ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»
С.А. Хахалин
«14» октября 2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ АЛЬДЕГИДОВ В ПИТЬЕВЫХ И ПРИРОДНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

ПНД Ф 14.2:4.227-2006

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
(издание 2011 г.)

gost.e-ecolog.ru

Методика рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия (ФБУ «ФЦАО»).

Настоящее издание методики действует до выхода нового издания.

Главный инженер ФБУ «ФЦАО», к.х.н.  В.С. Талисманов

Регистрационный код МВИ в Федеральном реестре: ФР.1.31.2013.13910

Разработчик:

Аналитический центр ЗАО «РОСА»
Адрес: 119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7, стр 35.
Телефон: (495) 502-44-22
Телефон/факс: (495) 439-52-13
Электронный адрес: gost.e-ecolog.ru
Адрес сайта: gost.e-ecolog.ru

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовых концентраций формальдегида в диапазоне 0,002–0,1 мг/дм^3 и ацетальдегида в диапазоне 0,005–0,25 мг/дм^3 в питьевых водах (в том числе расфасованных в емкости) и природных водах (в том числе в поверхностных и подземных источниках питьевого водоснабжения).

Продолжительность анализа одной пробы не менее 3-х часов.

Блок–схема анализа приведена в Приложении 1.

1. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазоны измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности P=0,95

Диапазоны измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (стандартное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости, (стандартное отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при P=0,95), $\pm \delta_C$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при P=0,95), $\pm \delta$, %
Формальдегид				
от 0,002 до 0,005 вкл.	12	18	11	37
св. 0,005 до 0,025 вкл.	10	15	8	30
св. 0,025 до 0,1 вкл.	7	11	7	23
Ацетальдегид				
от 0,005 до 0,01 вкл.	17	22,5	8	45
св. 0,01 до 0,1 вкл.	12	20	7	40
св. 0,1 до 0,25 вкл.	11	13,5	5	27

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод измерения массовых концентраций формальдегида и ацетальдегида основан на взаимодействии этих соединений с 2,4-динитрофенилгидразином, экстракции полученных продуктов реакции хлористым метиленом, упаривании экстракта на ротационном испарителе и анализе экстракта методом ВЭЖХ с УФ-детектором.

Массовую концентрацию вещества в пробе рассчитывают с использованием градуировочной характеристики, описывающей зависимость площади хроматографического пика от содержания вещества в градуировочном растворе.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

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

3.1. Средства измерений

3.1.1. Хроматографическая система, например, «Series 200» фирмы «Perkin Elmer» (США) или хроматографическая система «Agilent 1100» фирмы «Agilent Technologies» (США) в комплекте:

- Насос высокого давления на 2 или 4 элюента.
- Детектор на диодной матрице или УФ-детектор.
- Устройство для автоматического отбора и ввода проб (автосэмплер), позволяющее вводить 10--30 мм^3 пробы.
- Колонка хроматографическая металлическая с фазой на основе силикагеля с привитыми группами С18 размером 150×4,6 мм, зернением 5 мкм, например, «Hypersil Green PAH» фирмы «Shandon HPLC» (США).

Допускается использовать хроматограф любой другой марки, позволяющий проводить хроматографический анализ в условиях, приведенных в п. 8.1, с необходимой чувствительностью.

3.1.2. Весы лабораторные с максимальной нагрузкой 200 г 2 класса точности по ГОСТ Р 53228.

3.1.3. Колбы мерные вместимостью 10, 500 и 1000 см^3 по ГОСТ 1770, класс точности 2.

3.1.4. Мензурки вместимостью 250 и 500 см^3 по ГОСТ 1770, класс точности 2.

3.1.5. Микрошприцы вместимостью 0,010, 0,025, 0,050, 0,25, 0,50 и 1 см^3, например, фирмы «Hamilton».

3.1.6. Пипетки градуированные вместимостью 2, 5 и 20 см^3 по ГОСТ 29227, класс точности 2.

3.1.7. pH-метр с магнитной мешалкой, например, pH 673М.

3.1.8. Цилиндр мерный вместимостью 100 см^3 по ГОСТ 1770.

3.1.9. Стандартный образец формальдегида (ГСО) в виде раствора в воде с массовой концентрацией 1 мг/см^3 с относительной погрешностью аттестованного значения не более 4 %.

3.1.10. Ацетальдегид гарантированной чистоты с содержанием основного вещества не менее 98 %, например, фирмы «Dr.Ehrenstorfer» или любой другой.

Допускается использовать другие средства измерения, метрологические характеристики которых не хуже, чем у вышеуказанных.

3.2. Вспомогательные устройства

3.2.1. Воронки для фильтрования В-75-110 ХС по ГОСТ 25336.

3.2.2. Установка для получения деионизированной воды 2 степени чистоты по ГОСТ Р 52501, например, «Millipore Elix 3».

Примечание: Для получения деионизированной воды необходимого качества рекомендуется использовать устройство для дополнительной очистки воды.

3.2.3. Воронки делительные ВД-3 1000 29/32 по ГОСТ 8613.

3.2.4. Колбы грушевидные со шлифом вместимостью 100 $см^3$ по ГОСТ 25336.

3.2.5. Колбы круглодонные с притертыми пробками вместимостью 1 $дм^3$ по ГОСТ 25336.

3.2.6. Компьютер персональный, позволяющий работать с программным обеспечением для управления хроматографом, сбора информации и обработки результатов.

3.2.7. Принтер любой марки.

3.2.8. Ротационный испаритель, позволяющий регулировать температуру водяной бани (от 30 до 100 °С) и скорость вращения колбы для упаривания, снабженный водоструйным насосом для создания умеренного вакуума, например, «Rotavapor 114» фирмы «Buchi» (Германия) или любой другой.

3.2.9. Установка для перегонки органических растворителей (хлористого метилена), состоящая из круглодонной колбы, дефлегматора, прямого холодильника, приемной колбы, алонжа и водяной бани или колбонагревателя с температурой нагрева от 40 до 80 °С, снабженных регулятором температуры.

3.2.10. Устройство для встряхивания емкостей с жидкостью любого типа, например, шюттель-аппарат на 5 мест для делительных воронок вместимостью 1 $дм^3$ фирмы «Agitelec», каталог «Fisher Lab».

3.2.11. Флаконы стеклянные, герметично закрывающиеся с завинчивающимися крышками вместимостью 1,5–2 $см^3$ и 5–7 $см^3$, снабженные прокладками с тефлоновым покрытием.

3.2.12. Форколонка с картриджем размером 15х3,2 мм с сорбентом на основе силикагеля с привитыми группами С18, зернением 7 мкм, например, фирмы «Perkin Elmer».

3.2.13. Холодильник двухкамерный бытовой, обеспечивающий температуру холодильной камеры (2–10) °С и морозильной камеры минус (12–24) °С.

3.2.14. Стакан вместимостью 1 $дм^3$ по ГОСТ 25336.

3.2.15. Вакуумный дегазатор для дегазирования элюентов.

Допускается использовать вспомогательные устройства любой другой марки, имеющие технические характеристики не хуже, чем у вышеуказанных.

3.3. Материалы

3.3.1. Бумага индикаторная универсальная, позволяющая измерять pH в диапазоне от 4 до 6 ед. pH с шагом 0,5 ед. pH.

3.3.2. Вата медицинская хирургическая хлопковая по ГОСТ 5556.

3.4. Реактивы

3.4.1. Ацетонитрил для градиентной хроматографии, например, фирмы «Merck» или «Acros».

3.4.2. Вода деионизированная (по ГОСТ Р 52501 2 степени чистоты) с содержанием формальдегида не более 1,5 мкг/дм^3 и ацетальдегида не более 4 мкг/дм^3.

Примечание: Для приготовления растворов допускается использовать воду питьевую расфасованную в емкости из подземных источников, не содержащую формальдегид и ацетальдегид, например, минеральную воду «Evian» (Франция).

3.4.3. 2,4-динитрофенилгидразин гидрат, с содержанием основного вещества не менее 98%, например, фирмы «Merck» или «Acros».

3.4.4. Калий фталевокислый ($KC_8H_5O_4$), стандарт-титр 0,05 моль/дм^3 (pH-4,01) по ГОСТ 8.135.

3.4.5. Метилен хлористый, х.ч. по ТУ 6-09-2662.

3.4.6. Натрий гидроокись, ч. по ГОСТ 4328.

3.4.7. Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат), ч.д.а. по ГОСТ 27086.

3.4.8. Натрий сернокислый (натрия сульфат, Na_2SO_4) безводный, ч.д.а. по ГОСТ 4166.

3.4.9. Натрий хлористый (натрия хлорид), х.ч. по ГОСТ 4233.

3.4.10. Метанол для жидкостной хроматографии по ТУ 6-09-14-2192 или для спектроскопии, например, фирмы «Merck» (Германия).

Допускается использовать реактивы других производителей при условии, что их квалификация не хуже, чем у вышеуказанных.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

4.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

4.2. При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019.

4.3. Обучение работающих безопасности труда должно быть организовано в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

4.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих квалификацию инженера или техника-химика, владеющих методом хроматографического анализа, знающих конструкцию, принцип действия и правила эксплуатации данного оборудования.

К выполнению работ по пробоподготовке допускают лиц, имеющих квалификацию техника-химика или лаборанта-химика, обученных методике подготовки пробы для хроматографического анализа.

6. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	(20 – 28)°С
относительная влажность воздуха	не более 80 % при 25°С
частота переменного тока	(50±1) Гц
напряжение в сети	(220±22) В

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

7.1. Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ Р 51592 «Вода. Общие требования к отбору проб» и ГОСТ Р 51593 «Вода питьевая. Отбор проб» в стеклянные герметично закупоривающиеся флаконы из темного стекла с притертыми пробками или с крышками из полипропилена (недопустимо использовать крышки, изготовленные из фенолоформальдегидных смол). Флаконы заполняют пробой воды до пробки. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 0,5 дм^3.

7.2. Отобранную пробу анализируют в течение суток, если такой возможности нет, то пробу хранят в холодильнике при температуре от 2 до 10 °С не более 3-х суток. Пробу питьевой воды, содержащую остаточный хлор, консервируют на месте отбора, добавляя тиосульфат натрия из расчета 100 мг на 1 дм^3 пробы.

7.3. При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- место, время и дата отбора;
- определяемый показатель;
- шифр пробы;
- должность, фамилия отбирающего пробу.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка аппаратуры

Подготовку хроматографической системы и компьютера к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации. На компьютере в программе управления создают метод анализа с использованием абсолютной градуировки согласно руководству по эксплуатации программного обеспечения. В качестве элюентов используют элюент А и элюент В, которые представляют собой, соответственно, деионизированную воду и ацетонитрил.

Для удаления растворенных газов (кислорода и др.) из растворителей применяют вакуумный дегазатор.

Ввод пробы в колонку осуществляют с помощью автоматического пробоотборника.

Хроматографическую систему включают в соответствии с инструкцией по эксплуатации и выводят на режим при следующих условиях.

Рекомендуемые параметры работы хроматографической системы:

Объем вводимой пробы 10 мм^3

Скорость элюирования 1,1 см^3/мин

Регистрация поглощения производится на длине волны 356 нм при ширине спектральной полосы 4 нм.

Хроматографирование проводится в градиентном режиме по программе, описанной в табл. 2.

Т а б л и ц а 2 – Программа работы градиентного насоса

Время от начала измереиия, мин	А (вода), %	В (ацетонитрил), %
0	50	50
7	40 – 30	60 – 70
9	0	100
11	0	100

8.2. Приготовление градуировочных растворов

В качестве основного градуировочного раствора формальдегида используют ГСО с массовой концентрацией 1 г/дм^3 формальдегида в воде (п. 3.1.9).

Промежуточный градуировочный раствор формальдегида в воде с массовой концентрацией 100 мкг/см^3 готовят из ГСО. Для этого 1 см^3 ГСО помещают в мерную колбу вместимостью 10 см^3 и доводят объем раствора до метки деионизированной водой (см. п. 3.4.2.).

ГСО состава раствора формальдегида после вскрытия ампулы хранят не более 3 месяцев в холодильнике при температуре 2–10 °С в герметично закрытом флаконе.

Промежуточный градуировочный раствор формальдегида хранят не более 3 месяцев в холодильнике при температуре 2–10 °С в герметично закрытой колбе. Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Основной градуировочный раствор ацетальдегида в метаноле с массовой концентрацией 1 мг/см^3 готовят из чистого вещества. Для этого 10 мг ацетальдегида помещают в мерную колбу вместимостью 10 см^3 и доводят объем раствора до метки метанолом.

Промежуточный градуировочный раствор ацетальдегида в метаноле с массовой концентрацией 100 мкг/см^3 готовят из основного градуировочного раствора с массовой концентрацией 1 мг/см^3. Для этого 1 см^3 основного градуировочного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 10 см^3 и доводят объем раствора до метки метанолом.

Основной и промежуточный градуировочные растворы ацетальдегида хранят не более 3 месяцев в морозильной камере холодильника при температуре минус (12–24) °С в герметично закрытой колбе. Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Градуировку хроматографа проводят по шести градуировочным растворам: C_0, C_1, C_2, C_3, C_4 и C_5. В качестве C_0 используют холостую пробу, представляющую собой деионизированную воду (см. п. 3.4.2).

Градуировочные растворы формальдегида и ацетальдегида C_1, C_2, C_3, C_4 и C_5 (табл. 3) готовят непосредственно перед использованием из промежуточных градуировочных растворов. Для этого в мерные колбы вместимостью 500 см^3, содержащие по 300–400 см^3 деионизированной воды (см. п. 3.4.2.), помещают последовательно необходимые количества промежуточных растворов формальдегида и ацетальдегида (см. табл. 3) и доводят объемы растворов в колбах до метки деионизированной водой.

Таблица 3 – Приготовление градуировочных растворов формальдегида и ацетальдегида в мерных колбах вместимостью 500 см^3

Наименование соединения	Объем промежуточного градуировочного раствора, мм^3					Массовая концентрация градуировочного раствора, мг/дм^3				
	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
Формальдегид	10	25	50	250	500	0,0020	0,0050	0,010	0,050	0,10
Ацетальдегид	25	50	250	500	1250	0,0050	0,010	0,050	0,10	0,25

Примечание: Допускается в качестве градуировочных растворов использовать растворы с другой массовой концентрацией с корректировкой схемы приготовления градуировочных растворов.

8.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировку хроматографа проводят в условиях выполнения измерений. При этом для каждого градуировочного раствора (см. табл. 3) и холостой пробы (в качестве холостой пробы используется деионизированная вода) проводят пробоподготовку (см п. 9.3.). Полученный экстракт хроматографируют в тот же день, если такой возможности нет, то экстракт (раствор, содержащий продукты взаимодействия формальдегида и ацетальдегида с 2,4-динитрофенилгидразином в ацетонитриле) хранят в морозильной камере при температуре минус (12–24) °С не более месяца. Перед измерением экстракт тщательно перемешивают. Экстракты, хранившиеся в морозильной камере, перед анализом необходимо выдержать при комнатной температуре не менее 20 минут.

В программе управления выбирают режим измерения факторов отклика по методу абсолютной градуировки.

Каждый экстракт градуировочного раствора и экстракт холостой пробы хроматографируют дважды при условиях, указанных в п. 8.1, рассчитывая среднее значение площади пика определяемого соединения (S_i) для каждого из растворов. Затем с помощью программного модуля градуировки управляющей программы для каждого соединения устанавливают градуировочную характеристику (A_i) с учетом площади пика определяемого соединения в холостой пробе. Полученное значение A_i используют для расчета результата измерения.

Установление градуировочных характеристик проводят не реже одного раза в 6 месяцев, а также при смене хроматографической колонки или после ремонта оборудования, повлекшего за собой изменение условий хроматографирования.

Проверку стабильности градуировочных характеристик проводят для каждой серии проб по результатам анализа экстракта одного из градуировочных растворов. Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если измеренное значение отличается от аттестованного значения не более чем на 25 %, а время удерживания в градуировочном растворе отклоняется от установленного при градуировке времени удерживания не более чем на 0,2 мин.

Компоненты идентифицируют по абсолютным временам удерживания и, при наличии детектора с диодной матрицей, по спектрам поглощения (см. Приложение 3).

Пример типичной хроматограммы продуктов взаимодействия формальдегида и ацетальдегида с 2,4-динитрофенилгидразином представлен в Приложении 2.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При измерении массовых концентраций формальдегида и ацетальдегида выполняют следующие операции.

9.1. Подготовка реактивов

9.1.1. Приготовление раствора натрия гидроокиси с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3. В мерную колбу вместимостью 500 см^3, содержащую 200–300 см^3 деионизированной воды, помещают 2,0 г гидроксида натрия, перемешивая стеклянной палочкой до полного растворения. После остывания доводят объем раствора до 500 см^3 деионизированной водой. Раствор хранят не более 6 месяцев.

9.1.2. Проверка чистоты метилена хлористого. Проверку чистоты метилена хлористого осуществляют хроматографическим методом. Для этого 10 см^3 метилена хлористого помещают в колбу ротационного испарителя вместимостью 100–150 см^3 и упаривают досуха при 50–60 °С. По окончании упаривания к сухому остатку добавляют 1 см^3 ацетонитрила и оставляют на 5–10 мин в колбе для растворения остатка. Затем раствор переливают во флакон вместимостью 2 см^3, герметично закрывают и анализируют в условиях хроматографирования пробы. На хроматограмме не должны присутствовать пики, мешающие определению формальдегида и ацетальдегида. При необходимости дополнительной очистки метилена хлористого в лаборатории его перегоняют с помощью установки (см. п. 3.2.9), отбрасывая первую и последнюю порцию отгона.

Примечание: Рекомендуется проводить проверку чистоты каждой партии хлористого метилена. Допускается осуществлять контроль не каждой партии растворителя, а периодически, в случае поступления хлористого метилена от проверенного надежного поставщика.

9.1.3. Приготовление раствора 2,4-динитрофенилгидразина с массовой концентрацией 3 мг/см^3. В колбу вместимостью 500 см^3, содержащую 200–300 см^3 ацетонитрила, вносят 2,25 г 2,4-динитрофенилгидразина гидрата, растворяют и доводят объем раствора до метки ацетонитрилом. Раствор хранят не более 6 месяцев в холодильнике при температуре 2–10 °С.

9.1.4. Приготовление раствора калия фталевокислого с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3. Вскрывают ампулу со стандарт-титром и переносят ее содержимое в колбу вместимостью 500 см^3, в которую предварительно наливают 200–300 см^3 деионизированной воды. После растворения фталевокислого калия доводят объем раствора до метки деионизированной водой. Раствор хранят не более 3 месяцев в холодильнике при температуре 2–10 °С.

9.1.5 Приготовление фталатного буфера. В колбу вместимостью 1000 см^3 помещают 500 см^3 раствора калия фталевокислого (0,1 моль/дм^3), добавляют 180 см^3 раствора натрия гидроокиси (см. п. 9.1.1) и после перемешивания доводят объем раствора до метки деионизированной водой (см. п. 3.4.2.). Далее содержимое колбы переливают в стакан, кладут в стакан магнитную мешалку и при перемешивании проводят измерения pH, которое должно быть равно (5,0±0,5) ед. pH. Если значение pH менее 4,5 ед. pH, то в стакан по каплям добавляют раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/дм^3 и доводят pH буфера до нужного значения. Раствор хранят не более 3 месяцев в холодильнике при температуре (2–10) °С.

9.2. Подготовка аппаратуры

Хроматографическую систему выводят на режим в соответствии с условиями, указанными в п. 8.1. На компьютере в программе управления активируют метод анализа.

9.3. Подготовка пробы

Отмеряют мензуркой 0,5 дм^3 пробы воды и пипеткой добавляют 20 см^3 фталатного буфера. С помощью индикаторной бумаги проверяют значение pH и при необходимости к пробе добавляют дополнительное количество фталатного буфера до тех пор, пока pH пробы не достигнет нужного значения (5,0±0,5) ед. pH.

Содержимое мензурки переносят в круглодонную колбу вместимостью 1 дм^3, пипеткой добавляют 5 см^3 раствора 2,4-динитрофенилгидразина и помещают колбу в водяную баню ротационного испарителя (термостат ротационного испарителя предварительно должен быть нагрет до 50 – 55 °С). Включают перемешивающее устройство ротационного испарителя (10–30 оборотов в минуту) и проводят реакцию с 2,4-динитрофенилгидразином при 50 – 55 °С в течение 1 часа. (Вакуумный насос ротационного испарителя на этой стадии не используют).

Затем содержимое круглодонной колбы переносят в делительную воронку вместимостью 1 дм^3, после охлаждения до комнатной температуры добавляют цилиндром 60 см^3 метилена хлористого и 30–40 г хлористого натрия, закрывают воронку притертой пробкой, несколько раз интенсивно встряхивают, открывая периодически кран воронки, чтобы выпустить пары метилена хлористого. Делительную воронку устанавливают в кольцо шюттель-аппарата, закрепляют держателем и включают шюттель-аппарат на 20 мин со скоростью 60–80 встряхиваний в минуту. После остановки шюттель-аппарата делительную воронку оставляют в покое до полного разделения слоев (10–15 мин). Экстракт пропускают через коническую воронку заполненную на 1,5 – 2 см безводным сульфатом натрия. Экстракт собирают в грушевидную колбу

вместимостью 100 см^3. Сульфат натрия промывают 5–10 см^3 метилена хлористого, смыв добавляют в экстракт.

Упаривание экстракта проводят на ротационном испарителе при температуре 50 – 55 °С под вакуумом, создаваемым водоструйным насосом. (Скорость вращения ротационного испарителя 10 – 30 оборотов в минуту). Экстракт упаривают досуха. По окончании упаривания к сухому остатку добавляют 1 см^3 ацетонитрила и оставляют на 5 – 10 мин в колбе для растворения продуктов реакции. Затем экстракт переливают во флакон вместимостью 2 см^3 и герметично закрывают.

9.4. Проведение измерений

Полученные экстракты хроматографируют в тот же день. В случае невозможности немедленного проведения анализа экстракты хранят в герметично закрытой посуде в морозильной камере при температуре минус (12–24) °С не более месяца. Экстракты, хранившиеся в морозильной камере, перед анализом выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Продукты взаимодействия формальдегида и ацетальдегида с 2,4-динитрофенилгидразином идентифицируют по абсолютным временам удерживания в соответствии с градуировкой (см. п. 8.3). В случае, когда массовая концентрация определяемого соединения в пробе выше, чем максимальная массовая концентрация в градуировочном растворе, экстракт следует разбавить ацетонитрилом и провести хроматографический анализ разбавленного экстракта. При вычислении результатов измерений необходимо учесть степень разбавления.

При наличии детектора с диодной матрицей правильность определения обнаруженного соединения подтверждают идентификацией пиков по УФ-спектрам (см. Приложение 3).

При смене реактивов проводят анализ холостой пробы. Для этого 500 см^3 деионизированной воды (см. п. 3.4.2.) подвергают процедуре подготовки пробы по п. 9.3. и выполняют измерение по п. 9.4. Содержание формальдегида или ацетальдегида в холостой пробе не должно превышать нижний предел измерения соответствующего соединения.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Обработку результатов измерений массовых концентраций формальдегида и ацетальдегида выполняют с помощью управляющей программы компьютера в соответствии с градуировочной характеристикой по формуле:

$$X = \frac{(S - b)}{A},$$

где **X** – содержание определяемого соединения в пробе, мг/дм^3;

S – площадь пика определяемого соединения в анализируемом экстракте, мВ*с;

A – относительный градуировочный коэффициент, мВ*с*дм^3/мг (см. п. 8.3);

b – площадь пика определяемого соединения в холостой пробе, мВ*с.

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1. Результаты количественного анализа в протоколе представляют в виде:

$$X \pm \Delta, ,$$

где Δ – значение показателя точности, мг/дм^3, P = 0,95.

Значение Δ рассчитывают по формуле $\Delta = \delta * 0,01 * X$,

где δ – относительная погрешность измерения (см. табл. 1).

11.2. Результаты измерений при занесении в протокол анализа округляют с точностью до:

при массовой концентрации от 0,002 мг/дм^3 до 0,01 мг/дм^3 –0,0001 мг/дм^3;
свыше 0,01 мг/дм^3 до 0,1 мг/дм^3 –0,001 мг/дм^3;
свыше 0,1 мг/дм^3 до 1,0 мг/дм^3 –0,01 мг/дм^3.

12. ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 При получении двух результатов измерений (X_1, X_2) в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют проверку приемлемости результатов в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725 (часть 6, раздел 5.2.).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

$$200\frac{|X_1 - X_2|}{X_1 + X_2} \le r$$

Значения r приведены в таблице 4.

12.2 При получении результатов измерений в двух лабораториях ($X_{лаб1}$, $X_{лаб2}$) проводят проверку приемлемости результатов измерений в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725 (часть 6, раздел 5.3).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

$$200\frac{|X_{лаб1} - X_{лаб2}|}{X_{лаб1} + X_{лаб2}} \le R$$

Значения R приведены в таблице 4.

13.КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

13.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- Контроль стабильности результатов измерений путем контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения промежуточной прецизионности и погрешности в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725 (часть 6) (образец для контроля готовят с использованием ГСО или соединений гарантированной чистоты). Периодичность контроля регламентируют во внутренних документах лаборатории.

- Оперативный контроль процедуры измерения путем оценки погрешности (при необходимости), например, с использованием образцов для контроля (см. п. 13.2).

13.2 Оперативный контроль процедуры измерений с применением образцов для контроля

В качестве образцов для контроля используют образец, приготовленный с использованием ГСО или вещества гарантированной чистоты.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры Кк с нормативом контроля К

Результат контрольной процедуры Кк рассчитывают по формуле:

$$К_к = |X-C|,$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации вещества в образце для контроля;

C – аттестованное значение определяемого компонента в образце для контроля.

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$К = \Delta_л,$$

где $\Delta_л$ – характеристика погрешности аттестованного значения вещества в образце для контроля, установленная в лаборатории при реализации методики

Примечание: *На первом этапе проведения контроля после внедрения методики допускается считать* $\Delta_л = 0{,}84\,\Delta$, *где* Δ – *приписанная характеристика погрешности методики, которую рассчитывают по формуле:*

$$\Delta = 0{,}01 \times C \times \delta$$

Значения δ *приведены в таблице 1.*

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$К_к \leq К$$

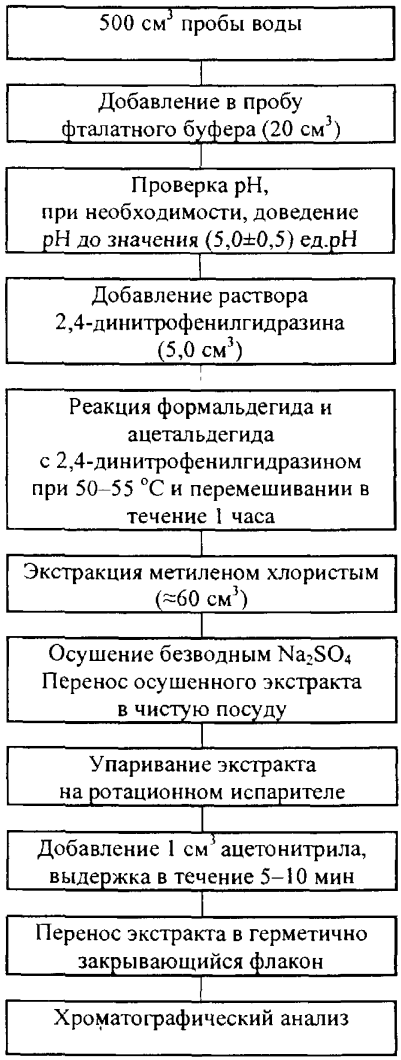
При невыполнении условия контроль повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

Т а б л и ц а 4 – Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов измерений при P=0,95), r, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений при P=0,95), R, %
Формальдегид		
От 0,002 до 0,005 вкл.	34	50
Св. 0,005 до 0,025 вкл.	28	42
Св. 0,025 до 0,1 вкл.	20	31
Ацетальдегид		
От 0,005 до 0,01 вкл.	48	63
Св. 0,01 до 0,1 вкл.	34	56
Св. 0,1 до 0,25 вкл.	31	38

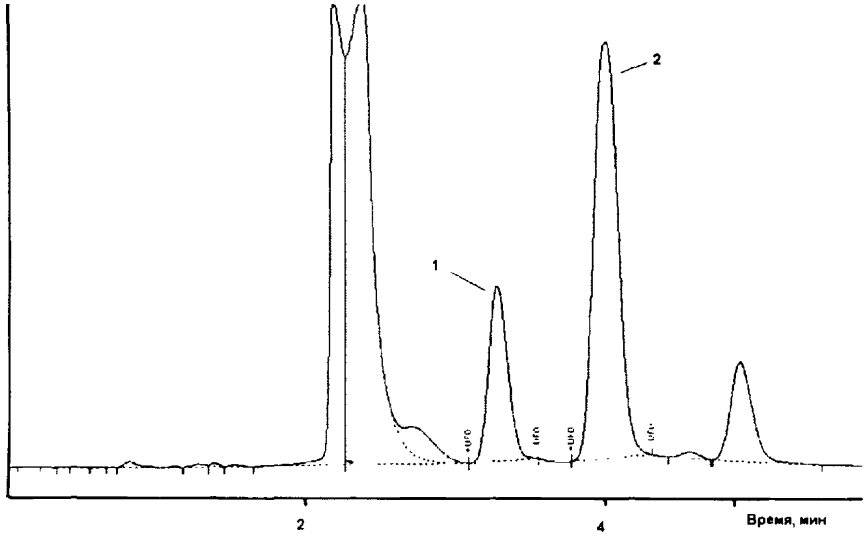
ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Блок-схема проведения анализа



ПРИЛОЖЕНИЕ 2

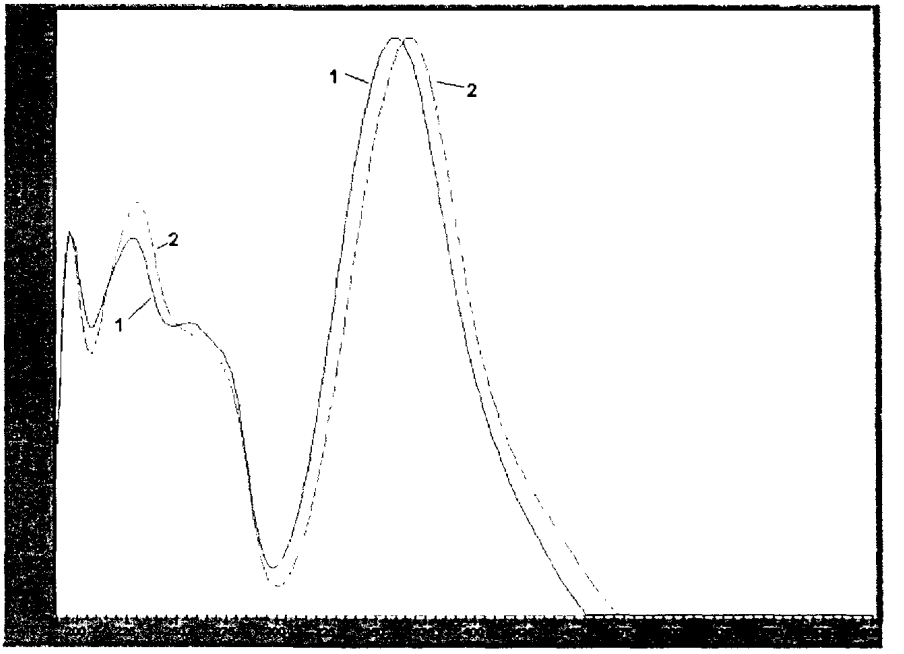
Пример типичной хроматограммы продуктов взаимодействия формальдегида (1) и ацетальдегида (2) с 2,4-динитрофенилгидразином*



*Массовая концентрация формальдегида и ацетальдегида составляла 0,005 мг/дм^3. Раствор приготовлен с использованием минеральной воды «Evian».

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Спектры поглощения продуктов взаимодействия формальдегида (1) и ацетальдегида (2) с 2,4-динитрофенилгидразином



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
(РОСПРИРОДНАДЗОР)
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ
ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ»
(ФБУ «ФЦАО»)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 020/01.00301-2010/2011

Методика измерений массовых концентраций альдегидов в питьевых и природных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии,

предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава питьевых и природных вод,

разработанная Аналитическим центром ЗАО «РОСА» 119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7, стр. 35

и содержащаяся в ПНД Ф 14.2:4.227-2006 «Методика измерений массовых концентраций альдегидов в питьевых и природных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, 2011 г., на 17 листах.

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с **Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.**

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики (метода) измерений и экспериментальных исследований.

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 листе.

Директор ФБУ «ФЦАО» **С.А. Хахалин**

Дата выдачи: 12.10.2011 г.

125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1, тел.: (495) 943-29-44, gost.e-ecolog.ru

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05 05-09/003 ФНС РФ) тел. 646 6088 608 7617 г. Москва 2008 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 020/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовых концентраций альдегидов в питьевых и природных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

на 1 листе

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости и правильности

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\delta$, %
Формальдегид				
от 0,002 до 0,005 вкл.	12	18	11	37
св. 0,005 до 0,025 вкл.	10	15	8	30
св. 0,025 до 0,1 вкл.	7	11	7	23
Ацетальдегид				
от 0,005 до 0,01 вкл.	17	22,5	8	45
св. 0,01 до 0,1 вкл.	12	20	7	40
св. 0,1 до 0,25 вкл.	11	13,5	5	27

2 Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Формальдегид	
от 0,002 до 0,005 вкл.	50
св. 0,005 до 0,025 вкл.	42
св. 0,025 до 0,10 вкл.	31
Ацетальдегид	
от 0,005 до 0,01 вкл.	63
св. 0,01 до 0,1 вкл.	56
св. 0,1 до 0,25 вкл.	38

Начальник отдела ФБУ «ФЦАО»
Эксперт-метролог (Сертификат № RUM 02.33.00389, дата выдачи: 24.11.2009 г.) Т.Н. Попова

[1] Соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k = 2

gost.e-ecolog.ru