ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
И.о. директора ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»



А.Б. Сучков
2013 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С АЦЕТИЛАЦЕТОНОВЫМ РЕАКТИВОМ

ПНД Ф 14.1:2:4.84-96

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1996 г.
(Издание 2013 г.)

gost.e-ecolog.ru

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает методику количественного химического анализа различных типов вод с целью измерения массовой концентрации формальдегида фотометрическим методом. Методика распространяется на следующие объекты анализа: воды питьевые, в том числе расфасованные в емкости; воды природные пресные, в том числе поверхностных и подземных источников водоснабжения; воды сточные производственные, хозяйственно-бытовые, ливневые и очищенные. Методика может быть использована для анализа талых, технических вод и проб снежного покрова.

Диапазон измерений массовых концентраций формальдегида в питьевых водах составляет от 0,02 до 5 мг/дм^3, в природных, талых, технических, сточных водах, а также в пробах снежного покрова – от 0,02 до 10 мг/дм^3. При массовой концентрации формальдегида свыше 0,6 мг/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.

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.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

ГОСТ 12.0.004-90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

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

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

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

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

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

ГОСТ 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 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 10259-78 Реактивы. Ацетилацетон. Технические условия

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

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

ГОСТ 27384-2002 Вода. Нормы погрешностей измерений показателей состава и свойств

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

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

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

ГОСТ Р 51593-2000 Вода питьевая. Отбор 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

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 анализа с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в таблице 1. Припи-

санные погрешности измерений не превышают нормы погрешностей, установленные ГОСТ 27384.

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

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (стандартное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (стандартное отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при P=0,95), $\pm\delta$, %
Питьевая вода			
от 0,02 до 0,05 вкл.	7	13	26
св. 0,05 до 0,5 вкл.	5	11	22
св. 0,5 до 5 вкл.	4	9	18
Природные и сточные воды			
от 0,02 до 0,05 вкл.	8	20	40
св. 0,05 до 1 вкл.	6	14	28
св. 1 до 10 вкл.	3	9	18
Примечание – Показатель точности измерений соответствует расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2			

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Фотометрический метод основан на образовании окрашенного в желто-лимонный цвет соединения формальдегида с ацетилацетоном в среде уксусно-кислого аммония с последующим измерением оптической плотности раствора при длине волны 414 нм с толщиной поглощающего слоя 50 мм и последующим определением массовой концентрации формальдегида по градуировочной характеристике, описывающей зависимость оптической плотности от содержания формальдегида в градуировочном растворе.

5 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

5.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, лабораторная посуда

5.1.1 Весы лабораторные аналитические специального или высокого класса точности по ГОСТ Р 53228.

5.1.2 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336.

5.1.3 Государственный стандартный образец (далее – ГСО) состава раствора формальдегида массовой концентрации 1 г/дм^3 и погрешностью аттестованного значения не более 1 % при доверительной вероятности P=0,95.

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

5.1.5 Колбы мерные вместимостью 50; 100 и 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770, 2 класс точности.

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

5.1.7 Пипетки градуированные вместимостью 1; 2 $см^3$ по ГОСТ 29227, 2 класс точности.

5.1.8 Пипетки с одной меткой вместимостью 1; 2; 5; 10; 15; 20 $см^3$ по ГОСТ 29169, 2 класс точности.

5.1.9 Пробирки градуированные вместимостью 25 $см^3$ по ГОСТ 1770.

5.1.10 Стаканы вместимостью 100 и 500 $см^3$ по ГОСТ 25336.

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

5.1.12 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.

5.1.13 Флаконы из темного стекла вместимостью 1000 $см^3$ (для хранения растворов реактивов).

5.1.14 Флакон пластиковый вместимостью 250 $см^3$ (для хранения растворов щелочи).

5.1.15 Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр, позволяющий проводить измерения при длине волны 414 нм и снабженный кюветами с толщиной поглощающего слоя l=50 мм.

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

5.1.17 Цилиндры мерные вместимостью 250 и 500 $см^3$ по ГОСТ 1770, 2 класс точности.

5.1.18 Шприц медицинский одноразовый вместимостью 25 $см^3$.

5.1.19 Штатив для пробирок.

Допускается использование средств измерения, вспомогательного оборудования, лабораторной посуды с аналогичными или лучшими метрологическими и техническими характеристиками.

5.2 Реактивы и материалы

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

5.2.2 Аммоний уксуснокислый, ч.д.а. по ГОСТ 3117.

5.2.3 Бумага индикаторная универсальная, позволяющая измерять pH в диапазоне от 1 до 12 ед. pH с шагом 1 ед. pH, например, по ТУ 2642-008-11764404 или по ТУ 6-09-1181.

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

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

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

5.2.7 Натрий гидроокись (натрия гидроксид, едкий натр), ч.д.а. по ГОСТ 4328.

5.2.8 Фильтры бумажные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678.

5.2.9 Фильтрующие насадки на шприц с размером пор 0,45 мкм, например, фирмы Millipor (США) или фирмы Владипор (РФ).

5.2.10 Цинк сернокислый 7-водный (сульфат цинка), х.ч. по ГОСТ 4174.

Допускается использование реактивов более высокой квалификации, а также материалов с аналогичными или лучшими характеристиками.

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.

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица, имеющие специальное среднее 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
напряжение в сети	(220 ± 22) В.

9 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

9.1 Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ Р 51592 и ГОСТ Р 51593. Пробы снега в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 переводят в талую воду при температуре окружающей среды.

9.2 Отбор проб воды осуществляют в стеклянные герметично закупоривающиеся бутыли. Объём отбираемой пробы должен быть не менее 100 $см^3$.

9.3 Пробу следует анализировать не позднее 6 часов с момента отбора. Допускается хранение 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:

- цель анализа;
- место, дата, время отбора;
- шифр пробы;
- должность, фамилия сотрудника, отбирающего пробу.

10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Подготовка прибора

Подготовку спектрофотометра или фотоэлектроколориметра к работе проводят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора.

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 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 (5.1.12). Перегнанный ацетилацетон хранят в холодильнике без доступа воздуха и света во 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 водой до метки и перемешивают. Срок хранения реактива в склянке из темного стекла – не более 30 дней при температуре окружающей среды.

10.2.3 Основной градуировочный раствор с массовой концентрацией формальдегида 100 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 из ампулы ГСО пипеткой переносят 5,0 см^3 стандартного образца состава формальдегида с массовой концентрацией 1 г/дм^3, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают. Срок хранения раствора – 1 месяц при температуре (2 – 10) °С.

Примечание – При необходимости увеличения срока хранения основного градуировочного раствора формальдегида рекомендуется добавлять метанол (10-15)%.

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

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 пипеткой переносят 5,0 см^3 основного раствора формальдегида с массовой концентрацией 100 мг/дм^3, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают. Срок хранения раствора – 1 неделя при температуре (2 – 10) °С.

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

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

10.2.6 Раствор сульфата цинка массовой доли 10%

(50,0 ± 0,1) г сульфата цинка растворяют в 450 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения раствора – 2 месяца при температуре окружающей среды.

10.2.7 Раствор гидроокиси натрия массовой доли 30%

(30,0 ± 0,1) г гидроокиси натрия растворяют в 70 см^3 дистиллированной воды. Раствор хранят в пластиковом флаконе. Срок хранения раствора – 6 месяцев при температуре окружающей среды.

10.2.8 Раствор гидроокиси натрия массовой доли 1,5%

(3,0 ± 0,1) г гидроокиси натрия растворяют в 197 см^3 дистиллированной воды. Раствор хранят в пластиковом флаконе. Срок хранения раствора – 6 месяцев при температуре окружающей среды.

10.3 Установление градуировочной характеристики

Для установления градуировочной характеристики в градуированные пробирки вместимостью 25 см^3 пипетками 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 (10.2.1). Содержимое перемешивают, по-

мещают в предварительно нагретую до температуры (60 ± 1) °С водяную баню и выдерживают в течение 10 мин. После охлаждения растворов измеряют их оптическую плотность при длине волны 414 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя l = 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 в координатах: оптическая плотность — массовая концентрация 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 серии анализов. Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если полученное значение массовой концентрации градуировочного раствора отличается от аттестованного значения не более чем на 15%.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется, то необходимо провести повторное измерение для этого градуировочного раствора.

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

Перед проведением каждой серии измерений выполняют анализ холостой пробы. Для этого в градуированную пробирку вместимостью 25 см^3 помещают 25 см^3 дистиллированной воды и добавляют 2,0 см^3 ацетилацетонового реактива. Содержимое пробирки перемешивают и выдерживают на водяной бане при (60 ± 1) °С.

После охлаждения до температуры окружающей среды измеряют оптическую плотность холостой пробы относительно дистиллированной воды при длине волны 414 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя l = 50 мм. Если значение оптической плотности холостой пробы превышает 0,006 ед. оптической плотности, то готовят свежий раствор ацетилацетонового реактива (или проводят очистку ацетилацетонового реактива 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) или если проба содержит взвешенные вещества и слегка мутная, то приблизительно к 100 см^3 пробы прибавляют 1,0 см^3 1,5% раствора гидроокиси натрия;
- если проба очень мутная, окрашена, содержит жир, органические 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 реактивов (сульфат цинка и/или щелочь) содержимое перемешивают и оставляют на 10 – 20 минут. После осветления пробу фильтруют через предварительно промытый 20 – 30 см^3 дистиллированной воды фильтр «синяя лента». 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.

11.2.2 Проведение измерения

В две градуированные пробирки вместимостью 25 см^3 помещают по 25 см^3 фильтрата 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 на водяную баню, предварительно нагретую до температуры (60 ± 1) °С, и выдерживают в течение 10 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 температуры окружающей среды измеряют оптическую плотность анализируемой пробы ($D_п$) и фоновой пробы ($D_{фп}$) относительно холостой пробы (11.1) в условиях построения градуировочной характеристики (10.3).

Рассчитывают оптическую плотность анализируемой пробы по формуле

$$D = D_{п} - D_{фп}$$

По градуировочному графику находят массовую концентрацию формальдегида ($А_{гг}$).

В случае, если найденное значение массовой концентрации формальдегида превышает 0,6 мг/дм^3, проводят предварительное разбавление фильтрата и повторяют анализ. Коэффициент разбавления ($К_р$) учитывают при расчете результата анализа.

12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию формальдегида в пробе (Х, мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$X = А_{гг} \cdot К_р,$$

где $А_{гг}$ – массовая концентрация формальдегида, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;

$К_р$ – коэффициент разбавления пробы.

$$К_р = \frac{V_к}{V_{пр}},$$

где $V_к$ – объем мерной колбы, взятой для разбавления, см^3;

$V_{пр}$ – объем пробы, взятой для разбавления, см^3.

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты количественного анализа в протоколах анализов представляют в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3, P=0,95,$$

где $\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X$, δ – значение показателя точности, % (таблица 1).

Результаты измерений округляют с точностью:

при содержании

от 0,02 до 0,1 мг/дм^3	—	0,001 мг/дм^3
от 0,1 до 1,0 мг/дм^3	—	0,01 мг/дм^3
свыше 1,0 мг/дм^3	—	0,1 мг/дм^3

14 ОЦЕНКА 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:

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

Значения пределов повторяемости (r) приведены в таблице 2.

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:

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

Значения пределов воспроизводимости (R) приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (при n=2 и P=0,95), r, %	Предел воспроизводимости (при n=2 и P=0,95), R, %
Питьевая вода		
от 0,02 до 0,05 вкл.	20	36
св. 0,05 до 0,5 вкл.	14	31
св. 0,5 до 5 вкл.	11	25
Природные и сточные воды		
от 0,02 до 0,05 вкл.	22	56
св. 0,05 до 1 вкл.	17	39
св. 1 до 10 вкл.	8	25

15 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

15.1 В случае регулярного выполнения анализа по методике рекомендуется проводить контроль стабильности результатов измерений путем контроля среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности и погрешности в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725 (часть 6). Образец для контроля готовят с использованием ГСО водного раствора формальдегида. Для приготовления ОК используют дистиллированную воду или рабочую пробу воды, не содержащую определяемый компонент. Периодичность контроля регламентируют во внутренних документах лаборатории.

15.2 Оперативный контроль точности результатов измерений рекомендуется проводить с каждой серией проб, если анализ по методике выполняется эпизодически, а также при возникновении необходимости подтверждения результатов измерений отдельных проб (при получении нестандартного результата измерений, результата, превышающего ПДК и т.п.).

В качестве образцов для контроля используют образцы, приготовленные с использованием ГСО водного раствора формальдегида и дистиллированной воды или воды рабочей пробы, не содержащей определяемый компонент.

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

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

$$K_к = | X - C |,$$

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

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

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

$$K = \Delta_л,$$

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

Примечание – Допускается рассчитывать $\Delta_л$ по формуле

$$\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta,$$

где Δ – приписанная характеристика погрешности методики, которую рассчитывают по формуле

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

Значения δ приведены в таблице 1.

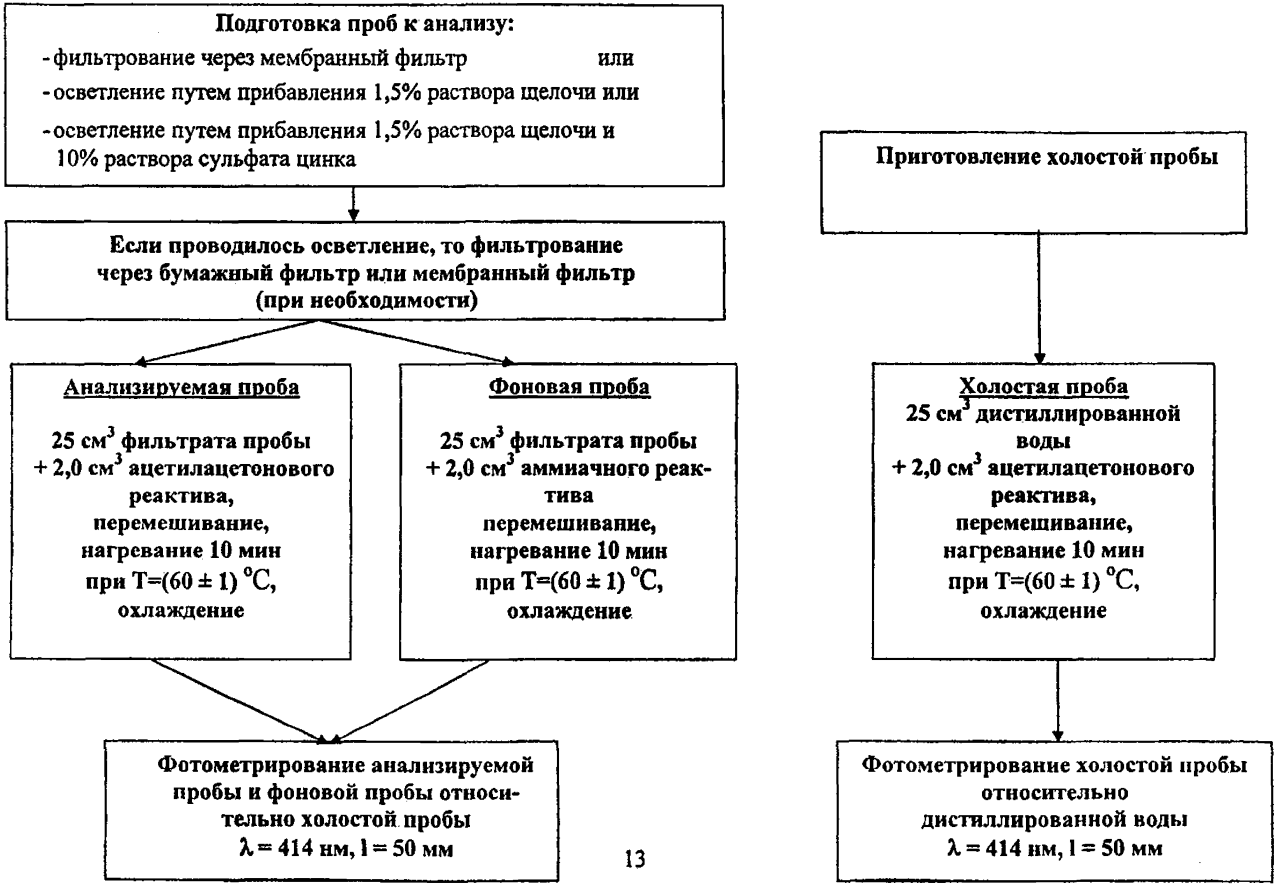
Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_к \le K$$

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

ПРИЛОЖЕНИЕ

БЛОК-СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА



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

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 014/01.00301-2010/2013

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

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

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

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:4.84-96 «Методика измерений массовой концентрации формальдегида в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом с ацетилацетоновым реактивом», 2013 г., на 13 листах.

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

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

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

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 листе.

И.о. директора ФБУ «ФЦАО» **А.Б. Сучков**

Дата выдачи: 18 октября 2013 г.

117105, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 39А, тел./факс: (495) 781-64-95, www.fcao.ru

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ, изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05-05-09/003 ФНС РФ) тел.: 848-8068, 608-7617, г. Москва, 2009 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 014/01.00301-2010/2013 об аттестации методики измерений массовой концентрации формальдегида в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом с ацетилацетоновым реактивом

на 1 листе

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 вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
Питьевая вода			
от 0,02 до 0,05 вкл.	7	13	26
св. 0,05 до 0,5 вкл.	5	11	22
св. 0,5 до 5 вкл.	4	9	18
Природные и сточные воды			
от 0,02 до 0,05 вкл.	8	20	40
св. 0,05 до 1 вкл.	6	14	28
св. 1 до 10 вкл.	3	9	18
Примечание – Показатель точности измерений соответствует расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2			

2. Диапазон измерений, пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (при n=2 и P=0,95), r, %	Предел воспроизводимости (при n=2 и P=0,95), R, %
Питьевая вода		
от 0,02 до 0,05 вкл.	20	36
св. 0,05 до 0,5 вкл.	14	31
св. 0,5 до 5 вкл.	11	25
Природные и сточные воды		
от 0,02 до 0,05 вкл.	22	56
св. 0,05 до 1 вкл.	17	39
св. 1 до 10 вкл.	8	25

Начальник отдела ФБУ «ФЦАО»
Эксперт-метролог (Сертификат № RUM 02.33.00389-2, дата выдачи: 12.11.2012 г.) Т.Н. Попова

gost.e-ecolog.ru