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 МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПРОБАХ ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С АЦЕТИЛАЦЕТОНОВЫМ РЕАКТИВОМ

ПНД Ф 14.1:2:4.84-96

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
(издание 2018 г.)

gost.e-ecolog.ru

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает методику измерений массовой концентрации формальдегида в пробах питьевых, природных и сточных вод фотометрическим методом.

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

Допускается применение методики для анализа вод бассейнов и аквапарков, технических вод (открытых и закрытых систем технологического водоснабжения), 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 при изготовлении игрушек и прочей продукции, изготовленной из полимерных материалов).

Диапазон измерений массовых концентраций формальдегида в питьевых водах составляет от 0,02 до 5 мг/дм^3, в остальных типах вод – от 0,02 до 10 мг/дм^3. При массовой концентрации формальдегида свыше 0,6 г/дм^3 требуется предварительное разбавление пробы.

Определению мешают катионы поливалентных металлов, особенно железа и меди при массовых концентрациях более 0,3 мг/дм^3, образующие с ацетилацетоном хелаты. В отличие от характерной лимонной окраски, образующейся при взаимодействии формальдегида с ацетилацетоном, соединение железа с этим реактивом имеет желто-коричневую окраску, образование которой может привести к завышению результата анализа.

Мешающие влияния, обусловленные наличием металлов, а также цветностью и мутностью анализируемых проб, устраняют в ходе проведения анализа.

Примечание – Определению мешает уротропин (гексаметилентетрамин, гексамин, уризол, метенамин) при массовой концентрации выше 0,01 мг/дм^3, который в ходе анализа при нагревании пробы в кислой среде распадается с образованием формальдегида. Способ устранения мешающего влияния уротропина не установлен.

Определению не мешает присутствие в пробе фенолов, метанола, этанола, изопропанола, бутанола, ацетона, толуола, ксилола, эпихлоргидрина, аммиака, хлороформа, анилина, гексаметилендиамина, стирола, фурфурола.

Блок-схема проведения анализа приведена в Приложении А.

Продолжительность анализа одной пробы – 40 минут, серии из 10 проб – 1 час.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

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

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 61-75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия.

ГОСТ 3117-78 Реактивы. Аммоний уксуснокислый. Технические условия.

ГОСТ 4174-77 Реактивы. Цинк сернокислый 7-водный. Технические условия.

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

ГОСТ 6709-72[1] Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 10259-78 Реактивы. Ацетилацетон. Технические условия.

ГОСТ 14262-78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия.

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

ГОСТ 28311-89 Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний.

ГОСТ 29169-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой.

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.

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

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.

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

[1] С 01.07.2019 г. утратит силу в РФ, пользоваться ГОСТ Р 58144-2018 Вода дистиллированная. Технические условия.

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

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 Методические указания. Санитарно-эпидемиологическая оценка игрушек.

ТУ 6-09-1181-89 Бумага индикаторная универсальная для определения pH 1-10 и 7-14. Технические условия.

ТУ 6-09-1678-86 Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты).

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 – Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

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) $\pm\delta$, %
Питьевая вода			
от 0,02 до 0,05 включ.	7	13	26
св. 0,05 до 0,5 включ.	5	11	22
св. 0,5 до 5 включ.	4	9	18
Природные и сточные воды			
от 0,02 до 0,05 включ.	8	20	40
св. 0,05 до 1 включ.	6	14	28
св. 1 до 10 включ.	3	9	18

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на образовании окрашенного в желто-лимонный цвет соединения формальдегида с ацетилацетоном в среде уксуснокислого аммония с последующим измерением оптической плотности раствора при длине волны 414 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

5 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ. СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, стандартные образцы.

5.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

5.1.1 Весы лабораторные по ГОСТ OIML R 76-1 или по ГОСТ Р 53228 с наибольшим пределом взвешивания 300 г и ценой деления 0,001 г.

5.1.2 Дозаторы медицинские лабораторные настольные (устанавливаемые на сосуд) или ручные, одноканальные с фиксированным или варьируемым объёмом дозирования по ГОСТ 28311.

5.1.3 Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр, позволяющий проводить измерения при длине волны 414 нм и снабженный кюветами с длиной поглощающего слоя 50 мм.

5.1.4 Часы песочные, секундомер или таймер любого типа.

5.1.5 Дистиллятор или установка любого типа для получения воды дистиллированной по ГОСТ 6709 или для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501 (2-ой степени чистоты).

5.1.6 Колбонагреватель с регулятором температуры для колбы вместимостью 250 $см^3$ или другое устройство, используемое для нагрева жидкостей в круглодонных колбах, например песчаная баня.

5.1.7 Мешалка магнитная любого типа.

5.1.8 Термостат водяной (баня водяная), обеспечивающий поддержание температуры воды в ванне (60 ± 1) °С.

5.1.9 Установка для перегонки ацетилацетона при атмосферном давлении, состоящая из круглодонной перегонной колбы вместимостью 250 $см^3$, насадки Вюрца, холодильника с водяным охлаждением, аллонжа, приемной колбы.

5.1.10 Холодильник бытовой, любого типа, обеспечивающий хранение проб и растворов реактивов при температуре (2 – 10) °С.

5.1.11 Шпатели для взятия навесок.

5.1.12 Шприцы медицинские вместимостью 25 $см^3$.

5.1.13 Штатив для пробирок.

5.2 Лабораторная посуда

5.2.1 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336.

5.2.2 Колбы мерные вместимостью 50 и 1000 см^3 по ГОСТ 1770, 2 класс точности.

5.2.3 Палочки стеклянные для перемешивания.

5.2.4 Пипетки градуированные вместимостью 1; 2 и 25 см^3 по ГОСТ 29227, 2 класс точности.

5.2.5 Пипетки с одной отметкой вместимостью 1; 2; 5 и 10 по ГОСТ 29169, 2 класс точности.

5.2.6 Пробирки градуированные вместимостью 25 см^3 по ГОСТ 1770.

5.2.7 Стаканы из термически и химически стойкого стекла вместимостью 100; 250 и 600 см^3 по ГОСТ 25336.

5.2.8 Стаканчики для взвешивания по ГОСТ 25336.

5.2.9 Флаконы из прозрачного и темного стекла вместимостью 500 и 1000 см^3 для хранения растворов и реактивов.

5.2.10 Флаконы из полимерного материала вместимостью 100 и 250 см^3 для хранения растворов и реактивов.

5.2.11 Флаконы из стекла с завинчивающимися крышками для отбора и хранения проб вместимостью не менее 100 см^3.

5.2.12 Цилиндры мерные вместимостью 100; 250 и 500 см^3 по ГОСТ 1770, 2 класс точности.

5.3 Реактивы и материалы

5.3.1 Ацетилацетон, ч.д.а. по ГОСТ 10259.

5.3.2 Аммоний уксуснокислый (ацетат аммония), ч.д.а. по ГОСТ 3117.

5.3.3 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501 (2-ой степени чистоты), (далее – вода дистиллированная).

5.3.4 Кислота серная, ос.ч. по ГОСТ 14262.

5.3.5 Кислота уксусная ледяная, ч.д.а. по ГОСТ 61.

5.3.6 Натрия гидроокись (натрия гидроксид), ч.д.а. по ГОСТ 4328.

5.3.7 Цинк сернокислый 7-водный (сульфат цинка), ч.д.а. по ГОСТ 4174.

5.3.8 Бумага индикаторная универсальная, позволяющая измерять значения pH в диапазоне от 1 до 12 ед. pH с шагом 1 ед. pH, например по ТУ 6-09-1181.

5.3.9 Фильтры обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678.

5.3.10 Фильтрующие насадки на шприц с диаметром пор 0,45 мкм, например, фирмы Millipore или фирмы Владипор.

5.4 Стандартные образцы. Аттестованные растворы. Вещества гарантированной чистоты

Стандартный образец (СО) состава водного раствора формальдегида с относительной погрешностью аттестованного значения не более 3 % при доверительной вероятности P = 0,95.

Примечания –

1 Допускается использование средств измерений любых производителей, обеспечивающих выполнения измерения с установленными методикой показателями точности.

2 Допускается использование оборудования, материалов и реактивов с характеристиками, не хуже, чем у вышеуказанных, изготовленных по другой нормативно-технической документации, 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 техникой фотометрического анализа и изучившие правила эксплуатации используемого оборудования.

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, ГОСТ Р 56237. Пробы поверхностных вод, льда и атмосферных осадков (дождь, снег, град) отбирают в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05. Лед, снег и град переводят в талую воду при комнатной температуре. Вытяжки (водные, солевые, буферные и пр.) готовят в соответствии с требованиями, установленными нормативными документами на исследуемый объект.

9.2 Отбор проб осуществляют в стеклянные флаконы с герметично завинчивающимися крышками. Объём отбираемой пробы воды должен быть не менее 100 $см^3$.

9.3 Отобранную пробу допускается хранить до начала анализа в течение суток с момента отбора без принудительного охлаждения и консервации.

Если в указанный срок анализ не начат, то допускается хранение проб при температуре (2 – 10) °С не более 3-х суток проб питьевой воды без консервации и проб воды других типов при консервировании концентрированной серной кислотой из расчета 2,5 $см^3$ кислоты на 1 $дм^3$ воды.

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

- место, дата, время отбора;
- номер пробы;
- должность, фамилия сотрудника, отбирающего пробу.

9.5 Отбор продукции осуществляется в соответствии с требованиями, установленными в нормативных документах для данного объекта исследований. Пробы должны быть упакованы для обеспечения сохранности продукции.

10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Подготовка прибора

Подготовку к работе спектрофотометра или фотоэлектроколориметра, вспомогательного оборудования проводят в соответствии с инструкциями по эксплуатации.

10.2 Приготовление растворов

10.2.1 Раствор ацетилацетонового реактива

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ наливают небольшое количество дистиллированной воды, прибавляют 2 $см^3$ ацетилацетона, (150,0 ± 0,5) г ацетата аммония, 3 $см^3$ ледяной уксусной кислоты, доводят объём раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают. Реактив хранят при температуре (2 – 10) °С в склянке из темного стекла не более 14 дней.

Примечание – В случае появления желтоватой окраски ацетилацетона или превышения значения оптической плотности холостой пробы (11.1), ацетилацетон очищают перегонкой (5.1.9). Перегнанный ацетилацетон хранят при температуре (2 – 10) °С в герметично закрывающемся флаконе из темного стекла.

10.2.2 Раствор аммиачного реактива

В мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ в небольшом количестве дистиллированной воды растворяют (150,0 ± 0,5) г ацетата аммония, добавляют 3 $см^3$ ледяной уксусной кислоты и доводят объём раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают. Срок хранения реактива в склянке из темного стекла – не более 30 дней при комнатной температуре.

10.2.3 Основной раствор формальдегида массовой концентрации 100 мг/дм^3

Основной раствор формальдегида массовой концентрации 100 мг/дм^3 готовят из СО в соответстви с инструкцией по применению. Срок хранения раствора в герметично закрытой мерной колбе – 1 месяц при температуре (2 – 10) °С.

10.2.4 Рабочий градуировочный раствор (I) формальдегида массовой концентрации 10 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 вносят 5,0 см^3 основного раствора формальдегида массовой концентрации 100 мг/дм^3, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают. Срок хранения раствора в герметично закрытой мерной колбе – 1 неделя при температуре (2 – 10) °С.

10.2.5 Рабочий градуировочный раствор (II) формальдегида массовой концентрации 1 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 вносят 5,0 см^3 рабочего градуировочного раствора (I) формальдегида массовой концентрации 10 мг/дм^3, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают. Раствор используют свежеприготовленным.

10.2.6 Раствор цинка сернокислого (сульфата цинка) массовой доли 10%

В стакане вместимостью 600 см^3 растворяют при перемешивании (50,0 ± 0,1) г сульфата цинка в 450 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения раствора – 2 месяца при комнатной температуре.

10.2.7 Раствор гидроокиси натрия массовой доли 30%

В термостойком стакане вместимостью 100 см^3 растворяют при перемешивании (30,0 ± 0,1) г гидроокиси натрия в 70 см^3 дистиллированной воды. Раствор хранят в пластиковом флаконе. Срок хранения раствора – 6 месяцев при комнатной температуре.

10.2.8 Раствор гидроокиси натрия массовой доли ~ 1,5%

В стакане вместимостью 250 см^3 растворяют при перемешивании (3,0 ± 0,1) г гидроокиси натрия в 200 см^3 дистиллированной воды. Раствор хранят в пластиковом флаконе. Срок хранения раствора – 6 месяцев при комнатной температуре.

Внимание – Работы по приготовлению растворов гидроксида натрия необходимо проводить в вытяжном шкафу с применением средств индивидуальной защиты!

Примечание – Допускается готовить растворы меньшего или большего объема. Для этого реактивы следует брать в пропорционально меньших или больших количествах и объемах, используя соответствующую мерную посуду.

10.3 Установление градуировочной характеристики

Для установления градуировочной характеристики в градуированные пробирки вместимостью 25 $см^3$ вносят 0,50 – 1,0 – 2,0 – 5,0 – 10,0 – 15,0 $см^3$ раствора формальдегида (II) массовой концентрации 1 $мг/дм^3$. Объём растворов доводят дистиллированной водой до 25 $см^3$. Массовая концентрация формальдегида в полученных растворах составляет соответственно 0,02 – 0,04 – 0,08 – 0,20 – 0,40 – 0,60 $мг/дм^3$. Далее в каждую пробирку прибавляют по 2,0 $см^3$ ацетилацетонового реактива, содержимое перемешивают. Пробирки помещают в предварительно нагретую до температуры (60 ± 1) °С водяную баню и выдерживают в течение (10 – 12) мин. После охлаждения растворов до комнатной температуры измеряют их оптическую плотность при длине волны 414 нм в кюветах с длиной поглощающего слоя 50 мм относительно холостой пробы. В качестве холостой пробы используют дистиллированную воду, проведенную через весь ход анализа (11.1).

По полученным результатам строят градуировочный график зависимости оптической плотности градуировочных растворов от массовой концентрации формальдегида ($мг/дм^3$).

Градуировочную характеристику устанавливают заново при смене партии основных реактивов (ацетилацетона, ацетата аммония, уксусной кислоты), после ремонта или юстировки фотоэлектроколориметра, но не реже 1 раза в 3 месяца.

10.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят по одному градуировочному раствору перед выполнением каждой серии анализов. Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если полученное значение массовой концентрации градуировочного раствора отличается от заданного значения не более чем на 15 %. Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется, то необходимо выполнить повторное измерение для 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 не менее двух других градуировочных растворов, предусмотренных методикой. При получении неудовлетворительного результата контроля, хотя бы для одного градуировочного раствора, градуировочную характеристику устанавливают заново.

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Анализ холостой пробы

С каждой серией проб выполняют анализ холостой пробы. Для этого в градуированную пробирку вместимостью 25 $см^3$ помещают 25 $см^3$ дистиллиро-

ванной воды и добавляют 2,0 см^3 ацетилацетонового реактива. Содержимое пробирки перемешивают и выдерживают на водяной бане при (60 ± 1) °С в течение (10 – 12) мин.

После охлаждения до комнатной температуры измеряют оптическую плотность холостой пробы относительно дистиллированной воды при длине волны 414 нм в кюветах с длиной поглощающего слоя 50 мм. Если значение оптической плотности холостой пробы превышает 0,006 ед. оптической плотности, то готовят свежий раствор ацетилацетонового реактива (при необходимости проводят очистку ацетилацетона перегонкой) и заново анализируют холостую пробу.

11.2 Анализ проб

11.2.1 Подготовка проб к проведению измерений

Визуально оценивая загрязненность анализируемой воды, исполнитель самостоятельно выбирает способ подготовки пробы к анализу:

- если проба прозрачная, не содержит взвешенных веществ и не окрашена, то её анализируют без предварительного фильтрования;
- если проба содержит незначительное количество взвешенных веществ, её фильтруют через мембранный фильтр;
- если проба прозрачная, но при добавлении ацетилацетонового реактива образуется нехарактерное желто-коричневое окрашивание (что указывает на содержание железа более 0,3 мг/дм^3), то приблизительно к 100 см^3 пробы прибавляют 1,0 см^3 1,5% раствора гидроокиси натрия;
- если проба мутная, окрашена, содержит жир, взвешенные вещества, затрудняющие процессы фильтрования и осветления, то приблизительно к 100 см^3 пробы прибавляют 1,0 см^3 1,5 % раствора гидроокиси натрия и 1,0 см^3 10 % раствора сульфата цинка.

После прибавления растворов сульфата цинка и/или гидроокиси натрия содержимое перемешивают и оставляют не менее чем на 10 минут. После осветления пробу фильтруют через предварительно промытый (20 – 30) см^3 дистиллированной воды фильтр «синяя лента», первую порцию фильтрата (10 – 15) см^3 отбрасывают. Фильтрат должен быть прозрачным. Если после фильтрования проба остается мутной и опалесцирует, то её дополнительно фильтруют через мембранный фильтр.

Если проба воды была законсервирована для хранения, то перед подготовкой пробы проводят ее нейтрализацию раствором гидроокиси натрия массовой доли 30 %, контролируя значение pH с помощью универсальной индикаторной бумаги.

Водные вытяжки готовят в соответствии с нормативными документами, регламентирующими подготовку продукции к испытаниям. Например, водные вытяжки при оценке безопасности игрушек готовят по МУК 4.1/4.3.2038; для материалов, используемых в системах водоснабжения, водные вытяжки готовят

по МУ 2.1.4.2898 или в соответствии с процедурами, предлагаемыми заказчиком. Далее выполняют операции по п. 11.2.2.

11.2.2 Проведение измерения

В две градуированные пробирки вместимостью 25 $см^3$ помещают по 25 $см^3$ подготовленной пробы. В одну пробирку (анализируемая проба) к фильтрату пробы добавляют 2,0 $см^3$ ацетилацетонового реактива, в другую (фоновая проба) - 2,0 $см^3$ аммиачного реактива. Содержимое перемешивают, пробирки помещают в водяную баню, предварительно нагретую до температуры (60 ± 1) °С, и выдерживают в течение (10 – 12) минут.

Примечание – Если после добавления реактивов и нагревания, вновь появится мутность, опалесценция или осадок, пробы рекомендуется ещё раз профильтровать через мембранный фильтр.

После охлаждения до комнатной температуры измеряют оптическую плотность анализируемой пробы ($D_п$) и фоновой пробы ($D_{фп}$) относительно холостой пробы (11.1).

Рассчитывают оптическую плотность анализируемой пробы по формуле:

$$D = D_п - D_{фп}$$

По градуировочному графику находят массовую концентрацию формальдегида ($C_{гр}$).

В случае, если найденное значение массовой концентрации формальдегида превышает 0,6 $мг/дм^3$, проводят предварительное разбавление исходной пробы или фильтрата и повторяют анализ. Разбавления учитывают при расчете результата анализа.

12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

При наличии компьютерной программы для сбора и обработки данных порядок вычисления результатов измерений определяется инструкцией по эксплуатации прибора.

При отсутствии компьютерной программы массовую концентрацию формальдегида в анализируемой пробе (С, $мг/дм^3$) рассчитывают по формуле

$$C = \frac{C_{гр} \cdot V_к}{V_{пробы}}, \qquad (1)$$

где

С – массовая концентрация формальдегида в анализируемой пробе, $мг/дм^3$;

$C_{гр}$ – массовая концентрация формальдегида, найденная по градуировочному графику, $мг/дм^3$;

$V_{пробы}$ – объём анализируемый пробы воды, взятый для разбавления, $см^3$;

$V_к$ – объём мерной колбы, взятый для разбавления, $см^3$.

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

$$C \pm \Delta;\ мг/дм^3 \qquad (P=0,95),$$

где Δ – абсолютная погрешность результатов измерений массовой концентрации формальдегида, которую рассчитывают по формуле

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot C, \qquad (2)$$

где δ – значение показателя точности, % (таблица 1).

Результаты измерений округляют с точностью до:

при массовой концентрации

от 0,02 до 0,1 мг/дм^3 включ. — 0,001 мг/дм^3;

св. 0,1 до 1,0 мг/дм^3 включ. — 0,01 мг/дм^3;

св. 1,0 до 10 мг/дм^3 включ. — 0,1 мг/дм^3.

14 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

14.1 При получении двух результатов измерений (X_1, X_2) в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют проверку приемлемости результатов в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

$$200 \cdot \frac{|X_1 - X_2|}{X_1 + X_2} \le r \qquad (3)$$

Значения пределов повторяемости (r) приведены в таблице 2.

При выполнении условия (3) приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного используют их среднее арифметическое значение. 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 ($X_{лаб1}$, $X_{лаб2}$) проводят проверку приемлемости результатов измерений в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

$$200 \cdot \frac{|X_{лаб1} - X_{лаб2}|}{X_{лаб1} + X_{лаб2}} \le R \qquad (4)$$

Значения предела воспроизводимости (R) приведены в таблице 2.

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

Таблица 2 – 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, %
Питьевая вода		
от 0,02 до 0,05 включ.	20	36
св. 0,05 до 0,5 включ.	14	31
св. 0,5 до 5 включ.	11	25
Природные и сточные воды		
от 0,02 до 0,05 включ.	22	56
св. 0,05 до 1 включ.	17	39
св. 1 до 10 включ.	8	25

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 применением контрольных карт в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725 (часть 6).

Образец для контроля готовят с использованием СО и дистиллированной воды или рабочей пробы воды, не содержащей определяемый компонент. Периодичность контроля, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений 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 измерений отдельных проб (при получении нестандартного результата измерений, результата, превышающего ПДК и т.п.).

15.2.1 Контроль точности результатов измерений с применением образцов для контроля

Образцами для контроля (ОК) являются растворы, приготовленные с использованием СО. Для приготовления ОК используют дистиллированную воду или рабочую пробу воды, не содержащую определяемый компонент.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры ($К_к$) с нормативом контроля (К).

Результат контрольной процедуры $К_к$ (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$К_к = |X - C|, \quad (5)$$

где

X – результат контрольного измерения массовой концентрации формальдегида в образце для контроля, мг/дм^3;

С – заданное значение массовой концентрации формальдегида в образце для контроля, мг/дм^3.

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

$$К = \Delta_л, \quad (6)$$

где $\Delta_л$ – характеристика абсолютной погрешности заданного значения массовой концентрации формальдегида в образце для контроля, установленная в лаборатории при реализации методики, мг/дм^3.

Примечание – Допускается $\Delta_л$ рассчитывать по формуле

$$\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta, \quad (7)$$

где Δ – приписанная характеристика абсолютной погрешности методики измерений, рассчитанная по формуле (2) для заданного значения массовой концентрации формальдегида в образце для контроля, мг/дм^3.

Результат контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$К_к \le К. \quad (8)$$

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

15.2.2 Контроль точности результатов измерений с применением метода добавок

Образцами для контроля являются реальные пробы воды. Объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. Отобранный объем делят на две равные части, первую из которых анализируют в соответствии с методикой и получают результат анализа исходной рабочей пробы X_1, а во вторую часть делают добавку анализируемого компонента ($С_Д$) и анализируют в соответствии с методикой, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой X_2. Результаты анализа исходной рабочей пробы X_1 и рабочей пробы с добавкой X_2 получают по возможности в одинаковых условиях, т.е. их получает один аналитик с использованием одного набора мерной посуды, одних и тех же реактивов и т.д.

Результат контрольной процедуры $К_к$ (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$К_к = |X_2 - X_1 - C_д|, \quad (9)$$

где

X_1 – результат контрольного измерения массовой концентрации формальдегида в рабочей пробе, мг/дм^3;

X_2 – результат контрольного измерения массовой концентрации формальдегида в рабочей пробе с добавкой, мг/дм^3;

$C_Д$ – заданное значение массовой концентрации добавки формальдегида, мг/дм^3;

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

$$K = \sqrt{(\Delta_{ЛХ_1})^2 + (\Delta_{ЛХ_2})^2}, \quad (10)$$

где

$\Delta_{ЛХ1}$ – погрешность, рассчитанная для массовой концентрации формальдегида в рабочей пробе, мг/дм^3;

$\Delta_{ЛХ2}$ – погрешность, рассчитанная для массовой концентрации формальдегида в рабочей пробе с добавкой, мг/дм^3.

Примечание – Допускается $\Delta_{ЛХ1}$ и $\Delta_{ЛХ2}$ рассчитывать по формуле

$$\Delta_{лхп} = 0{,}84 \cdot \Delta_{хп}, \quad (11)$$

где $\Delta_{хп}$ – приписанная погрешность методики измерений, рассчитанная по формуле (2) для массовой концентрации формальдегида в рабочей пробе (в рабочей пробе с добавкой), мг/дм^3.

Результат контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_к \le K . \quad (12)$$

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

15.2.3 Контроль точности результатов измерений с применением метода разбавления

Контроль качества результатов измерений методом разбавления осуществляют на образцах для контроля, которыми являются реальные пробы воды, проанализированные ранее и эти же пробы, разбавленные в η раз. Объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. Отобранный объем делят на две равные части, первую из которых анализируют в соответствии с методикой и получают результат анализа исходной рабочей пробы X_1, а вторую часть разбавляют в η раз и анализируют в соответствии с методикой, получая результат анализа разбавленной рабочей пробы X_2. Результаты анализа исходной рабочей пробы X_1 и разбавленной рабочей пробы X_2 получают по возможности в одинаковых условиях, т.е. их получает один аналитик с использованием одного набора мерной посуды, одних и тех же реактивов и т.д.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = |\eta X_2 - X_1|, \quad (13)$$

где

X_1 – результат контрольного измерения массовой концентрации формальдегида в рабочей пробе, мг/дм^3;

X_2 – результат контрольного измерения массовой концентрации формальдегида в разбавленной рабочей пробе, мг/дм^3;

η – коэффициент разбавления рабочей пробы.

Норматив контроля погрешности (К) рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\eta^2 (\Delta_{ЛХ2})^2 + (\Delta_{ЛХ1})^2}, \quad (14)$$

где

$\Delta_{ЛХ1}$– значение характеристики погрешности измерения массовой концентрации формальдегида в рабочей пробе, мг/дм^3;

$\Delta_{ЛХ2}$ – значение характеристики погрешности измерения массовой концентрации формальдегида в разбавленной рабочей пробе, мг/дм^3.

Примечание – Допускается $\Delta_{ЛХ1}$ и $\Delta_{ЛХ2}$ рассчитывать по формуле

$$\Delta_{лхп} = 0{,}84 \cdot \Delta_{хп}, \quad (15)$$

где $\Delta_{хп}$ – приписанная характеристика абсолютной погрешности методики измерений, рассчитанная по формуле (2) для значений массовой концентрации формальдегида в рабочей пробе (в разбавленной рабочей пробе), мг/дм^3.

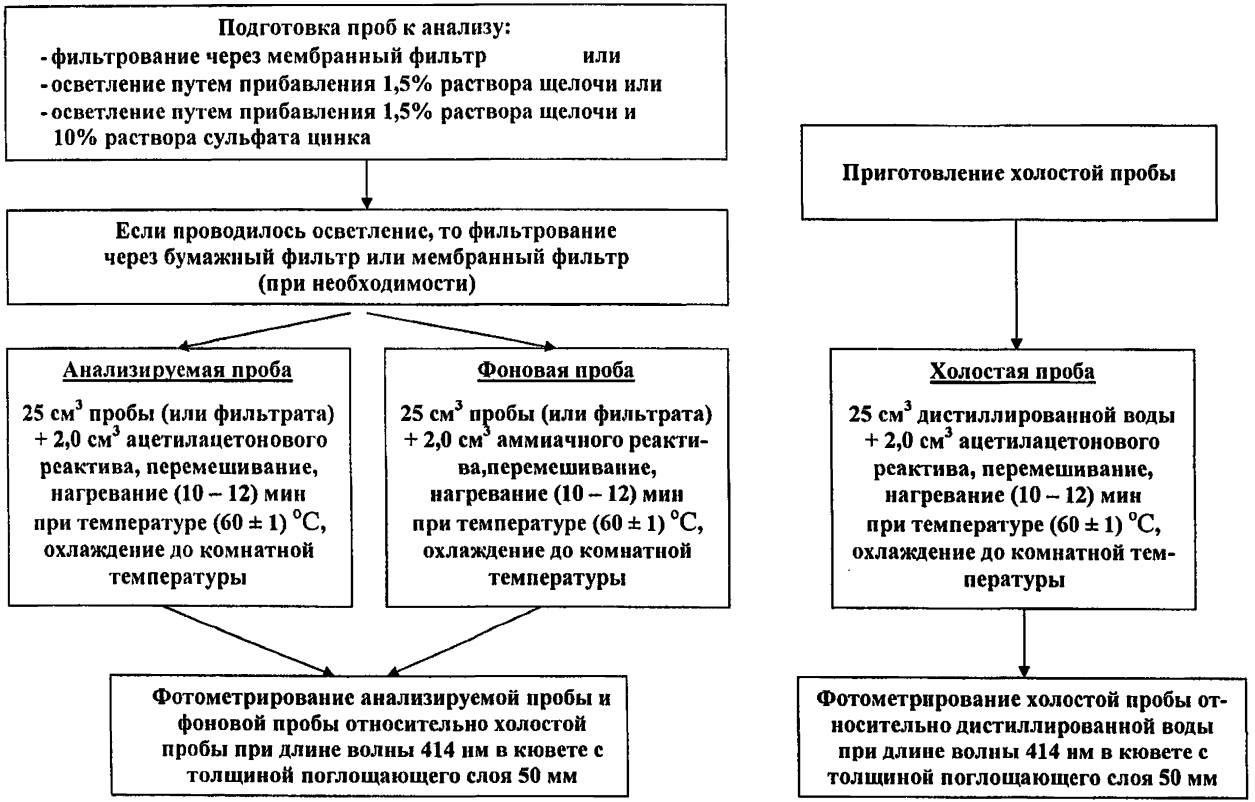
Результат контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_к \le K. \quad (16)$$

При превышении норматива контроля погрешности эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива К выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

БЛОК-СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА



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

№ 88-16207-046-RA.RU.310657-2018

Методика измерений массовой концентрации формальдегида в пробах питьевых, природных и сточных вод фотометрическим методом с ацетилацетоновым реактивом,

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

предназначенная для контроля состава питьевых, природных и сточных вод,

и регламентированная в документе ПНД Ф 14.1:2:4.84-96 (издание 2018 г.) «Методика измерений массовой концентрации формальдегида в пробах питьевых, природных и сточных вод фотометрическим методом с ацетилацетоновым реактивом», утвержденном в 2018 г., на 17 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 9 июля 2018 г.

Заместитель начальника АХУ УрО РАН А.В. Лунин

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

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

СертиМет

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 88-16207-046-RA.RU.310657-2018
об аттестации методики (метода) измерений
массовой концентрации формальдегида в пробах питьевых, природных и сточных вод
фотометрическим методом с ацетилацетоновым реактивом
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), $\pm\delta$, %
Питьевые воды			
От 0,02 до 0,05 включ.	7	13	26
Св. 0,05 до 0,5 включ.	5	11	22
Св. 0,5 до 5 включ.	4	9	18
Природные и сточные воды			
От 0,02 до 0,05 включ.	8	20	40
Св. 0,05 до 1 включ.	6	14	28
Св. 1 до 10 включ.	3	9	18

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

СертиМет

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», 1996
Адрес: 119297, г. Москва, ул. Родниковая, 7, стр. 35
Телефон: (495) 502-44-22, телефон/факс: (495) 439-52-13
http:// gost.e-ecolog.ru
e-mail: gost.e-ecolog.ru

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения разработчика преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации.

gost.e-ecolog.ru