



**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ
РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ**

119361 Москва, Озёрная ул., д. 46

E-mail: analyt-vm@vniims.ru

Тел. (495) 437 9419

Факс: (495) 437 5666

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 54-08

ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АЦЕТАЛЬДЕГИДА
И ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ
И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Методика выполнения измерений массовой концентрации ацетальдегида и формальдегида в питьевых, природных и очищенных сточных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, разработанная Лимнологическим институтом Сибирского отделения Российской Академии наук, аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563–96, ГОСТ Р ИСО 5725-2002.

Аттестация осуществлена по результатам экспертизы МВИ.

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на обороте настоящего свидетельства.

При реализации методики в лаборатории обеспечивают контроль стабильности результатов анализа на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения промежуточной прецизионности и показателя правильности.

Дата выдачи 11 апреля 2008 года

Заместитель директора



В.Н. Яншин

РЕЗУЛЬТАТЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ

Альдегид	Диапазон измерений массовой концентрации, мкг/дм ³	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm\delta$, % при $P=0,95$	Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Предел повторяемости, r , % $P=0,95$, $n=2$
Ацетальдегид,	От 25 до 100 вкл.	23	9	11	25
формальдегид	Св. 100 до 10000 вкл.	12	4	5,5	11

Начальник сектора



О.Л. Рутенберг

Научный сотрудник



С.В. Вихрова

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ
АЦЕТАЛЬДЕГИДА И ФОРМАЛЬДЕГИДА
В ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ
МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

**ИРКУТСК
2008**

1 Методика разработана Лимнологическим институтом Сибирского отделения Российской Академии наук.

Директор
Старший научный сотрудник

М.А. Грачев
Г.А. Федорова

2 Методика выполнения измерений аттестована Федеральным Государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы" (ФГУП "ВНИИМС"), Свидетельство об аттестации №54-08 от 11.04.2008, порядковый номер регистрации в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора 04498, регистрационный код МВИ по Федеральному реестру ФР.1.31.2008.04498

Настоящая методика устанавливает процедуру выполнения измерений массовой концентрации ацетальдегида и формальдегида методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в питьевых, природных и очищенных сточных водах в диапазоне от 25 до 10000 мкг/дм³ (с учетом разбавления).

1 Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значение погрешности (и её составляющих) результатов измерений не превышает значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1

Показатель	Диапазон измерений массовой концентрации, мкг/дм ³	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm \delta$, % при $P=0,95$	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Предел повторяемости, r , % $P=0,95$, $n=2$
Ацетальдегид	От 25 до 100 вкл.	23	9	11	25
	Св. 100 до 10000 вкл.	12	4	5,5	11
Формальдегид	От 25 до 100 вкл.	23	9	11	25
	Св. 100 до 10000 вкл.	12	4	5,5	11

2 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

2.1. Средства измерений

2.1.1 Хроматограф жидкостный "Милихром А-02" с колонкой хроматографической из нержавеющей стали, заполненной обращенно-фазовым сорбентом С18, по ТУ 25-7405.0040-95.

2.1.2 Весы аналитические лабораторные ВЛР-200 с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104-2001.

2.1.3 Меры массы, тип Г-4-210.10 по ГОСТ 7328-2001.

2.1.4 Иономер универсальный (рН-метр) типа ЭВ-74 по ТУ 25-05-2147-78

2.1.5 Секундомер; цена деления 0,2 с по ГОСТ 5072-79Е.

2.1.6 Термометр лабораторный ТЛ-4, (0-55)°С; цена деления 0,1°С по ГОСТ 215-73Е.

2.1.7 Автоматические пипетки вместимостью 2-20; 20-200; 200-1000; 1000-5000 мм³, пределы допускаемой приведенной погрешности дозирования (± 1)%.

2.1.8 Колбы мерные 2-50-2; 2-100-2; 2-200-2 по ГОСТ 1770-74.

2.1.9 Цилиндры мерные 1-50 по ГОСТ 1770-74.

2.1.10 Пробирки с пришлифованной пробкой вместимостью 5 см³ по ГОСТ 1770-74.

2.2 Вспомогательные устройства

2.2.1 Аппарат для перегонки растворителей при атмосферном давлении, состоящий из:

колбы круглодонной 2-500-2 по ГОСТ 25336-82;

дефлегматора по ГОСТ 9425-60;

холодильника по ГОСТ 9499-70;

бани водяной по ТУ 46- 22-608-75.

2.2.2 Ампулы стеклянные, вместимостью 1 см³ по ГОСТ 18122-75.

2.2.3 Воронка с пористой пластинкой, пористость 100.

2.2.4 Горелка ручная газовоздушная инжекторная по ГОСТ 29091-91.

2.2.5 Колба для фильтрации под вакуумом по СТУ 30-6341-63.

2.2.6 Насос водоструйный по ГОСТ 10696.

2.2.7 Стаканы термостойкие вместимостью 50 см³ по ГОСТ 25336-82.

2.2.8 Сушильный шкаф лабораторный по ГОСТ 13474-79.

2.2.9 Холодильник бытовой с морозильной камерой.

2.2.10 Эксикатор вакуумный по ГОСТ 25336-82.

2.3 Реактивы и материалы

2.3.1 Аргон газообразный, сорт высший по ГОСТ 10157-79.

2.3.2 Гелий газообразный, очищенный марки "В" по ТУ 51-940-80.

2.3.3 Воздух сжатый.

2.3.4 Пропан-бутан.

2.3.5 Лед для охлаждения.

2.3.6 Альдегид уксусный технический (ацетальдегид), сорт 1 по ГОСТ 9585-77.

2.3.7 Ацетонитрил для жидкостной хроматографии квалификации "ос.ч." по ТУ 6-09-14-2167-84.

2.3.8 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

2.3.9 2,4-динитрофенилгидразин квалификации "ч." по ТУ 6-09-2394-77.

2.3.10 Калия гидроксид квалификации "х.ч." по ГОСТ 9285-78.

2.3.11 Калий двуххромовокислый квалификации "х.ч." по ГОСТ 4220-75.

2.3.12 Калий марганцевокислый квалификации "х.ч." по ГОСТ 20490-75.

2.3.13. Калий фосфорнокислый двузамещенный, б/в, квалификации "ч.д.а" по ГОСТ 11773-76.

2.3.14 Кислота ортофосфорная, ($d=1,72$ г/см³), квалификации "х.ч.", ГОСТ 6552-80.

2.3.15 Кислота серная ($d=1,84$ г/см³) квалификации "х.ч." по ГОСТ 4204-77.

2.3.16 Спирт этиловый, ректификат по ГОСТ 5962-67.

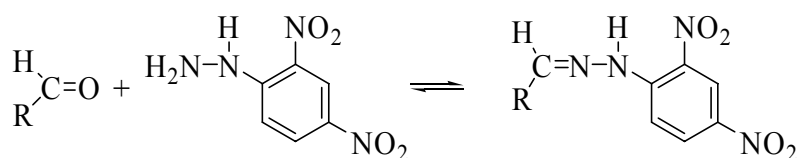
2.3.17 Формальдегид, 40% водный раствор (формалин) по ГОСТ 1625-75.

Примечание: допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже приведенных выше.

3 Метод измерений

Измерения массовой концентрации ацетальдегида и формальдегида в воде выполняются методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Метод основан на получении производных альдегидов с 2,4-динитрофенилгидразином (2,4-ДНФГ) в подкисленной водной среде по реакции:



где $R=H$ для формальдегида, $R=CH_3$ для ацетальдегида.

После проведения вышеприведенной реакции реакцию смесь нейтрализуют раствором гидроксида калия и вводят в хроматограф, где продукты реакции разделяют на колонке с обращенно-фазовым сорбентом С18. Детектирование полученных производных (2,4-динитрофенилгидразоны альдегидов, ДНФ-производные) и других компонентов реакционной смеси проводят на длинах волн 320 и 360 нм одновременно. Пример хроматограммы приведен в приложении В.

После идентификации пиков на хроматограмме массовые концентрации ацетальдегида и формальдегида в анализируемой пробе рассчитывают по градуировочным уравнениям, выражающим зависимость площади пика соответствующего 2,4-динитрофенилгидразона от концентрации данного альдегида в воде.

4 Требования безопасности

При выполнении измерений соблюдают следующие требования безопасности.

4.1 При работе с реактивами соблюдают требования безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

4.2 При выполнении измерений соблюдают требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

4.3 При проведении измерений соблюдают требования пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и должны быть в наличии средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

4.4 Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005-88.

4.5 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

Все действия с ацетальдегидом, формалином и работы по очистке реактивов проводят в вытяжном шкафу.

5 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-химика, навыки и опыт работы в химической лаборатории, навыки работы с газовой горелкой, прошедших обучение хроматографическим методам анализа, стажировку на хроматографе "Милихром А-02" и изучивших настоящую методику.

6 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха от 18°C до 25°C;
- атмосферное давление 84-107 кПа (630-800 мм.рт.ст);
- относительная влажность воздуха от 30% до 80%;
- напряжение переменного тока, питающего хроматограф $220 \pm_{33}^{22}$ В;
- частота тока (50±1) Гц.

Возможность попадания прямого солнечного света на хроматограф должна быть исключена.

Колебания температуры в помещении во время проведения анализов не должны превышать ±2°C.

7 Подготовка к выполнению измерений

7.1 Перед выполнением измерений по настоящей методике проводят следующие работы: подготовку (очистку) посуды, растворителей и реактивов; приготовление растворов; приготовление градуировочных растворов; градуировку хроматографа.

7.2 Подготовка посуды

Используемую при анализе посуду тщательно моют хромовой смесью, последовательно ополаскивают водопроводной и дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу при температуре (120-150)°С.

7.3 Подготовка растворителей и реактивов

7.3.1 Очищают ацетальдегид методом перегонки и выделяют фракцию при температуре кипения (19-21)°С. Для предотвращения испарения ацетальдегида приемные колбы опускают в лед. Перегнанный ацетальдегид расфасовывают в стеклянные ампулы, продувают аргоном и запаивают. Хранят в темноте.

7.3.2 Очищают 2,4-динитрофенилгидразин от примесей методом перекристаллизации из раствора в этиловом спирте. Для этого 2,4-ДНФГ растворяют в нагретом примерно до 60°С этиловом спирте до получения насыщенного раствора. Осадок, выпавший после охлаждения спиртового раствора, отделяют, промывают несколькими порциями охлажденного до (4-10)°С этилового спирта и высушивают в вакуумном эксикаторе до постоянного веса. Контроль чистоты проводят хроматографическим методом, для чего из перекристаллизованного 2,4-ДНФГ готовят раствор по 7.4.2, вводят в хроматограф 2 мм³ этого раствора и хроматографируют по 8.2.2. На хроматограмме должны отсутствовать пики, соответствующие пикам ДНФ-производных ацетальдегида и формальдегида. В случае наличия этих пиков проводят повторную перекристаллизацию 2,4-ДНФГ.

Перекристаллизованный 2,4-ДНФГ хранят в эксикаторе.

7.3.3 Для приготовления растворов используют свежеприготовленную дистиллированную воду; для приготовления градуировочных растворов - дистиллированную воду, содержащую альдегиды с массовой концентрацией не более 10 мкг/дм³. Содержание альдегидов в воде контролируют по 8.2. В случае превышения этой концентрации используют другую партию дистиллированной воды или проводят очистку воды следующим способом. В круглодонную колбу вносят дистиллированную воду, на каждые 100 см³ воды добавляют 30 см³ водного раствора марганцевокислого калия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ и 10 см³ водного раствора серной кислоты (1:3). Кипятят 2 часа с обратным холодильником в токе аргона, после чего немедленно перегоняют в токе аргона. Содержание альдегидов в перегнанной воде контролируют по 8.2. Очищенную воду хранят в стеклянной посуде с притертой пробкой вдали от водных растворов альдегидов и применяют в дальнейшем, контролируя содержание альдегидов перед каждым использованием.

7.4 Приготовление растворов

7.4.1 Приготовление фосфатного буферного раствора с молярной концентрацией 1 моль/дм³ (рН 6,5)

Навеску 17,4 г калия фосфорнокислого двузамещенного растворяют в (30-50) см³ дистиллированной воды, добавляют ортофосфорную кислоту до рН 6,5 (установление рН раствора проводят с помощью рН-метра), переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Хранят в холодильнике.

7.4.2 Приготовление раствора 2,4-динитрофенилгидразина в ацетонитриле с массовой концентрацией 2,25 мг/см³

В стеклянную пробирку с шлифованной пробкой берут навеску (2,2±0,2) мг 2,4-ДНФГ, перекристаллизованного по 7.3.2 и добавляют такой объем ацетонитрила, чтобы

массовая концентрация 2,4-ДНФГ составила $2,25 \text{ мг/см}^3$. После полного растворения кристаллов раствор перемешивают.

Хранят в холодильнике, вдали от растворов альдегидов.

7.4.3 Приготовление раствора гидроксида калия с молярной концентрацией 1 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают $2,80 \text{ г}$ гидроксида калия, растворяют в $(20-30) \text{ см}^3$ дистиллированной воды и доводят до метки дистиллированной водой. Хранят в холодильнике в пластмассовой посуде.

7.4.4 Приготовление раствора серной кислоты (1:3)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают $(30-40) \text{ см}^3$ дистиллированной воды, осторожно приливают мерным цилиндром 25 см^3 концентрированной серной кислоты, перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой.

7.4.5 Приготовление раствора перманганата калия с молярной концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают $1,58 \text{ г}$ калия марганцевокислого, растворяют в $(20-30) \text{ см}^3$ дистиллированной воды и доводят до метки дистиллированной водой. Хранят в темноте.

7.4.6 Приготовление элюента для хроматографии

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 50 см^3 ацетонитрила, $(20-30) \text{ см}^3$ дистиллированной воды, 2 см^3 фосфатного буферного раствора по 7.4.1 и доводят до метки дистиллированной водой. Хранят в посуде с плотно закрывающейся пробкой. Перед использованием дегазируют элюент путем пропускания гелия через раствор или другими доступными способами.

7.4.7 Приготовление раствора ортофосфорной кислоты (1:7)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают $(30-40) \text{ см}^3$ дистиллированной воды, осторожно приливают мерным цилиндром $12,5 \text{ см}^3$ ортофосфорной кислоты (85%), перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой.

7.5 Приготовление градуировочных растворов

7.5.1 Для приготовления градуировочных растворов используют дистиллированную воду, приготовленную по 7.3.3, насыщенную аргоном. Насыщение воды аргоном производят непосредственно перед использованием.

7.5.2 Приготовление раствора ацетальдегида для градуировки (раствор А)

Готовят водный раствор ацетальдегида с массовой концентрацией около 1 мг/см^3 , для чего $0,08 \text{ см}^3$ перегнанного ацетальдегида (7.3.1) растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 см^3 . Раствор хранят в холодильнике, и используют, пока массовая концентрация ацетальдегида в растворе, определенная по 7.5.4, не снизится до $0,7 \text{ мг/см}^3$.

7.5.3 Приготовление раствора формальдегида для градуировки (раствор Б)

Готовят раствор формальдегида с массовой долей $0,1\%$, для чего $0,25 \text{ см}^3$ формалина растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 100 см^3 . Раствор хранят в холодильнике и используют, пока массовая концентрация формальдегида в растворе, определенная по 7.5.5, не снизится до $0,7 \text{ мг/см}^3$.

7.5.4 Приготовление исходного раствора ацетальдегида для градуировки с массовой концентрацией 1 мг/дм^3

Раствор готовят из раствора А, для чего точно определяют массовую концентрацию ацетальдегида в растворе А йодометрическим титрованием в соответствии с Приложением Б. После этого соответствующим разбавлением готовят раствор, содержащий 1 мг/дм^3 вещества, для чего в мерную колбу вместимостью 100 см^3 пипеткой вносят рас-

считанный объем раствора **A** и доводят до метки дистиллированной водой. Объем раствора **A**, V_A , см³, рассчитывают по формуле (1)

$$V_A = \frac{1}{10 \cdot C_A}, \quad (1)$$

где C_A – массовая концентрация раствора **A**, мг/см³.

Раствор готовят перед использованием.

7.5.5 Приготовление исходного раствора формальдегида для градуировки с массовой концентрацией 1 мг/дм³

Раствор готовят из раствора **B**, для чего точно определяют концентрацию формальдегида в растворе **B** йодометрическим титрованием в соответствии с Приложением Б. После этого соответствующим разбавлением готовят раствор, содержащий 1 мг/дм³ формальдегида, для чего в мерную колбу пипеткой вносят рассчитанный объем раствора **B** и доводят до метки дистиллированной водой. Объем раствора **B** рассчитывают по формуле (1) аналогично 7.5.4. Раствор готовят перед использованием.

7.5.6 Приготовление основного градуировочного раствора, содержащего по 200 мкг/дм³ каждого альдегида

В мерную колбу вместимостью 200 см³ пипеткой вносят по 40 см³ исходных растворов ацетальдегида (7.5.4) и формальдегида (7.5.5) с массовой концентрацией 1 мг/дм³, доводят объем до метки водой. Раствор готовят перед использованием.

7.5.7 Приготовление градуировочных растворов

Растворы для градуировки хроматографа готовят в мерных колбах вместимостью 50 см³. Для этого в каждую колбу вносят основной градуировочный раствор, содержащий по 200 мкг/дм³ каждого альдегида, в соответствии с таблицей 2, доводят объем дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Каждую серию, состоящую из пяти растворов, готовят, выполняя последовательно все операции, начиная с пункта 7.5.4.

Таблица 2

Номер градуировочного раствора	1	2	3	4	5
Объем основного градуировочного раствора, см ³	50	25	18,75	12,5	6,25
Массовая концентрация ацетальдегида и формальдегида в полученном градуировочном растворе, мкг/дм ³	200	100	75	50	25

7.6 Градуировка хроматографа

7.6.1 Градуировочную характеристику устанавливают по трем сериям градуировочных растворов, приготовленных по 7.5.7. Для каждой серии проводят "холостой" опыт 1. Для этого вместо градуировочного раствора берут дистиллированную воду, которую использовали для приготовления градуировочных растворов.

7.6.2 Для каждого градуировочного раствора в серии и для "холостого" опыта проводят два параллельных определения по 8.2.1 и 8.2.3.

7.6.3 С помощью прилагаемого к хроматографу программного обеспечения рассчитывают площади пиков на хроматограммах при длине волны 360 нм, обеспечивающей максимальную чувствительность по определяемым соединениям.

7.6.4 Рассчитывают среднее значение площади пика для каждой концентрации, вычитая среднее значение площади соответствующего пика "холостого" опыта.

7.6.5 Определяют среднее значение площади пика из трех серий.

7.6.6 Экспериментальные данные обрабатывают методом наименьших квадратов [А.4] и рассчитывают коэффициенты регрессии A_i и B_i . Уравнение градуировочной зависимости имеет вид

$$S_i = A_i + B_i \cdot C_i, \quad (2)$$

где S_i – площадь пика 2,4-динитрофенилгидразон-альдегида, е.о.п.·мм³;

C_i – массовая концентрация соответствующего альдегида в градуировочном растворе, мкг/дм³.

Рассчитывают коэффициент корреляции. В случае если коэффициент корреляции r менее 0,92???, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, устраняют их и повторяют эксперимент.

8 Выполнение измерений

8.1 Перед выполнением измерений анализируемую воду объемом (3-5) см³ фильтруют через воронку с пористым фильтром для удаления механических примесей.

8.2 Определение массовой концентрации ацетальдегида и формальдегида в анализируемой воде выполняют следующим образом.

8.2.1 Проводят реакцию с 2,4-динитрофенилгидразином, для чего в две пробирки вносят по 1 см³ анализируемой воды, в каждую добавляют по 20 мм³ раствора 2,4-динитрофенилгидразина, приготовленного по 7.4.2, по 20 мм³ раствора ортофосфорной кислоты (1:7), перемешивают и оставляют при комнатной температуре. Через 25 минут добавляют по 50 мм³ раствора гидроксида калия, приготовленного по 7.4.3, перемешивают. Пробирки закрывают пробками. Полученные производные стабильны в течение суток.

8.2.2 Параллельно проводят "холостой" опыт 2, для чего в две пробирки вносят по 20 мм³ раствора 2,4-динитрофенилгидразина, приготовленного по 7.4.2, по 20 мм³ раствора ортофосфорной кислоты (1:7), перемешивают и оставляют при комнатной температуре. Через 25 минут добавляют по 50 мм³ раствора гидроксида калия, приготовленного по 7.4.3, перемешивают. В каждую пробирку вносят по 1 см³ дистиллированной воды. Пробирки закрывают пробками.

8.2.3 Проводят подготовку хроматографа в соответствии с руководством по его эксплуатации.

Для идентификации пиков 2,4-динитрофенилгидразонов 100 мм³ реакционной смеси, полученной по 8.2.1 и 8.2.2, вводят в хроматограф и записывают хроматограмму при следующих условиях:

Элюент	по 7.4.6.
Расход элюента	100 мм ³ /мин.
Длина волны детектора	320 и 360 нм.
Время измерения	0,66 с.

8.2.4 Проводят идентификацию хроматографических пиков по 8.3.

8.2.5 В случае положительного результата идентификации оценивают ориентировочную концентрацию альдегидов в анализируемой воде путем сравнения с хроматограммой градуировочного раствора, содержащего 200 мкг/дм³ каждого альдегида.

Если массовая концентрация альдегида в анализируемой воде превышает 200 мкг/дм³, пробу разбавляют очищенной дистиллированной водой таким образом, чтобы массовая концентрация альдегида в разбавленной пробе не превышала 200 мкг/дм³ и повторно проводят реакцию с 2,4-динитрофенилгидразином.

Если массовая концентрация альдегида в анализируемой воде не превышает 200 мкг/дм³, проводят хроматографический анализ реакционной смеси из обеих пробирок по 8.2.3.

8.3 Идентификацию пиков на хроматограмме анализируемой воды проводят сравнением с хроматограммой градуировочного раствора по двум параметрам: времени удерживания

живания и спектральному отношению R . Спектральное отношение рассчитывают как отношение площадей пиков, зарегистрированных при двух длинах волн детектора:

$$R = S_{320} / S_{360}, \quad (3)$$

где S_{320} и S_{360} – площади пика при длинах волн 320 и 360 нм соответственно, е.о.п.·мм³.

Для данной МВИ значения R должны удовлетворять следующим условиям:

$$R_{\text{формальдегид}} = 0,43 \pm 0,03; \quad R_{\text{ацетальдегид}} = 0,35 \pm 0,03.$$

Различия во времени удерживания для соответствующих пиков не должны превышать $\pm 3\%$.

8.3.1 Если для соответствующих пиков рабочей и градуировочной хроматограмм времена удерживания и спектральные отношения совпадают в пределах допустимых отклонений, результат идентификации считают положительным.

8.3.2 Если спектральные отношения совпадают в пределах допустимого отклонения, а различие времен удерживания пиков на рабочей и градуировочной хроматограммах больше допустимого отклонения, повторно анализируют градуировочный раствор по 8.2.1 и 8.2.3 и сравнивают времена удерживания. В случае совпадения в дальнейшем используют новую градуировочную хроматограмму в качестве образца.

8.3.3 Если времена удерживания соответствующих пиков рабочей и градуировочной хроматограмм совпадают в пределах допустимого отклонения, а разница спектральных отношений больше допустимого отклонения, настоящая методика неприменима к данному образцу анализируемой воды.

9 Обработка результатов измерений

9.1 Обработку хроматограмм проводят с помощью прилагаемого к хроматографу программного обеспечения.

9.1.1 Рассчитывают площади пиков на хроматограмме анализируемой воды при длине волны 360 нм с учетом "холостого" опыта 2. Из площади пика на хроматограмме анализируемой воды вычитают среднее значение площади соответствующего пика "холостого" опыта.

9.2 Массовую концентрацию ацетальдегида и формальдегида в пробе рассчитывают по соответствующему уравнению градуировочной зависимости

$$C_i^n = \frac{S_i^n - A_i}{B_i}, \quad (5)$$

где C_i^n - концентрация i -го альдегида в пробе, рассчитанная по n -ной хроматограмме, мкг/дм³;

S_i^n - площадь пика i -го альдегида на n -ной хроматограмме с учетом "холостого" опыта 2, е.о.п.·мм³;

A_i и B_i - коэффициенты регрессии градуировочного уравнения i -го альдегида.

9.3 За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости (6)

$$\frac{2 \cdot |C_{i1}^n - C_{i2}^n| \cdot 100}{(C_{i1}^n + C_{i2}^n)} \leq r_i, \quad (6)$$

где C_{i1}^n, C_{i2}^n – результаты параллельных определений массовой концентрации i -ого альдегида в водном растворе, мкг/дм³;

r_i – значение предела повторяемости i -ого альдегида (таблица 1), %.

9.4 Если условие (6) не выполняется, получают еще два результата в полном соответствии с данной МВИ. За результат измерений принимают среднее арифметическое значение результатов четырех определений, если выполняется условие (7)

$$\frac{4 \cdot |C_{i\max}^n - C_{i\min}^n| \cdot 100}{(C_{i1}^n + C_{i2}^n + C_{i3}^n + C_{i4}^n)} \leq CR_{i0,95}, \quad (7)$$

где $C_{i\max}^n, C_{i\min}^n$ – максимальное и минимальное значения из полученных четырех результатов параллельных определений массовой концентрации i -ого альдегида в водном растворе, мкг/дм³;

$CR_{i0,95}$ – значение критического диапазона для уровня вероятности при $P=0,95$ и n – числе результатов определений.

$$CR_{0,95} = f(n) \cdot \sigma_r$$

Для $n=4$

$$CR_{i0,95} = 3,6 \cdot \sigma_{ir}, \quad (8)$$

где σ_{ir} – показатель повторяемости i -ого альдегида (таблица 1), %.

Если условие (7) не выполняется, выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями методики.

9.5 Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{C}_i \pm 0,01 \cdot \delta_i \cdot \bar{C}_i, \text{ при } P=0,95,$$

где \bar{C}_i – среднее арифметическое значение результатов n определений i -ого альдегида, признанных приемлемыми по 9.3, 9.4, мкг/дм³.

$\pm \delta_i$ – границы относительной погрешности измерений i -ого альдегида, % (таблица 1).

В случае если массовая концентрация альдегида ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, производят следующую запись в журнале: "массовая концентрация _____ менее 25 мкг/дм³ (более 10000 мкг/дм³)".

10 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002, используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности по 6.2.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и показателя правильности по 6.2.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории. Рекомендуется устанавливать контролируемый период таким образом, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют качество работы оператора.

Приложение А

(обязательное)

А.1 ГОСТ 8.563-96 ГСИ. Методики выполнения измерений.

А.2 ГОСТ 27384-2002 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств.

А.3 ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб.

А.4 Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Ленинград: Химия, 1986. 431 с.

Приложение Б (обязательное)

Определение массовой концентрации альдегида в растворах А и Б

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации ацетальдегида или формальдегида в дистиллированной воде методом титрования в диапазоне 0,7-1,5 г/дм³.

Б.1 Метрологические характеристики

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ($\pm 1,5$)%.

Б.2 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Б.2.1 Средства измерений

Б.2.1.1 Весы аналитические ВЛР-200 с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104-2001.

Б.2.1.2 Колбы мерные 2-100-2, 2 шт. по ГОСТ 1770-74.

Б.2.1.3 Меры массы, тип Г-4-210.10 по ГОСТ 7328-2001.

Б.2.1.4 Автоматические пипетки переменной вместимости 2-20; 20-200; 200-1000; 1000-5000 мм³, пределы допускаемой приведенной погрешности дозирования (± 1)%.

Б.2.1.5 Бюретки 1-1-2-25-0,1 по ГОСТ 29251-91.

Б.2.1.6 Колбы мерные 2-50-2; 2-200-2; 2-500-2; 2-1000-2 по ГОСТ 1770-74.

Б.2.1.7 Цилиндры мерные 1-50 по ГОСТ 1770-74.

Б.2.1.8 Стандарт-титр йода с молярной концентрацией 0,05 моль/дм³ по ТУ 6-09-2540-87.

Б.2.1.9 Стандарт-титр натрия серноватистокислового с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ по ТУ 6-09-2540-87.

Б.2.2 Вспомогательные устройства

Б.2.2.1 Колба коническая по ГОСТ 25336-82.

Б.2.2.2 Холодильник бытовой.

Б.2.3 Реактивы

Б.2.3.1 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Б.2.3.2 Калий двуххромовокислый, квалификации "х.ч." по ГОСТ 4220-75.

Б.2.3.4 Кислота уксусная ледяная, квалификации "х.ч." по ГОСТ 61-75.

Б.2.3.5 Кислота серная ($d=1,84$ г/см³), квалификации "х.ч." по ГОСТ 4204-77.

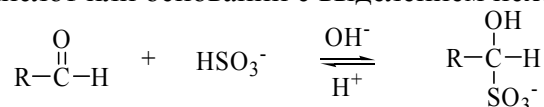
Б.2.3.6 Крахмал, квалификации "ч." по ГОСТ 10163.

Б.2.3.7 Натрий сернистокислый кислый (бисульфит), квалификации "ч." по ТУ 6-09-4059-75.

Б.2.3.8 Натрий углекислый (карбонат), квалификации "х.ч." по ГОСТ 83-79.

Б.3 Принцип метода

Методика выполнения измерений массовой концентрации альдегида в дистиллированной воде методом обратного титрования основана на способности альдегида количественно образовывать соединение с бисульфитом натрия, которое легко разлагается при действии разбавленных кислот или оснований с выделением исходных продуктов:



Количество бисульфита, выделившегося после разложения бисульфитного соединения альдегида, определяют методом йодометрического титрования по реакции:



По количеству йода, пошедшему на титрование раствора, рассчитывают концентрацию альдегида в воде, эквивалентную концентрации бисульфита.

Б.4 Требования безопасности

При выполнении измерений по настоящей методике соблюдают требования безопасности регламентированные инструкциями предприятия по технике безопасности (работа с ледяной уксусной кислотой и хромовой смесью).

Б.5 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-химика, навыки и опыт работы в химической лаборатории и изучивших настоящую методику.

Б.6 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура воздуха: от 18°C до 25°C;
- атмосферное давление: 84-107 кПа (630-800 мм рт.ст.);
- относительная влажность воздуха: от 30% до 80%.

Б.7 Подготовка к выполнению измерений

Б.7.1 Перед выполнением измерений проводят следующие работы: подготовку (очистку) посуды, приготовление растворов.

Б.7.2 Подготовка посуды

Используемую при анализе посуду тщательно моют хромовой смесью, последовательно ополаскивают водопроводной и дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу при температуре (120-150) °С.

Б.7.3 Приготовление растворов

Б.7.3.1 Приготовление раствора бисульфита натрия с массовой концентрацией 10 г/дм³

В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают (0,5±0,05) г бисульфита натрия, растворяют в половинном объеме дистиллированной воды и доводят объем раствора до метки. Раствор готовят перед использованием.

Б.7.3.2 Приготовление раствора йода с молярной концентрацией 0,05 моль/дм³

Раствор готовят из стандарт-титра. В мерную колбу вместимостью 500 см³ переносят содержимое одной ампулы йода и доводят дистиллированной водой до метки. Хранят в темноте.

Б.7.3.3 Приготовление раствора йода с молярной концентрацией 0,005 моль/дм³

В мерную колбу вместимостью 500 см³ помещают пипеткой 50 см³ раствора йода с молярной концентрацией 0,05 моль/дм³, приготовленного по Б.7.3.2, и доводят объем до метки дистиллированной водой. Уточняют нормальность раствора йода по раствору тиосульфата натрия по Б.8.2 и Б.9.1. Раствор готовят перед использованием.

Б.7.3.4 Приготовление буферного раствора карбоната натрия

Навеску 80 г безводного карбоната натрия растворяют в мерной колбе вместимостью 1000 см³ в половинном объеме воды, цилиндром медленно добавляют 20 см³ ледяной уксусной кислоты и доводят дистиллированной водой до метки. Раствор готовят перед использованием. Охлаждают в холодильнике.

Б.7.3.5 Приготовление раствора крахмала с массовой долей 0,5%

0,25 г крахмала смешивают с 10 см³ холодной воды до получения равномерной взвеси. К 40 см³ воды, нагретой до (60-70)°С, прибавляют при непрерывном перемешива-

нии взвесь крахмала, нагревают до полного просветления раствора. Раствор хранят в холодильнике не более недели.

Б.7.3.6 Приготовление раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$

Раствор готовят из стандарт-титра. В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 переносят содержимое одной ампулы тиосульфата натрия и доводят до метки дистиллированной водой. Хранят в холодильнике не более недели.

Б.7.3.7 Приготовление раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией $0,01 \text{ моль/дм}^3$

20 см^3 раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$, помещают пипеткой в мерную колбу вместимостью 200 см^3 и доводят дистиллированной водой до метки. Раствор готовят перед использованием.

Б.8 Выполнение измерений

Б.8.1 Выполняют измерение массовой концентрации альдегида в растворе **А (Б)** следующим образом.

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 с помощью мерного цилиндра вносят 10 см^3 раствора бисульфита натрия, приготовленного по Б.7.3.1. Затем пипеткой вносят 2 см^3 охлажденного до $(4-5)^\circ\text{C}$ водного раствора альдегида с массовой концентрацией около 1 мг/см^3 . Во время добавления раствора альдегида конец пипетки держат опущенным в раствор бисульфита натрия. Добавляют 1 см^3 раствора крахмала с массовой долей $0,5\%$ и поворачивают колбу кругообразными движениями в течение 2-3 мин. Избыток бисульфита натрия оттитровывают раствором йода с молярной концентрацией $0,05 \text{ моль/дм}^3$ до окрашивания титруемого раствора в синий цвет. Избыток йода в титруемом растворе разрушают несколькими каплями раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$ до полного обесцвечивания раствора, затем добавляют несколько капель раствора йода с молярной концентрацией $0,005 \text{ моль/дм}^3$ до окрашивания титруемого раствора в слабо-синий цвет. Объем раствора йода не записывают.

Охлаждают титруемый раствор в ледяной ванне в течение (10-15) минут, затем добавляют мерным цилиндром 25 см^3 охлажденного буферного раствора карбоната натрия (при этом раствор становится бесцветным). Раствор перемешивают и титруют освобожденный бисульфит раствором йода с молярной концентрацией $0,005 \text{ моль/дм}^3$, приготовленным по Б.7.3.3, до появления слабой голубой окраски. Объем раствора йода записывают.

Измерение повторяют дважды. Расхождение по объему между параллельными определениями не должно превышать $0,2 \text{ см}^3$. В случае превышения этого объема эксперимент повторяют.

Б.8.2 Уточнение нормальности раствора йода (Б.7.3.3) по раствору тиосульфата натрия

Уточняют нормальность раствора йода следующим образом. 25 см^3 раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией $0,01 \text{ моль/дм}^3$, приготовленного по Б.7.3.7, помещают пипеткой в коническую колбу. Добавляют 1 см^3 раствора крахмала с массовой долей $0,5\%$ и титруют раствором йода с молярной концентрацией $0,005 \text{ моль/дм}^3$ до окрашивания раствора тиосульфата в слабо-голубой цвет. Объем раствора йода записывают. Измерение повторяют трижды.

Б.9 Обработка результатов измерений

Б.9.1 Рассчитывают среднее значение объема раствора йода, пошедшего на титрование раствора тиосульфата натрия по Б.8.2, и определяют нормальность раствора йода по формуле (Б.1)

$$N_1 = \frac{N_2 \cdot V_2}{V_1}, \quad (\text{Б.1})$$

где N_1 – нормальность раствора йода с молярной концентрацией 0,005 моль/дм³;

V_1 – объем раствора йода с молярной концентрацией 0,005 моль/дм³, см³;

N_2 – нормальность раствора тиосульфата с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³;

V_2 – объем раствора тиосульфата с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³, см³.

Б.9.2 Рассчитывают среднее значение объема раствора йода, пошедшего на титрование раствора бисульфита по Б.8.1 и определяют массовую концентрацию альдегида в воде \bar{C} , мг/см³, по формуле (Б.2)

$$\bar{C} = \frac{N_1 \cdot \bar{V}_1 \cdot E}{0,01 \cdot V_A}, \quad (\text{Б.2})$$

где N_1 – нормальность раствора йода, используемого для титрования, уточненная по раствору тиосульфата по Б.9.1;

\bar{V}_1 – среднее значение объема раствора йода с нормальностью N_1 , израсходованного на титрование, см³;

E – эквивалент-титр альдегида, мг (0,22 мг для ацетальдегида; 0,15 мг для формальдегида);

V_A – объем водного раствора альдегида, взятого для титрования, ($V_A=2$ см³), см³.

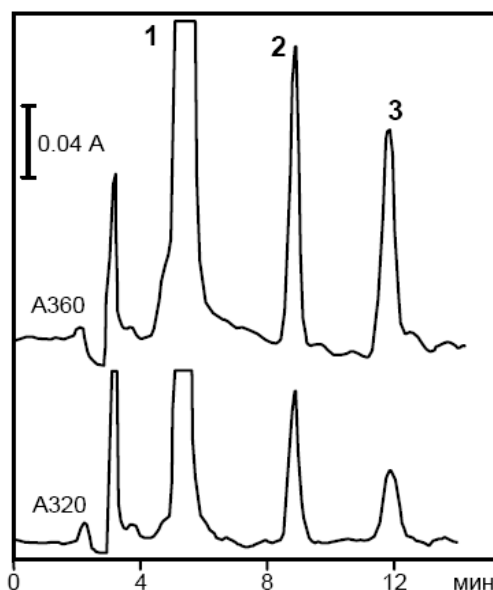
Б.9.3 Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{C} \pm \Delta, \text{ при } P=0,95$$

где \bar{C} – массовая концентрация альдегида в воде, мг/см³;

$\pm \Delta$ – границы абсолютной погрешности измерений ($\Delta=0,05$ мг/см³ для ацетальдегида и $\Delta=0,03$ мг/см³ для формальдегида).

Приложение В
(обязательное)
Хроматографическое определение альдегидов в питьевой воде



Хроматограмма 2,4-динитрофенилгидразонов альдегидов (ДНФ-альдегидов).

Образец: бутылированная питьевая вода из озера Байкал, расфасованная в бутылки из полиэтилентерефталата. В колонку введено 100 мкл нейтрализованной реакционной смеси.

Пик 1: 2,4-динитрофенилгидразин;

пик 2: ДНФ-формальдегид;

пик 3: ДНФ-ацетальдегид.

Массовая концентрация альдегидов в анализируемой воде:

формальдегид 30 мкг/дм³;

ацетальдегид 70 мкг/дм³.