ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор
ФГБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»

В.Ч. Юранец

«31» июля 2018 г

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

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

ПНД Ф 14.2:4.227-2006

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
(издание 2018 г.)

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика измерений аттестована Центром метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ» Уральского отделения РАН (Аттестат аккредитации № RA.RU.310657 от 12.05.2015), рассмотрена и одобрена федеральным государственным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГБУ «ФЦАО»).

Настоящее издание методики введено в действие взамен ПНД Ф предыдущего издания и действует с 1 февраля 2019 года до выхода нового издания.

Сведения о методике переданы в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Заместитель директора ФГБУ «ФЦАО» А.Б. Сучков

Разработчик:

© ЗАО «РОСА», 2006

Адрес: 119297, г. Москва, ул. Родниковая, 7, стр. 35
Телефон: (495) 502-44-22, телефон/факс: (495) 439-52-13
http:// www.rossalab.ru
e-mail: quality@rossalab.ru

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает методику измерений массовых концентраций формальдегида и ацетальдегида в пробах питьевых и природных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Примечание – Под питьевыми водами подразумеваются воды централизованных и нецентрализованных систем водоснабжения, воды расфасованные в емкости (упакованная питьевая вода), минеральные воды. Под природными водами подразумеваются поверхностные и подземные воды, в том числе источники питьевого водоснабжения, грунтовые, талые, атмосферные осадки (дождь, снег, град).

Допускается применение методики для анализа вод бассейнов и аквапарков, технических вод (открытых и закрытых систем технологического водоснабжения), технологических растворов, модельных растворов, водных вытяжек (из материалов, используемых в системах водоснабжения, из продукции, изготовленной из полимерных материалов, из укупорочных материалов, из продукции текстиля, меха и кожи, из материалов, используемых для изготовления игрушек и прочей продукции, изготовленной из полимерных материалов).

Диапазон измерений массовых концентраций формальдегида составляет от 0,002 до 0,2 мг/дм^3 и массовых концентраций ацетальдегида – от 0,005 до 0,25 мг/дм^3.

Примечание – Продолжительность анализа одной пробы не менее 3-х часов, серии из 10 проб – 8 часов.

Блок-схема выполнения анализа приведена в приложении А.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

ГОСТ 8.135-2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандарт-титры для приготовления буферных растворов - рабочих эталонов pH 2-го и 3-го разрядов. Технические и метрологические характеристики. Методы их определения.

ГОСТ 12.0.004-2015 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования.

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков.

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.

ГОСТ 4166-76 Реактивы. Натрий сернокислый. Технические условия.

ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия.

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия.

ГОСТ 5556-81 Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия.

ГОСТ 22648-77 Пластмассы. Методы определения гигиенических показателей.

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.

ГОСТ 27068-86 Реактивы. Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) 5-водный. Технические условия.

ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб.

ГОСТ Р 12.1.019-2009. Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике.

ГОСТ OIML R 76-1-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

ГОСТ Р 52501-2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия.

ГОСТ Р 53228–2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

ГОСТ Р 56237-2014 Вода питьевая. Отбор проб на станциях водоподготовки и в трубопроводных распределительных системах.

МУ 2.1.4.2898-11 Методические указания. Санитарно-эпидемиологические исследования (испытания) материалов, реагентов и оборудования, используемых для водоочистки и водоподготовки.

МУК 4.1/4.3.2038-05 Методы контроля. Химические факторы/физические факторы. Санитарно-эпидемиологическая оценка игрушек. Методические указания.

ТУ 6-09-2662-77 Метилен хлористый (дихлорметан) для хроматографии химически чистый.

Примечание – Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности 0,95), ± δ, %
Формальдегид			
от 0,002 до 0,005 включ.	12	18	37
св. 0,005 до 0,025 включ.	10	15	30
св. 0,025 до 0,1 включ.	7	11,5	23
св. 0,1 до 0,2 включ.	5	10	20
Ацетальдегид			
от 0,005 до 0,01 включ.	17	22,5	45
св. 0,01 до 0,1 включ.	12	20	40
св. 0,1 до 0,25 включ.	11	13,5	27

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод измерений 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.

5 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, стандартные образцы и вещества гарантированной чистоты.

5.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

5.1.1 Весы лабораторные общего назначения специального или высокого класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ OIML R 76-1 или по ГОСТ Р 53228.

5.1.2 pH-метр с магнитной мешалкой, например pH 673M.

5.1.3 Система хроматографическая, например «Agilent 1100», «Agilent 1200», «Agilent 1260» фирмы «Agilent Technologies» (США) или «Series 200» фирмы «Perkin Elmer» (США) в комплекте:

- Насос высокого давления на 2 или 4 элюента.
- Детектор на диодной матрице или УФ-детектор.
- Дегазатор вакуумный для дегазирования элюентов.
- Устройство для автоматического отбора и ввода проб (автосэмплер), позволяющее вводить (5 – 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).

5.1.4 Установка для получения деионизированной воды 2 степени чистоты, например «Millipore Elix».

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

5.1.5 Испаритель ротационный, позволяющий регулировать температуру водяной бани (от 30 °С 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.

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

5.1.7 Принтер любой марки.

5.1.8 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».

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

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

5.2 Лабораторная посуда

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

5.2.2 Воронки делительные ВД-3-1000 ХС по ГОСТ 25336.

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

5.2.4 Колбы круглодонные с притертыми пробками вместимостью 1 дм^3 К-1000-29/32 ТХС по ГОСТ 25336.

5.2.5 Колбы грушевидные со шлифом вместимостью 100 см^3 Гр-100-29/32 ТХС по ГОСТ 25336.

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

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

5.2.8 Пипетки градуированные вместимостью 2; 5 и 25 $см^3$ по ГОСТ 29227, класс точности 2.

5.2.9 Стакан вместимостью 1000 $см^3$ по ГОСТ 25336.

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

5.2.11 Цилиндр мерный вместимостью 100 $см^3$ по ГОСТ 1770, класс точности 2.

5.3 Реактивы и материалы

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

5.3.2 Вода деионизированная с содержанием формальдегида не более 1,5 мкг/$дм^3$ и ацетальдегида не более 4 мкг/$дм^3$ (далее – вода деионизированная).

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

5.3.3 2,4-динитрофенилгидразин, с содержанием основного вещества не менее 98%, например фирмы «Sigma-Aldrich» или «Acros».

5.3.4 Гидрофталат калия ($KHC_8H_4O_4$), стандарт-титр 0,05 моль/кг (pH=4,01 ед.pH) по ГОСТ 8.135.

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

5.3.6 Натрий гидроокись (гидроксид натрия), х.ч. по ГОСТ 4328.

5.3.7 Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат), ч.д.а. по ГОСТ 27068.

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

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

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

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

5.3.12 Вата медицинская хирургическая хлопковая по ГОСТ 5556.

5.4 Стандартные образцы. Аттестованные растворы. Вещества гарантированной чистоты

5.4.1 Стандартный образец формальдегида (СО) в виде водного раствора с массовой концентрацией 1 мг/$см^3$ с относительной погрешностью аттестованного значения не более 4 %.

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

Примечания –

1 Допускается использование утвержденных типов средств измерений любых производителей, обеспечивающих получение результатов измерений с установленной точностью.

2 Допускается использование оборудования, материалов и реактивов с характеристиками, не хуже, чем у вышеуказанных, в том числе импортных.

6 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

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

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

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

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

6.5 Отработанные реактивы, растворы, материалы и пробы должны утилизироваться в соответствии с действующими в лаборатории процедурными документами.

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица, имеющие среднее специальное или высшее образование химического профиля, владеющие методом хроматографического анализа, знающие конструкцию, принцип действия и правила эксплуатации данного оборудования.

К выполнению работ по пробоподготовке допускаются лица, имеющие среднее специальное образование химического профиля, обученные методике подготовки пробы для хроматографического анализа.

8 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ 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

9 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

9.1 Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ 31861 и ГОСТ Р 56237 в стеклянные герметично закупоривающиеся флаконы из темного стекла с притертыми пробками или с крышками из полипропилена (или другой пластмассы, не содержащей формальдегид и ацетальдегид). Недопустимо использовать крышки, изготовленные из феноло-

формальдегидных смол. Флаконы заполняют пробой воды до пробки. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 0,5 $дм^3$.

Водные вытяжки готовят в соответствии с требованиями, установленными нормативными документами на исследуемый объект.

9.2 Пробу питьевой воды, содержащую остаточный хлор, консервируют на месте отбора, добавляя тиосульфат натрия из расчета (80 ± 10) мг на 1 $дм^3$ пробы.

9.3 Отобранную пробу допускается хранить до начала анализа в течение суток с момента отбора без принудительного охлаждения и консервации. Вытяжку анализируют в течение суток с момента приготовления. Если такой возможности нет, то проба воды (или вытяжка) может дополнительно храниться при температуре (2 – 10) °С в течение 3 суток.

9.4 При отборе проб составляется сопроводительный документ, в котором указывается:

– место, дата и время отбора;

– номер пробы;

– должность, фамилия сотрудника, отбирающего пробу.

9.5 Отбор продукции

Отбор продукции осуществляется в соответствии с требованиями, установленными для данного объекта исследований. Пробы должны быть упакованы для обеспечения сохранности продукции. До проведения анализа образцы продукции хранятся при комнатной температуре.

9.6 Отработанные реактивы, растворы, материалы и пробы должны утилизироваться в соответствии с действующими в лаборатории процедурными документами.

10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 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	(5-10) $мм^3$
Скорость элюирования	(1-1,2) $см^3$/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 измерения, мин	А (вода), %	В (ацетонитрил), %
0	65	35
5-13	55	45
14	0	100
15	0	100
16	65	35

П р и м е ч а н и е – Допускается изменять параметры хроматографического анализа в зависимости от перечня определяемых веществ и используемой хроматографической колонки.

10.2 Приготовление реактивов

10.2.1 Проверка чистоты метилена хлористого

Проверку чистоты каждой партии метилена хлористого осуществляют хроматографическим методом. Для этого 10 $см^3$ метилена хлористого помещают в колбу ротационного испарителя вместимостью 100 $см^3$ и упаривают досуха при температуре (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.

10.2.2 Раствор гидроксида натрия молярной концентрации 0,1 моль/$дм^3$

В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, содержащую (200 – 300) $см^3$ деионизированной воды, помещают (2,0 ± 0,1) 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 при комнатной температуре.

10.2.3 Раствор 2,4-динитрофенилгидразина массовой концентрации 3 мг/$см^3$

В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, содержащую (200 – 300) $см^3$ ацетонитрила, вносят (2,25 ± 0,05) г 2,4-динитрофенилгидразина, растворяют и доводят объем раствора до метки ацетонитрилом. Раствор хранят не более 6 месяцев в холодильнике при температуре (2 – 10) °С.

10.2.4 Раствор гидрофталата калия молярной концентрации 0,1 моль/дм^3

Вскрывают ампулу со стандарт-титром и переносят ее содержимое в мерную колбу вместимостью 500 см^3, в которую предварительно наливают (200 – 300) см^3 деионизированной воды. После растворения гидрофталата калия доводят объем раствора до метки деионизированной водой. Раствор хранят не более 3 месяцев в холодильнике при температуре (2 – 10) °С.

10.2.5 Раствор фталатного буфера

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 помещают 500 см^3 раствора гидрофталата калия молярной концентрации 0,1 моль/дм^3, добавляют 180 см^3 раствора гидроксида натрия и после перемешивания доводят объем раствора до метки деионизированной водой. Содержимое колбы переливают в стакан, кладут в стакан магнитную мешалку и при перемешивании проводят измерение значения 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 молярной концентрации 0,1 моль/дм^3 и доводят значение pH буфера до необходимого. Раствор хранят не более 3 месяцев в холодильнике при температуре (2 – 10) °С.

10.3 Приготовление градуировочных растворов

10.3.1 Основной градуировочный раствор формальдегида массовой концентрации 1000 мг/дм^3

В качестве основного градуировочного раствора формальдегида используют СО с массовой концентрацией 1000 мг/дм^3 формальдегида в воде. СО состава раствора формальдегида после вскрытия ампулы хранят не более 3 месяцев в холодильнике при температуре (2 – 10) °С в герметично закрытом флаконе.

10.3.2 Промежуточный градуировочный раствор формальдегида массовой концентрации 100 мг/дм^3

Промежуточный градуировочный раствор формальдегида в воде с массовой концентрацией 100 мг/дм^3 готовят из СО. Для этого 1 см^3 СО помещают в мерную колбу вместимостью 10 см^3 и доводят объем раствора до метки деионизированной водой.

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.

10.3.3 Основной градуировочный раствор ацетальдегида массовой концентрации 1000 мг/дм^3

Основной градуировочный раствор ацетальдегида в метаноле с массовой концентрацией 1000 мг/дм^3 готовят из чистого вещества. Для этого (10,0 ± 0,2) мг ацетальдегида помещают в мерную колбу вместимостью 10 см^3 и доводят объем раствора до метки метанолом.

10.3.4 Промежуточный градуировочный раствор ацетальдегида в метаноле массовой концентрации 100 мг/дм^3

Промежуточный градуировочный раствор ацетальдегида в метаноле с массовой концентрацией 100 мг/дм^3 готовят из основного градуировочного раствора с массовой концентрацией 1000 мг/дм^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.

10.3.5 Градуировочные растворы формальдегида и ацетальдегида

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.

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, помещают последовательно необходимые количества промежуточных растворов формальдегида и ацетальдегида (табл. 3) и доводят объемы растворов в колбах до метки деионизированной водой.

Т а б л и ц а 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	1000	0,0020	0,0050	0,010	0,050	0,20
Ацетальдегид	25	50	250	500	1250	0,0050	0,010	0,050	0,10	0,25

П р и м е ч а н и е – Допускается использовать градуировочные растворы с другими массовыми концентрациями определяемых веществ, но в пределах их диапазонов измерений, с корректировкой схемы приготовления градуировочных растворов.

10.4 Установление градуировочных характеристик

Градуировку хроматографа проводят в условиях выполнения измерений. При этом для каждого градуировочного раствора (табл. 3) и холостой пробы (в качестве холостой пробы используется деионизированная вода) проводят пробоподготовку (11.2). 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 1 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. 10.1, 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.

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

10.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Проверку стабильности градуировочных характеристик проводят для каждой серии проб по результатам анализа экстракта градуировочного раствора C_3. Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если полученное значение массовой концентрации вещества отличается от заданного значения массовой концентрации в градуировочном растворе 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.

Примечание – Допускается проверять стабильность градуировочной характеристики только по формальдегиду.

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

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется для одного из градуировочных растворов, необходимо выполнить повторный анализ этого градуировочного раствора с целью исключения результата измерения, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При измерении массовых концентраций формальдегида и ацетальдегида выполняют следующие операции.

11.1 Подготовка аппаратуры

Хроматографическую систему выводят на режим в соответствии с условиями, указанными в п. 10.1. На компьютере в программе управления активируют метод анализа.

11.2 Подготовка вытяжки

Вытяжки и модельные растворы готовят в соответствии с нормативными документами, регламентирующими подготовку продукции к испытаниям. Например, по МУК 4.1/4.3.2038 готовят водные вытяжки при оценке безопасности игрушек; для материалов, используемых в системах водоснабжения, водные вытяжки готовят по МУ 2.1.4.2898. Далее выполняют операции по п. 11.3.

11.3 Подготовка пробы

Отмеряют мензуркой 500 $см^3$ 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 температуры (50 – 55) °С. Включают перемешивающее устройство ротационного испарителя (10 – 30) оборотов в минуту и проводят реакцию с 2,4-динитрофенилгидразином при температуре (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 (на дно воронки кладут кусочек ваты, чтобы сульфат натрия не высыпался). 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.

11.4 Проведение измерений

При невозможности проведения анализа в тот же день экстракты хранят в герметично закрытых флаконах 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 (п. 10.3). 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 (приложение В).

При смене партии реактивов проводят проверку реактивов на присутствие определяемых веществ в холостой пробе. Содержание альдегидов в холостой пробе не должно превышать пределы определения. Для этого 500 $см^3$ деионизированной воды (5.3.2) подвергают процедуре подготовки пробы по п. 11.3. и выполняют измерение.

12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

$$X_i = \frac{(S_i - b_i)}{A_i}, \qquad (1)$$

где

X_i – массовая концентрация определяемого i-го соединения в пробе, мг/$дм^3$;

S_i – площадь пика определяемого i-го соединения в анализируемом экстракте, мВ·с;

A_i – относительный градуировочный коэффициент определяемого i-го соединения, мВ·с·дм^3/мг;

b_i – площадь пика определяемого i-го соединения в холостой пробе, полученная при построении градуировочной характеристики, мВ·с.

13 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений, как правило, в протоколах исследований представляют в виде:

$$X_i \pm \Delta_i,$$

где Δ_i – характеристика абсолютной погрешности результатов измерений определяемого i-го соединения, которую рассчитывают по формуле

$$\Delta_i = 0{,}01 \cdot \delta_i \cdot X_i, \qquad (2)$$

где δ_i – значение показателя точности определяемого i-го соединения, % (таблица 1).

Результаты измерений при занесении в протокол исследований округляют с точностью до:

при массовой концентрации

от 0,002 до 0,01 мг/дм^3 включ.	– 0,0001 мг/дм^3;
св. 0,01 до 0,10 мг/дм^3 включ.	– 0,001 мг/дм^3;
св. 0,10 до 0,25 мг/дм^3 включ.	– 0,01 мг/дм^3.

14 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

14.1 При получении двух результатов измерений (X_{1i}, X_{2i}) в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют проверку приемлемости результатов в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

$$200 \cdot \frac{|X_{1i} - X_{2i}|}{X_{1i} + X_{2i}} \le r_i \qquad (3)$$

Значения пределов повторяемости (r_i) приведены в таблице 4.

При выполнении условия (3) приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного используют среднее арифметическое значение результатов двух измерений. При превышении предела повторяемости используют методы проверки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

14.2 При получении результатов измерений в двух лабораториях ($X_{лаб1i}$, $X_{лаб2i}$) проводят проверку приемлемости результатов измерений в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

$$200 \cdot \frac{|X_{лаб1i} - X_{лаб2i}|}{X_{лаб1i} + X_{лаб2i}} \le R_i \qquad (4)$$

Значения пределов воспроизводимости (R_i) приведены в таблице 4.

При выполнении условия (4) приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного используют среднее арифметическое значение результатов двух измерений. При превышении предела воспроизводимости используют методы проверки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

15 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

15.1 В случае регулярного выполнения измерений по методике рекомендуется проводить контроль стабильности результатов измерений путем контроля среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности и погрешности с помощью контрольных карт в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 6).

Образец для контроля готовят с использованием СО или вещества гарантированной чистоты. Периодичность контроля регламентируют во внутренних документах лаборатории.

15.2 Оперативный контроль точности результатов измерений рекомендуется проводить с каждой серией проб, если анализ по методике выполняется эпизодически, а также при возникновении необходимости подтверждения результатов анализа отдельных проб (при получении нестандартного результата измерений; результата, превышающего ПДК и т.п.). В качестве образцов для контроля используют образец, приготовленный с использованием СО или вещества гарантированной чистоты.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры ($K_{кi}$) с нормативом контроля (K_i).

Результат контрольной процедуры $K_{кi}$ (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$K_{кi} = |X_i - C_i|, \qquad (5)$$

где

X_i – результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого i-го соединения в образце для контроля, мг/дм^3;

C_i – заданное значение массовой концентрации определяемого i-го соединения в образце для контроля, мг/дм^3.

Норматив контроля K_i (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$K_i = \Delta_{лi}, \qquad (6)$$

где $\Delta_{лi}$ – характеристика абсолютной погрешности заданного значения массовой концентрации определяемого i-го соединения в образце для контроля, установленная в лаборатории при реализации методики, мг/дм^3.

Примечание – Допускается $\Delta_{лi}$ рассчитывать по формуле

$$\Delta_{лi} = 0{,}84 \cdot \Delta_i, \qquad (7)$$

где Δ_i – приписанная характеристика абсолютной погрешности методики измерений, рассчитанная по формуле (2) для заданного значения массовой концентрации определяемого i-го соединения в образце для контроля, мг/дм^3.

Результат контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_{ki} \leq K_i. \quad (8)$$

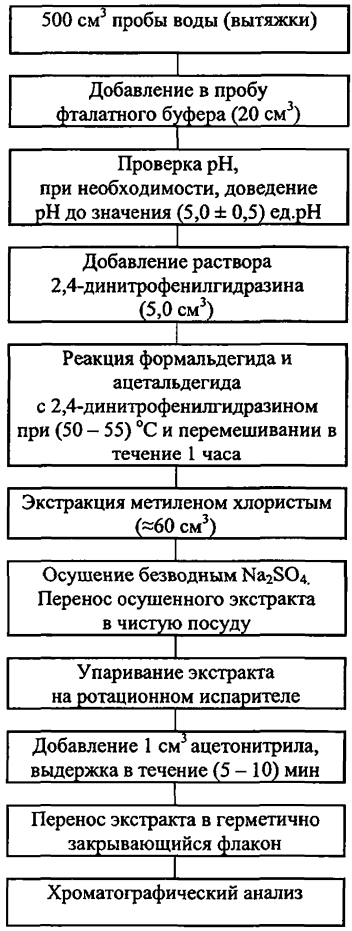
При невыполнении условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

Т а б л и ц а 4 – Относительные значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности 0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях повторяемости), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости), R, %
Формальдегид		
от 0,002 до 0,005 включ.	34	50
св. 0,005 до 0,025 включ.	28	42
св. 0,025 до 0,1 включ.	20	32
св. 0,1 до 0,2 включ.	14	28
Ацетальдегид		
от 0,005 до 0,01 включ.	48	63
св. 0,01 до 0,1 включ.	34	56
св. 0,1 до 0,25 включ.	31	38

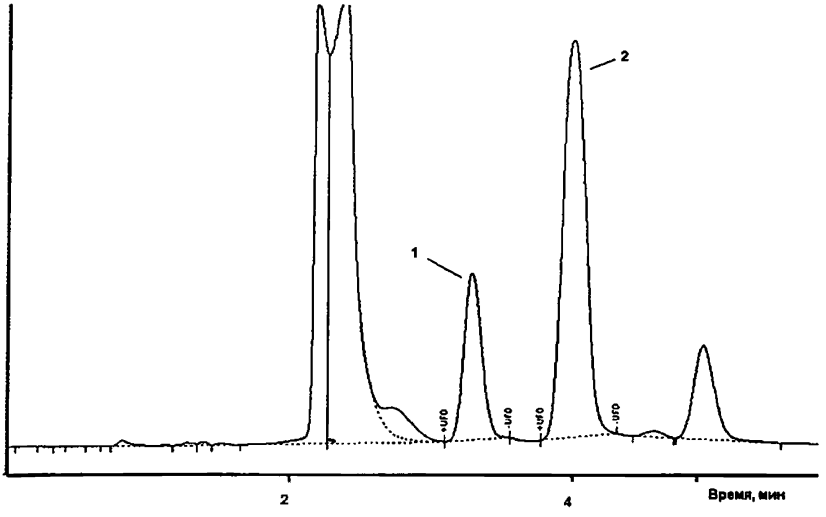
ПРИЛОЖЕНИЕ А

БЛОК-СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА



ПРИЛОЖЕНИЕ Б

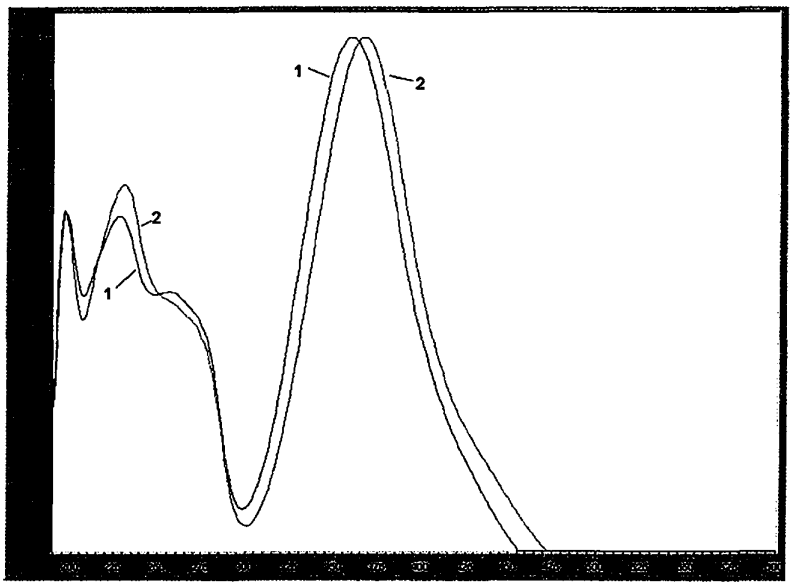
Пример типичной хроматограммы модельного раствора



1 – продукт взаимодействия формальдегида с 2,4-динитрофенилгидразином
2 – продукт взаимодействия ацетальдегида с 2,4-динитрофенилгидразином
*Массовая концентрация формальдегида и ацетальдегида в модельном растворе составляла 0,005 мг/дм^3. Раствор приготовлен с использованием минеральной воды «Evian».

ПРИЛОЖЕНИЕ В

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



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
АДМИНИСТРАТИВНО-ХОЗЯЙСТВЕННОЕ УПРАВЛЕНИЕ
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
Центр метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ»
(Центр «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 88-16207-044-RA.RU.310657-2018

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

разработанная ЗАО «РОСА» (119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7, строение 35),

предназначенная для контроля состава питьевых и природных вод,
и регламентированная в документе ПНД Ф 14.2:4.227-2006 (издание 2018 г.) «Методика измерений массовых концентраций альдегидов в пробах питьевых и природных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии», утвержденном в 2018 г., на 19 стр.

Методика измерений аттестована в соответствии с приказом Минпромторга России от 15.12.2015 г. № 4091 и ГОСТ Р 8.563.

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

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает показателями точности, приведенными в приложении.

Приложение: показатели точности методики измерений на 1 листе.

Дата выдачи свидетельства 09 июля 2018 г.

Заместитель начальника АХУ УрО РАН А.В. Лунин

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН Л.А.Игнатенкова

Россия, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
Тел./факс (343) 362-33-97

СертиМет

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 88-16207-044-RA.RU.310657-2018
об аттестации методики (метода) измерений
массовых концентраций альдегидов в пробах питьевых и природных вод
методом высокоэффективной жидкостной хроматографии
на 1 листе
(обязательное)

Значения показателей точности измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений определяемой характеристики, значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности методики измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности 0,95), $\pm\delta$,%
Формальдегид			
От 0,002 до 0,005 включ.	12	18	36
Св. 0,005 до 0,025 включ.	10	15	30
Св. 0,025 до 0,1 включ.	7	11,5	23
Св. 0,1 до 0,2 включ.	5	10	20
Ацетальдегид			
От 0,005 до 0,01 включ.	17	22,5	45
Св. 0,01 до 0,1 включ.	12	20	40
Св. 0,1 до 0,25 включ.	11	13,5	27

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН _____ Л.А. Игнатенкова

СертиМет

Ф.31.2018.10084