ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
А. А. Соловьянов
"21" марта 1997 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ

ПНД Ф 14.1:2.97-97

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1997 г.
(издание 2004 г.)

gost.e-ecolog.ru

1. ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа проб природных и очищенных сточных вод для определения в них массовой концентрации формальдегида в диапазоне от 0,025 до 0,250 мг/дм^3 фотометрическим методом без разбавления и концентрирования пробы.

Если массовая концентрация формальдегида в анализируемой пробе превышает верхнюю границу, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация формальдегида соответствовала регламентированному диапазону.

Мешающие влияния других компонентов пробы устраняются в процессе отгонки формальдегида с водяным паром.

2. ПРИНЦИП МЕТОДА

Фотометрический метод определения массовой концентрации формальдегида основан на образовании в присутствии ионов аммония окрашенного в желтый цвет продукта реакции формальдегида с ацетилацетоном. Интенсивность окраски образующегося соединения пропорциональна содержанию формальдегида в пробе. Измерение оптической плотности проводят при длине волны $\lambda = 412$ нм.

3. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Таблица 1

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

Диапазон измерений массовой концентрации формальдегида, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta$, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta_c$, %
от 0.025 до 0.250 вкл.	18	6	8	8

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов анализа при реализации методики в конкретной лаборатории.

4. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

4.1. Средства измерений

Спектрофотометр или фотометр, позволяющий измерять оптическую плотность при $\lambda = 412$ нм	
Кюветы с толщиной поглощающего слоя 50 мм	
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой наименьшего деления 0,1 мг любого типа	ГОСТ 24104-2001
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой наименьшего деления 10 мг любого типа	ГОСТ 24104-2001
СО с аттестованным содержанием формальдегида с погрешностью не более 1 % при P = 0.95 (или формальдегид, п. 4.3)	
Колбы мерные, наливные	ГОСТ 1770
2-25-2	
2-100-2	
2-500-2	
Пипетки градуированные	ГОСТ 29227
1(3)-1-2-1	
1(3)-1-2-2	
1(3)-2-2-5	
1(3)-2-2-10	
Пипетки с одной меткой	ГОСТ 29169
2-2-5	
2-2-10	
2-2-20	
2-2-25	
2-2-50	
Бюретка	ГОСТ 29251
1-3-2-25-0,1	

Цилиндры мерные 1(3)-10 1(3)-25 1(3)-50 1(3)-100 1(3)-250 1(3)-500 1(3)-1000	ГОСТ 1770

4.2. Вспомогательные устройства

Плитки электрические с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева	ГОСТ 14919
Шкаф сушильный лабораторный с температурой нагрева до 130°С	
Баня водяная	
Холодильник бытовой	
Стаканчики для взвешивания (бюксы)	ГОСТ 25336
СВ-14/8	
СВ-34/12	
Стаканы химические	ГОСТ 25336
В-1-250 ТХС	
В-1-1000 ТХС	
Воронки лабораторные	ГОСТ 25336
В-36-80 ХС	
В-56-80 ХС	
Установки для отгонки формальдегида (колбы круглодонные К-1-250-29/32 ТХС с насадкой Н1 или каплеуловителем с отводом типа КО, холодильник с прямой трубкой ХПТ-1-300-14/23 ТХС, аллонж АИ 14/23 ХС)	ГОСТ 25336
Колбы конические Кн-2-100-18 ТХС Кн-1-250-18-29/32 ХС	ГОСТ 25336
Капельница 1(2)-50 ХС	ГОСТ 25336
Шпатели	
Стеклянные палочки длиной 25 – 30 см и ∅ 3 – 4 мм	

Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

Допускается использование других, в том числе импортных, средств измерений и вспомогательных устройств с характеристиками не хуже, чем у приведенных в п.п. 4.1 и 4.2.

4.3. Реактивы и материалы

Формальдегид, 40 % водный раствор	ГОСТ 1625
Ацетилацетон, свежеперегнанный	ГОСТ 10259
Аммиак водный, концентрированный	ГОСТ 3760
Ацетат аммония	ГОСТ 3117
Серная кислота	ГОСТ 4204
Соляная кислота	ГОСТ 3118
Уксусная кислота	ГОСТ 61
Гидроксид калия или	ГОСТ 24363
гидроксид натрия	ГОСТ 4328
Бихромат калия (калий двухромовокислый) или	ГОСТ 4220
калий двухромовокислый, стандарт-титр 0,1 моль/дм^3 эквивалента	ТУ 6-09-2540
Тиосульфат натрия (натрий серноватистокислый), пентагидрат, или	ГОСТ 27068
натрий серноватистокислый (тиосульфат), стандарт-титр 0,1 моль/дм^3 эквивалента	ТУ 6-09-2540
Иодид калия	ГОСТ 4202
Иод кристаллический или	ГОСТ 4159
иод, стандарт-титр 0,01 моль/дм^3 эквивалента	ТУ 6-09-2540
Сульфат натрия безводный Na_2SO_4	ГОСТ 4166
Карбонат натрия безводный Na_2CO_3	ГОСТ 83
Хлороформ	ГОСТ 20015
Крахмал растворимый	ГОСТ 10163
Бумага индикаторная универсальная	ТУ 6-09-1181
Фильтры обеззоленные «белая лента»	ТУ 6-09-1678
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709

Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже ч.д.а.

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

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

5.2. Электробезопасность при работе с электроустановками обеспечивается по ГОСТ 12.1.019.

5.3. Организация обучения работающих безопасности труда проводится по ГОСТ 12.0.004.

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

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой фотометрического анализа и изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотометра.

7. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22±6)°С;
- атмосферное давление (84-106) кПа;
- относительная влажность не более 80% при температуре 25°С;
- частота переменного тока (50±1) Гц;
- напряжение в сети (220±22) В.

8. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

8.1. Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб».

8.2. Посуду, предназначенную для отбора и хранения проб, промывают насыщенным раствором кальцинированной соды (карбоната натрия), а затем дистиллированной водой. При мытье сильно загрязненной посуды рекомендуется использовать хромовую смесь, после чего тщательно (не менее 10 раз) промывать водопроводной водой и споласкивать дистиллированной водой.

8.3. Пробы воды отбирают в стеклянные бутыли с плотно завинчивающимися пробками с вкладышами, обеспечивающими герметичность, вместимостью 0,5 $дм^3$.

Объем отбираемой пробы должен быть не менее 0,5 $дм^3$.

8.4. Пробы анализируют не позднее, чем через 6 ч после отбора про-

бы при хранении при температуре выше 10°С без консерванта, либо в течение 10 суток при консервировании серной кислотой из расчета 5 $см^3$ раствора кислоты (1:1) на 1 $дм^3$ воды.

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

- цель анализа, предполагаемые загрязнители,
- место, время отбора,
- номер пробы,
- должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

9. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Приготовление растворов и реактивов

9.1.1. Дистиллированная вода, очищенная от формальдегида.

Дистиллированную воду кипятят в течение 30 мин и охлаждают до комнатной температуры. Используют в день приготовления.

9.1.2. Раствор серной кислоты, 1:1.

К 100 $см^3$ дистиллированной воды, помещенной в термостойкий химический стакан, при непрерывном перемешивании приливают 100 $см^3$ концентрированной серной кислоты и охлаждают. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой склянке в течение 1 года.

9.1.3. Раствор соляной кислоты, 2:1.

К 170 $см^3$ дистиллированной воды приливают 340 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и перемешивают. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой посуде в течение 6 мес.

9.1.4. Раствор гидроксида калия или натрия, 2 моль/$дм^3$.

56 г KOH или 40 г NaOH растворяют в 500 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде в течение 3 мес.

9.1.5. Раствор крахмала, 0,5 %.

0,5 г крахмала взбалтывают с 15-20 $см^3$ дистиллированной воды. Суспензию постепенно приливают к 80-85 $см^3$ кипящей дистиллированной воды и кипятят еще 2-3 мин. После охлаждения консервируют добавлением 2-3 капель хлороформа. Хранят не более 1 мес.

9.1.6. Стандартный раствор бихромата калия с концентрацией 0,0200 моль/$дм^3$ эквивалента.

При использовании стандарт-титра последний растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 $см^3$, затем отбирают 50 $см^3$ полученного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ и доводят объем дистиллированной водой до метки.

Для приготовления стандартного раствора из навески 0,4904 г $K_2Cr_2O_7$, предварительно высушенного в сушильном шкафу при 105°С в течение 1-2 ч, переносят количественно в мерную колбу вместимостью

500 см^3, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки на колбе. Хранят в склянке с хорошо притертой пробкой в темном месте не более 6 мес.

9.1.7. Стандартный раствор тиосульфата натрия с концентрацией 0,020 моль/дм^3 эквивалента.

При использовании стандарт-титра последний растворяют в дистиллированной воде, предварительно прокипяченной в течение 1,5 ч и охлажденной до комнатной температуры, в мерной колбе вместимостью 500 см^3, затем отбирают 50 см^3 полученного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят объём прокипяченной дистиллированной водой до метки.

Для приготовления стандартного раствора из навески 5 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, растворяют в 1 дм^3 дистиллированной воды, предварительно прокипяченной в течение 1,5 ч и охлажденной, и доводят объем раствора до метки на колбе. В качестве консерванта к полученному раствору добавляют 2 см^3 хлороформа.

Перед определением точной концентрации раствор выдерживают не менее 5 суток. Хранят в склянке из темного стекла не более 4 мес.

Точную концентрацию стандартного раствора тиосульфата натрия определяют так, как описано в Приложении А не реже 1 раза в месяц.

9.1.8. Раствор иода, 0,02 моль/дм^3 эквивалента.

При использовании стандарт-титра последний растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 см^3.

При приготовлении раствора из навески 4-5 г KI растворяют в небольшом количестве (20-25 см^3) дистиллированной воды, добавляют 1,3 г кристаллического иода; после его растворения приливают еще 480 см^3 дистиллированной воды и перемешивают.

Раствор хранят в склянке из темного стекла.

Точную концентрацию раствора иода устанавливают не реже 1 раза в месяц, как описано в Приложении А.

9.1.9. Раствор уксусной кислоты, 1:4.

Смешивают 1 объем уксусной кислоты с 4 объемами дистиллированной воды, не содержащей формальдегида. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой посуде в течение 3 мес.

9.1.10. Раствор ацетилацетона, 5 %.

К 38 см^3 дистиллированной воды добавляют 2 см^3 ацетилацетона и перемешивают до полного растворения. Хранят в холодильнике в склянке с притертой пробкой не более 10 суток.

9.1.7. Аммонийно-ацетатный буферный раствор.

К 80 см^3 ледяной уксусной кислоты добавляют 90 см^3 концентрированного раствора аммиака и перемешивают. Величина pH полученного буферного раствора должна составлять 5,9 – 6,5. Хранят в плотно закрытой склянке не более 3 мес.

9.2. Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы, аттестованные по процедуре приготовления, готовят из стандартного образца (СО) или 40 % раствора формальдегида (формалина).

При использовании СО производят разбавление исходного раствора в соответствии с инструкцией по его применению.

Приготовление градуировочного раствора из формалина проводят в соответствии с п. 9.2.1 – 9.2.3.

9.2.1. Раствор формальдегида (А).

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ последовательно приливают пипеткой 2,5 $см^3$ раствора гидроксида калия или натрия, 2,5 $см^3$ дистиллированной воды и 1 $см^3$ 40 % раствора формальдегида. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Для определения точной концентрации формальдегида 1 $см^3$ полученного раствора отбирают в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 250 $см^3$, прибавляют пипеткой 20 $см^3$ раствора иода и 10 $см^3$ раствора гидроксида калия или натрия. Колбу закрывают пробкой и оставляют стоять 15 мин в темном месте. Затем прибавляют 5 $см^3$ раствора соляной кислоты, перемешивают и оставляют еще на 10 мин в темном месте.

Выделившийся избыток иода титруют раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски, добавляют 1 $см^3$ раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора.

Определение повторяют еще 1-2 раза и при отсутствии расхождения в объемах раствора тиосульфата натрия более 0,05 $см^3$ за результат принимают среднюю величину.

Массовую концентрацию формальдегида в основном растворе (А) рассчитывают по формуле:

$$C_ф = \frac{(C_и \cdot V_и - C_т \cdot V_т) \cdot 15{,}01}{V_ф},$$

где $C_ф$ – массовая концентрация раствора формальдегида, $мг/дм^3$;

$C_и$ - концентрация раствора иода, моль/$дм^3$ эквивалента;

$V_и$ - объем добавленного раствора иода, $см^3$;

$C_т$ - концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/$дм^3$ эквивалента;

$V_т$ - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование избытка раствора иода, $см^3$;

$V_ф$ - объем раствора формальдегида, взятый для титрования, $см^3$.

Основной раствор формальдегида хранят в холодильнике не более 1 мес. Точную его концентрацию устанавливают перед использованием для приготовления промежуточного и рабочего растворов.

9.2.2. Раствор с массовой концентрацией формальдегида 0,100 мг/см³ (Б).

Объем раствора А, который необходимо взять для получения 100 см³ раствора Б с концентрацией 0,100 мг/дм³, рассчитывают по формуле:

$$V_ф = \frac{100 \cdot 0{,}100}{V_ф} = \frac{10}{C_ф},$$

где $V_ф$ – объем раствора А, см³;

$C_ф$ – массовая концентрация формальдегида в растворе А, мг/см³.

Рассчитанный объем раствора А с помощью градуированной пипетки помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Раствор хранят не более суток.

9.2.3. Раствор с массовой концентрацией формальдегида 5 мкг/см³ (В).

5,0 см³ раствора формальдегида Б переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой (п. 9.1.1) и перемешивают. Раствор используют в день приготовления.

9.3. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки, содержащие 0-0,10 мкг формальдегида в 25 см³ раствора.

Условия проведения анализа должны соответствовать п. 7.

Состав и количество образцов для построения градуировочного графика приведены в таблице 2.

Для всех градуировочных растворов погрешности, обусловленные процедурой приготовления, не превышают 3 % относительно приписанного значения массовой концентрации формальдегида.

При построении градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 25 см³ вносят по 20 см³ дистиллированной воды (п. 9.1.1), добавляют градуированными пипетками вместимостью 1 или 2 см³ аликвотные части раствора формальдегида В в соответствии с табл. 2, доводят объемы растворов в колбах до метки, перемешивают и переносят в конические колбы вместимостью 100 см³.

Таблица 2

Состав и количество образцов для градуировки при определении формальдегида

N п/п	Содержание формальдегида в 25 $см^3$ раствора, мкг	Аликвотная часть раствора В, $см^3$, помещаемая в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$
1	0,0	0,00
2	1,0	0,20
3	2,0	0,40
4	3,0	0,60
5	4,5	0,90
6	6,0	1,20
7	8,0	1,60
8	10,0	2,00

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации согласно п. 10, исключая стадию отгонки.

Измеряют оптическую плотность проб с добавками формальдегида и холостой (не содержащей добавки) пробы при $\lambda = 412$ нм, фотометрируя 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных. Усредненную оптическую плотность холостой пробы вычитают из усредненной оптической плотности проб с добавками формальдегида.

Градуировочный график строят в координатах: содержание формальдегида в образце для градуировки, мкг - оптическая плотность.

9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в месяц или при смене основных реактивов (ацетилацетона, ацетата аммония, буферного раствора)). Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в табл. 2).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца для градуировки следующего условия:

$$| X - C | \le 1{,}96\sigma_{R_л},$$

где X - результат контрольного измерения массовой концентрации формальдегида в образце для градуировки;

C - аттестованное значение массовой концентрации формальдегида в образце для градуировки;

$\sigma_{R_л}$ - среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

Примечание. Допустимо среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\sigma_{R_л} = 0.84\sigma_R$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения σ_R приведены в таблице 1.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

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

10. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Пробу воды объемом 200 см^3 помещают в перегонную колбу (если выполнялась консервация, пробу предварительно нейтрализуют раствором КОН или NaOH до pH 7-8 по универсальной индикаторной бумаге), добавляют 25 г сульфата натрия, соединяют части установки для отгонки формальдегида и отгоняют в мерный цилиндр 100 см^3 дистиллята.

Отгон тщательно перемешивают стеклянной палочкой, отбирают пипеткой 25 см^3, помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 2 см^3 ацетатно-аммонийного буферного раствора (или 2,0 г ацетата аммония и 0,5 см^3 раствора уксусной кислоты 1:4) и 1,0 см^3 раствора ацетилацетона. Смесь перемешивают до полного растворения реактивов и выдерживают на водяной бане 30 мин при (40±3)°С. Одновременно с пробой выполняют холостое определение, используя 25 см^3 дистиллированной воды, не содержащей формальдегида.

Измеряют оптическую плотность растворов относительно дистиллированной воды при 412 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 см. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности пробы.

Если измеренная оптическая плотность пробы превышает оптическую плотность, соответствующую последней точке градуировочного графика, повторяют определение с меньшей аликвотой отгона, разбавленной до объема 25 см^3 дистиллированной водой, не содержащей формальдегида (п. 9.1.1).

11. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Содержание формальдегида в аликвоте отгона, отобранной для анализа, находят по градуировочному графику.

Массовую концентрацию формальдегида в анализируемой воде X, мг/дм^3, рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{a \cdot 100 \cdot 1{,}2}{V_д \cdot V_в},$$

где a – содержание формальдегида в аликвоте отгона, найденное по градуировочному графику, мкг;

100 – объем отгона, см^3;

1,2 – коэффициент, учитывающий степень отгонки формальдегида из пробы воды;

$V_д$ – объем аликвоты отгона, см^3;

$V_в$ – объем пробы воды, взятой для отгонки, см^3.

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение.

Значение предела воспроизводимости R при P=0.95 для всего регламентированного диапазона измерений массовой концентрации формальдегида составляет 22 %.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов анализа согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Результат анализа X в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

$X \pm \Delta$, мг/дм^3, P=0.95,

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле:

$$\Delta = 0.01 \cdot \delta \cdot X$$

Значение δ приведено в таблице 1.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:

$X \pm \Delta_л$, мг/дм^3, P=0.95,

при условии $\Delta_л < \Delta$,

где X – результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа.

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности.

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

13.1. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | X' - X - C_д |,$$

где X' - результат анализа массовой концентрации формальдегида в пробе с известной добавкой;

X - результат анализа массовой концентрации формальдегида в исходной пробе;

$C_д$ - величина добавки.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{л,X'}^2 + \Delta_{л,X}^2},$$

где $\Delta_{л,Х'}$, $\Delta_{л,Х}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации формальдегида в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0.84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (1)$$

При невыполнении условия (1) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (1) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | X_к - C |,$$

где $X_к$ - результат анализа массовой концентрации формальдегида в образце для контроля;

C - аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_л,$$

где $\pm \Delta_л$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0.84 \cdot \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (2)$$

При невыполнении условия (2) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Периодичность оперативного контроля процедуры анализа, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Приложение А
(обязательное)

Установление точной концентрации стандартных растворов тиосульфата натрия и иода

А.1. Раствор тиосульфата натрия

В колбу для титрования вносят 80-90 $см^3$ дистиллированной воды, 10,0 $см^3$ стандартного раствора бихромата калия, добавляют 1 г сухого KI и 10 $см^3$ раствора соляной кислоты. Раствор перемешивают, выдерживают 5 мин в темном месте и титруют пробу раствором тиосульфата натрия до появления слабо-желтой окраски. Затем добавляют 1 $см^3$ раствора крахмала и продолжают титрование по каплям до исчезновения синей окраски. Повторяют титрование и, если расхождение между величинами объемов титранта не превышает 0,05 $см^3$, за результат принимают их среднее значение. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более, чем на 0,05 $см^3$.

Точную концентрацию раствора тиосульфата натрия находят по формуле:

$$C_т = \frac{C_д \cdot V_д}{V_т},$$

где $C_т$ - концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/$дм^3$ эквивалента;
$C_д$ - концентрация раствора бихромата калия, моль/$дм^3$ эквивалента;
$V_т$ - объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, $см^3$;
$V_д$ - объем раствора бихромата калия, взятый для титрования, $см^3$.

А.2. Раствор иода

В колбу для титрования вносят 60-70 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют пипеткой 20 $см^3$ раствора иода, 10 $см^3$ раствора соляной кислоты и титруют тиосульфатом натрия до бледно-желтой окраски. Затем добавляют 1 $см^3$ раствора крахмала и титруют по каплям до обесцвечивания раствора. Титрование повторяют еще 1-2 раза и при отсутствии расхождения в объемах раствора тиосульфата натрия более 0,05 $см^3$ за результат принимают среднюю величину.

Точную концентрацию раствора иода находят по формуле:

$$C_и = \frac{C_т \cdot V_т}{V_и},$$

где $C_и$ – концентрация раствора иода, моль/дм^3 эквивалента;
$C_т$ - концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм^3 эквивалента;
$V_т$ - объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, см^3;
$V_и$ - объем раствора иода, взятый для титрования, см^3.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР		«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY»- STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE	
620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская. 4, лаб. 224	Факс: (3432) 502-117 Телефон: (3432) 502-295 E-mail: gost.e-ecolog.ru	Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia	Fax: (3432) 502-117 Phone: (3432) 502-295 E-mail gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.03.126 / 2004
CERTIFICATE

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации формальдегида в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом с ацетилацетоном,*
разработанная *ООО НПП «Аквatест» (г. Ростов-на-Дону).*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.
Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.*
В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:
1.Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta$, %
от 0.025 до0.250 вкл.	6	8	8	18

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

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0.025 до 0.250 вкл.	22

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.
Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

4. Дата выдачи свидетельства 01.06.2004 г.
Срок действия до 01.06.2009 г.

Зам. директора по научной работе И.Е.Добровинский

2207

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.03.91 / 2008

Методика выполнения измерений массовой концентрации формальдегида в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом с ацетилацетоном,

наименование измеряемой величины; объекта и метода измерений

разработанная ООО НПП «Акватест» (г. Ростов-на-Дону),

наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов

вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ,

по разработке методики выполнения измерений

теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе С.В. Медведевских

Зав. лабораторией И. Терентьев

Дата выдачи: 27.10.2008

Срок действия:

МП

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская,4
тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: uniim@uniim.ru

METRON

Приложение к свидетельству № 223.1.01.03.91/2008
об аттестации методики выполнения измерений
массовой концентрации формальдегида
в пробах природных и очищенных сточных вод
фотометрическим методом с ацетилацетоном

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

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), $\pm \delta_c$, %	Показатель точности* (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
от 0,025 до 0,25 включ.	6	8	8	18

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

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0,025 до 0,25 включ.	22

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений;

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Старший научный сотрудник
лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ» Кочергина О.В. Кочергина



gost.e-ecolog.ru

* соответствует относительной расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k =2