основе 2 % р-ра лимонной кислоты	22,0	23,0
в вытяжке на основе 2 % р-ра уксусной кислоты, содер. 2 % хлорида натрия	22,0	22,0
Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r %		
в водной вытяжке	8,0	5,0
в вытяжке на основе 2 % р-ра лимонной кислоты	8,0	7,0
в вытяжке на основе 2 % р-ра уксусной кислоты, содер. 2 % хлорида натрия	8,0	8,0
Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R %		
в водной вытяжке	11,0	6,0
в вытяжке на основе 2 % р-ра лимонной кислоты	8,0	8,0
в вытяжке на основе 2 % р-ра уксусной кислоты, содер. 2 % хлорида натрия	8,0	8,0

gost.e-ecolog.ru