ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ (РОСГИДРОМЕТ)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24.492-2006

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ

Ростов-на-Дону
2006

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН ГУ «Гидрохимический институт».

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд. хим. наук, Е.Л. Селютина.

3 СОГЛАСОВАН с Начальником УМЗА и ГУ «ЦКБ ГМП» Росгидромета

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 27 марта 2006 г.

5 АТТЕСТОВАН ГУ «Гидрохимический институт», свидетельство об аттестации № 147.24-2005 от 07.10. 2005 г.

5 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦКБ ГМП за номером РД 52.24.492-2006 от 30.03.2006 г.

Внесен в Федеральный реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора за номером ФР. 1.31.2006.02518

6 ВЗАМЕН РД 52.24.492-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации формальдегида в водах фотометрическим методом с ацетилацетоном»

Введение

В водных объектах формальдегид образуется как продукт биохимической трансформации органических веществ, а также фотолитического окисления метана. Антропогенными источниками поступления формальдегида являются сточные воды производств формалина (40 %-ного водного раствора формальдегида), феноло-, меламино-, и мочевиноформальдегидных смол, синтетического каучука, уротропина, фармацевтических препаратов, взрывчатых веществ, красителей, а также предприятий кожевенной, текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности. В заметных количествах формальдегид содержится и в сточных водах, прошедших биохимическую очистку, являясь продуктом жизнедеятельности микроорганизмов активного ила.

В водных растворах формальдегид может находиться как в мономерном состоянии, так и в виде полимеров (полиоксиметиленов) общей формулы $HO-(CH_2-O-CH_2-O)_n-H$. При действии щелочи или нагревании в сернокислой среде они деполимеризуются, превращаясь в формальдегид.

Уменьшение концентрации формальдегида в водной среде преимущественно связано с его биодеградацией. В аэробных условиях при 20 °С формальдегид разлагается в течение 30 ч, в анаэробных – примерно 48 ч.

Формальдегид обладает раздражающим, аллергенным, мутагенным, сенсибилизирующим, канцерогенным действиями. Вследствие токсического воздействия на водные организмы, содержание свободного формальдегида в поверхностных водах нормируется.

Для водных объектов рыбохозяйственного назначения ПДК формальдегида составляет 0,1 мг/дм^3, а для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования - 0,05 мг/дм^3.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ

Дата введения 2006-04-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает фотометрическую методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации формальдегида в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,025 до 0,250 мг/дм^3. Допускается выполнение измерений в пробах с массовой концентрацией формальдегида, превышающей 0,250 мг/дм^3 при соответствующем разбавлении пробы дистиллированной водой, не содержащей формальдегида.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.04-81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

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

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

МИ 2881-2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 4, А.3, А.4.

3 Приписанные характеристики погрешности измерения

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих.

Диапазон измерений массовой концентрации формальдегида X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 0,025 до 0,250 включ.	0,001+0,03·C	0,001+0,05·C	0,001+0,05·C	0,003+0,11·C

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией формальдегида свыше 0,25 мг/дм^3 после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ – погрешность измерения концентрации формальдегида в разбавленной пробе; η - степень разбавления.

Предел обнаружения формальдегида составляет 0,01 мг/дм^3 .

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

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

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и другие технические средства:

4.1.1 Фотометр или спектрофотометр любого типа (КФК-3, КФК-2, СФ-46, СФ-56 и др.).

4.1.2 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

4.1.3 Весы лабораторные обычного (IV) класса точности по ГОСТ 29329-92 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

4.1.4 Государственный стандартный образец состава водных растворов формальдегида, ГСО 7347-96 (далее - ГСО).

4.1.5 Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью:

25 см^3 - 7 шт.
100 см^3 - 3 шт.
500 см^3 - 1 шт.

4.1.6 Бюретка 2 класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29251-91 вместимостью:

25 см^3 - 1 шт.

4.1.7 Пипетки градуированные 2 класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 $см^3$ - 5 шт.
2 $см^3$ - 4 шт.
5 $см^3$ - 6 шт.
10 $см^3$ - 1 шт.

4.1.8 Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 $см^3$ - 3 шт.
10 $см^3$ - 3 шт.
20 $см^3$ - 1 шт.

4.1.9 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 $см^3$ - 3 шт.
50 $см^3$ - 1 шт.
100 $см^3$ - 4 шт.
250 $см^3$ - 2 шт.
500 $см^3$ - 2 шт.

4.1.10 Пробирка коническая (исполнения 1) по ГОСТ 1770-74 - 1 шт.

4.1.11 Установки из стекла для отгонки формальдегида, включающие круглодонные колбы К-1 вместимостью 250 $см^3$ с взаимозаменяемым конусом 29/32, переходы П-1–29/32–14/23, каплеуловители КО-14/23–60 или КО-14/23–100, холодильники прямые ХПТ, исполнения 1, 3 длиной 300-400 мм по ГОСТ 25336-82.

4.1.12 Колбы конические Кн исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50-100 $см^3$ - 10 шт.
250 $см^3$ - 2 шт.
1000 $см^3$ - 1 шт.

4.1.13 Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью:
50 $см^3$ - 1 шт.
100 $см^3$ - 10 шт.
250 $см^3$ - 2 шт.
500 $см^3$ - 1 шт.
1000 $см^3$ - 1 шт.

4.1.14 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 - 4 шт.

4.1.15 Шпатели.

4.1.16 Палочки стеклянные длиной 25-30 см, диаметром 3-4 мм- 2 шт.

4.1.17 Посуда стеклянная из темного и светлого стекла для хранения проб, градуировочных и вспомогательных растворов завинчивающимися или притертыми пробками вместимостью 50, 100 и 500 $см^3$.

4.1.19 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения растворов вместимостью 100 или 250 $см^3$.

4.1.20 Холодильник бытовой.

4.1.21 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.22 Электроплитки с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

4.1.23 Баня водяная.

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

4.2 Реактивы и материалы

При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

4.2.1 Формалин технический по ГОСТ 1625-89 (при отсутствии ГСО).

4.2.2 Кислота серная по ГОСТ 4204-77, ч.д.а.

4.2.3 Кислота уксусная по ГОСТ 61-75, ч.д.а.

4.2.4 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

4.2.5 Калий гидроокись (гидроксид калия) по ГОСТ 24363-80, ч.д.а., или натрий гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

4.2.6 Аммиак водный, концентрированный по ГОСТ 3760-79, ч.д.а.

4.2.7 Ацетилацетон по ГОСТ 10259-78, ч.д.а., свежеперегнанный.

4.2.8 Йод кристаллический по ГОСТ 4159-79, ч.д.а.

4.2.9 Натрий серноватистокислый 5-водный (натрия тиосульфат) по ГОСТ 27068-86, ч.д.а.

4.2.10 Калий двухромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч.

4.2.11 Крахмал растворимый по ГОСТ 10163-76.

4.2.12 Калий йодистый (йодид калия) по ГОСТ 4232-74, ч.д.а.

4.2.13 Хлороформ по ГОСТ 20015-88, очищенный.

4.2.14 Универсальная индикаторная бумага по ТУ 6-09-1181-76.

4.2.15 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации формальдегида фотометрическим методом основано на отгонке его из пробы воды с водяным паром и последующем взаимодействии с ацетилацетоном в присутствии ионов аммония с образованием окрашенного в желтый цвет продукта реакции. Максимум оптической плотности в спектре поглощения образовавшегося соединения наблюдается при 412 нм.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации формальдегида в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении определений, относятся ко 2, 3 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Вредно действующие вещества подлежат сбору и утилизации в соответствии с установленными правилами.

6.5 Дополнительных требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием, освоившие мето-

дику.

8 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура окружающего воздуха (22±5) °С ;

атмосферное давление от 84,0 до106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);

влажность воздуха не более 80 % при 25 °С;

напряжение в сети (220±10) В;

частота переменного тока в сети питания (50±1) Гц.

9 Отбор и хранение проб

Отбор и хранение проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 0,4 $дм^3$.

Анализ проб следует проводить не позднее 6 ч после отбора при хранении пробы при температуре выше 10 ^{0}С, либо в течение двух суток, если проба хранится при температуре ниже 10 ^{0}С; пробу, законсервированную серной кислотой из расчёта 2 $см^3$ раствора кислоты (1:1) *на 400 $см^3$ воды, допустимо хранить до 2 недель.*

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Дистиллированная вода, очищенная от формальдегида

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

10.1.2 Раствор серной кислоты, 1:1

К 100 $см^3$ дистиллированной воды при постоянном перемешивании добавляют 100 $см^3$ серной кислоты и охлаждают.

10.1.3 Раствор ацетилацетона, 5 %-ный

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

10.1.4 Аммонийно-ацетатный буферный раствор

К 80 $см^3$ уксусной кислоты при перемешивании добавляют 90 $см^3$ концентрированного раствора аммиака. Оптимальное значение pH буферного раствора от 5.9 до 6.2, допустимо использовать буферный раствор с pH от 5,7. Хранят в плотно закрытой склянке.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочный раствор готовят из ГСО с содержанием формальдегида 1,0 $мг/см^3$.

10.2.1 Приготовление раствора с массовой концентрацией формальдегида 0,050 $мг/см^3$

Вскрывают ампулу ГСО формальдегида и ее содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают 5 $см^3$ образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой и переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация формальдегида в полученном растворе составляет 0,050 $мг/см^3$.

Раствор хранят в плотно закрытой посуде в холодильнике в течение 3 сут.

10.2.2 Приготовление градуировочного раствора с массовой концентрацией формальдегида 0,0050 $мг/см^3$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ при помощи пипетки с одной меткой вместимостью 10 $см^3$ приливают 10,0 $см^3$ раствора формальдегида с концентрацией 0,050 $мг/см^3$. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация формальдегида в градуировочном растворе составляет 0,0050 $мкг/дм^3$.

Раствор используют в течение рабочего дня.

10.2.3 При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор формальдегида, приготовленный из формалина. Методика

приготовления аттестованных растворов приведена в приложении А.

10.3 Установление градуировочной зависимости

Для приготовления образцов для градуировки в мерные колбы вместимостью 25 $см^3$ вносят по 20 $см^3$ дистиллированной воды (см.10.1.1), добавляют градуированными пипетками вместимостью 1 и 2 $см^3$ 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0 $см^3$ градуировочного раствора с массовой концентрацией формальдегида 0,0050 мг/$см^3$ и доводят объемы растворов в колбах до метки. Содержание формальдегида в полученных образцах составляет 0; 0,0010 0,0020; 0,0030; 0,0040; 0,0060; 0,0080; 0,0100 мг.

Растворы переносят в конические колбы вместимостью от 50 до 100 $см^3$ и выполняют определение, как описано в разделе 11, исключая процедуру отгонки.

Градуировочную зависимость оптической плотности образцов от массовой концентрации формальдегида рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают при замене измерительного прибора и использовании новой партии ацетилацетона.

10.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

10.4.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при приготовлении нового буферного раствора и раствора ацетилацетона. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 10.3 (не менее 3). Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении условий:

$$|X-C| < d, \qquad (1)$$

где X - результат контрольного измерения содержания формальдегида в образце, мг;

C - приписанное значение содержания формальдегида в образце, мг;

d – допустимое расхождение между измеренным и приписанным значением содержания формальдегида в образце, мг (таблица 2).

Таблица 2 - Допустимые расхождения между измеренными и приписанными значениями содержания формальдегида в образце при контроле стабильности градуировочной зависимости

Приписанное значение содержания формальдегида в образце, мг	0,0010	0,0015	0,0030	0,0045	0,0060	0,0080	0,0100
Допустимое расхождение d, мг	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002	0,0003	0,0004	0,0004

Если условие стабильности не выполняется для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия, выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерение с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять условию (1), устанавливают новую градуировочную зависимость.

10.4.2 При выполнении условия (1) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями содержания формальдегида в образцах. Эта разность должна иметь как положительное, так и отрицательное значение, если же все значения имеют один знак, это говорит о наличии систематического отклонения. В таком случае требуется установить новую градуировочную зависимость.

10.5 Установление степени отгонки формальдегида из пробы воды

Степень отгонки формальдегида b может изменяться в зависимости от конфигурации конкретной установки для отгонки. Для определения степени отгонки в круглодонную колбу помещают 200 $см^3$ дистиллированной воды (см. 10.1.1), добавляют 4,0 $см^3$ градуировочного раствора с массовой концентрацией формальдегида 0,0050 мг/$см^3$ и

1,0 см^3 раствора серной кислоты (1:1). Далее проводят отгонку и выполнение измерений массовой концентрации формальдегида в отгоне в соответствии с разделом 11.

Расчет степени отгонки выполняют по формуле

$$b = \frac{q}{4 \cdot q_0}, \qquad (2)$$

где q - количество формальдегида, добавленное в пробу, мг;

q_0 - количество формальдегида в 25 см^3 отгона, найденное по градуировочной зависимости, мг.

Процедуру повторяют 3-5 раз и за окончательную величину b принимают среднее арифметическое из полученных значений.

11 Выполнение измерений

Цилиндром вместимостью 250 см^3 отбирают 200 см^3 пробы воды, помещают ее в круглодонную колбу, соединяют элементы установки, включают нагревание и отгоняют в мерный цилиндр 100 см^3 дистиллята. К неконсервированной пробе перед отгонкой добавляют 1 см^3 серной кислоты (1:1).

Отгон в цилиндре тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Отбирают 25 см^3 отгона и помещают в стакан или коническую колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 3 см^3 ацетатно-аммонийного буферного раствора и 1,0 см^3 раствора ацетилацетона. Смесь перемешивают и выдерживают на водяной бане в течение 30 мин при температуре (40±3) °С. Одновременно выполняют холостой опыт (без отгонки), используя 25 см^3 дистиллированной воды (см. 10.1.1).

Оптическую плотность водного раствора соединения формальдегида с ацетилацетоном измеряют на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 412 нм, на фотометре, снабженном светофильтрами, при длине волны 400 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 см относительно дистиллированной воды. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической

плотности пробы.

Если оптическая плотность пробы выше таковой для последней точки градуировочной зависимости, следует повторить измерение с меньшей аликвотой отгона (5 или 10 $см^3$), разбавленной до объема 25 $см^3$ дистиллированной водой, очищенной согласно 10.1.1 так, чтобы после разбавления содержание формальдегида в 25 $см^3$ пробы было не менее 0,008 мг. Если и в этом случае оптическая плотность пробы превысит верхний предел градуировочной зависимости, следует повторить измерение, используя для отгонки меньшую аликвоту исходной пробы воды, разбавленную до 200 $см^3$ очищенной дистиллированной водой.

Мешающее влияние мутности, цветности, а также ионов металлов, образующих с ацетилацетоном окрашенные комплексы, устраняется отгонкой формальдегида с водяным паром.

Более высокомолекулярные альдегиды, а также кетоны и другие соединения при концентрациях, реальных для природных и очищенных сточных вод, выполнению измерений массовой концентрации формальдегида не мешают.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 По градуировочной зависимости находят содержание формальдегида в аликвоте отгона q_o, соответствующее полученному значению оптической плотности пробы с учетом холостого опыта.

Массовую концентрацию формальдегида в анализируемой пробе воды X, мг/$дм^3$, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{100 \cdot q_o \cdot b \cdot 1000}{V_o \cdot V_в}, \qquad (3)$$

где q_o - содержание формальдегида в аликвоте отгона, найденное по градуировочной зависимости, мг;

b - коэффициент, учитывающий степень отгонки формальдегида;

V_o - объем аликвоты отгона, $см^3$;

$V_в$ - объем пробы воды, взятый для отгонки, $см^3$.

12.2 Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$x \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0{,}95), \qquad (4)$$

где $\pm \Delta$ - границы характеристик погрешности результатов измерения для данной массовой концентрации формальдегида, мг/дм^3 (таблица 1).

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности; последние не должны содержать более 2-х значащих цифр.

12.3 Допустимо представлять результат в виде:

$$X \pm \Delta_л \quad (P=0{,}95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (5)$$

где $\pm \Delta_л$ – границы характеристик погрешности результатов измерения, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мг/дм^3.

Примечание - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений 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 измерений.

12.4 Результаты измерения оформляют протоколом или записью в журнале, по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения 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).

13.1.2 Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.2.1 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

13.2.2 Результат контрольной процедуры $К_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_к = \left| X' - X - C \right|, \qquad (6)$$

где X' – результат контрольного измерения массовой концентрации формальдегида в пробе с известной добавкой, мг/дм^3;

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

С – величина добавки, мг/дм^3.

13.2.3 Норматив контроля погрешности К, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{(\Delta_{лX'})^2 + (\Delta_{лX})^2}, \quad (7)$$

где $\Delta_{лX'}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации формальдегида в пробе с добавкой, мг/дм^3;

$\Delta_{лX}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации формальдегида в рабочей пробе, мг/дм^3.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лX'} = 0{,}84 \cdot \Delta_{X'}$ и $\Delta_{лX} = 0{,}84 \cdot \Delta_X$

13.2.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \leq K, \quad (8)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (8) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (8), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R.

При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение.

Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77\sigma_R. \qquad (9)$$

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725 – 6 или МИ 2881.

Примечание – Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Приложение А
(рекомендуемое)
Методика
приготовления аттестованных растворов формальдегида АР1-ФОРМ, АР2-ФОРМ, АР3-ФОРМ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации формальдегида фотометрическим методом

А.1 Назначение и область применения

Методика предназначена для руководства при приготовлении аттестованных растворов, используемых для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации формальдегида фотометрическим методом в природных и очищенных сточных водах.

А.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице А.1.

Таблица А.1 - Метрологические характеристики аттестованных растворов формальдегида

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора		
	АР1- ФОРМ	АР2- ФОРМ	АР3- ФОРМ
Аттестованное значение массовой концентрации формальдегида, мг/см^3	4,000	0,1000	1,00500
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации формальдегида (Р=0,95), мг/см^3	0,093	0,0031	0,00016

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

А.3.1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

А.3.2 Весы лабораторные обычного (IV) класса точности по ГОСТ 29329-92 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

А.3.3 Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 $см^3$ - 3 шт.
500 $см^3$ - 1 шт.

А.3.4 Бюретка 2 класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29251-91 вместимостью: 25 $см^3$ - 1 шт.

А.3.5 Пипетки градуированные 2 класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 $см^3$ - 2 шт.
2 $см^3$ - 1 шт.
5 $см^3$ - 4 шт.
10 $см^3$ - 1 шт.

А.3.6 Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 $см^3$ - 2 шт.
10 $см^3$ - 1 шт.
20 $см^3$ - 1 шт.

А.3.7 Цилиндры мерные исполнения 1,3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 $см^3$ - 1 шт.
100 $см^3$ - 1 шт.
500 $см^3$ - 1 шт.

А.3.8 Стаканы В-1, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью:
50 $см^3$ - 1 шт.
250 $см^3$ - 1 шт.
1000 $см^3$ - 1 шт.

А.3.9 Колбы конические Кн исполнения 2, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 250 $см^3$ - 2 шт.
1000 $см^3$ - 1 шт.

А.3.10 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 - 4 шт.

А.3.11 Шпатели.

А.3.12 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

А.3.13 Йод кристаллический по ГОСТ 4159-79.

А.3.14 Натрий серноватистокислый 5-водный (тиосульфат натрия пентагидрат) по ГОСТ 27068-86, ч.д.а.

А.3.15 Калий двухромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч.

А.3.16 Калий гидроокись (гидроксид калия) по ГОСТ 24363-80, ч.д.а., или натрий гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

А.3.17 Крахмал растворимый по ГОСТ 10163-76.

А.3.18 Калий йодистый (йодид калия) по ГОСТ 4232-74, ч.д.а.

А.3.19 Хлороформ по ГОСТ 20015-88, очищенный.

А.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

А.4.1 Формалин технический по ГОСТ 1625-89.

А.4.2 Калий гидроокись (гидроксид калия) по ГОСТ 24363-80, ч.д.а., или натрий гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

А.4.3 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

А.5 Процедура приготовления вспомогательных растворов

А.5.1 Раствор дихромата калия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 количества вещества эквивалента (далее КВЭ)

В дистиллированной воде растворяют 2,4515 г дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$), предварительно высушенного в течение 2 ч при 105 °С, в мерной колбе вместимостью 500 см^3, доводят до метки и перемешивают. Хранят в плотно закрытой тёмной склянке не более 6 мес.

А.5.2 Раствор тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 КВЭ

Растворяют 12,4 г тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) в 500 см^3 дистиллированной воды, которую предварительно кипятят в течение 1,5 ч и охлаждают до комнатной температуры. Для консервации добавляют 2 см^3 хлороформа. Раствор используют не ранее, чем через 5 дней после приготовления. Раствор хранят в склянке из темного стекла несколько месяцев.

Точную концентрацию тиосульфата натрия определяют в соответствии с А.5.7 не реже 1 раза в месяц.

А.5.3 Раствор йода с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 КВЭ

Растворяют 25 г йодида калия в 25-30 см^3 дистиллированной воды, добавляют 6,5 г кристаллического йода; после его растворения приливают еще 470 см^3 дистиллированной воды и перемешивают. Точную концентрацию раствора йода устанавливают так, как описано в А.5.8.

Раствор хранят в склянке из тёмного стекла. Концентрацию раствора проверяют не реже 1 раза в месяц.

А.5.4 Раствор соляной кислоты, 2:1

К 170 см^3 дистиллированной воды добавляют 340 см^3 концентрированной соляной кислоты и перемешивают.

А.5.5 Раствор крахмала, 0,5 %-ный

В 20 см^3 холодной дистиллированной воды растворяют 0,1 г растворимого крахмала и нагревают до кипения. Хранят не более 10 сут.

А.5.6 Раствор гидроксида калия или натрия, 2 моль/дм^3

В 100 см^3 дистиллированной воды растворяют 11,2 г гидроксида калия или 8,0 г гидроксида натрия. Хранят в полиэтиленовой посуде.

А.5.7 Установление точной концентрации раствора тиосульфата натрия

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 наливают 70-80 см^3 дистиллированной воды, добавляют пипеткой 10 см^3 раствора дихромата калия с концентрацией 0,100 моль/дм^3 КВЭ, всыпают 1 г сухого йодида калия и добавляют 10 см^3 раствора соляной кислоты (2:1). Колбу закрывают пробкой и ставят в тёмное место. Через 5 мин титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия до бледно-жёлтой окраски. Затем добавляют 1 см^3 раствора крахмала и продолжают титрование по каплям до обесцвечивания раствора. Определение повторяют и при отсутствии расхождения в объёмах титранта более 0,05 см^3 за результат определения берут среднее арифметическое. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более, чем на 0,05 см^3. Молярную концентрацию раствора тиосульфата натрия C_m, моль/дм^3 КВЭ, находят по формуле

$$C_m = \frac{C_д \cdot V_д}{V_m}, \qquad (А.1)$$

где $C_д$ - молярная концентрация раствора дихромата калия, моль/дм^3 КВЭ;

$V_д$ - объём раствора дихромата калия, см^3;

$V_т$ - объём раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, см^3.

А.5.8 Установление точной концентрации раствора йода

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 наливают 60-70 см^3 дистиллированной воды, добавляют пипеткой 20 см^3 раствора йода, 10 см^3 раствора соляной кислоты и титруют тиосульфатом натрия до бледно-жёлтой окраски. Затем добавляют 1 см^3 раствора крахмала и титруют по каплям до обесцвечивания раствора. Титрование повторяют ещё 1-2 раза и при отсутствии расхождения в объёмах раствора тиосульфата натрия более 0,05 см^3 за результат принимают среднюю величину. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более, чем на 0,05 см^3. Молярную концентрацию раствора йода $C_и$, моль/дм^3 КВЭ, находят по формуле

$$C_и = \frac{C_т \cdot V_т}{V_и}, \qquad (А.2)$$

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

$V_т$ - объём раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, см^3;

$V_и$ - объём раствора йода, см^3.

А.6 Расчет погрешности приготовления вспомогательных растворов

А.6.1 Расчет погрешности $\Delta_д$, моль/дм^3 , приготовления раствора дихромата калия с молярной концентрацией 0,100 моль/дм^3 КВЭ проводят по формуле

$$\Delta_д = C_д \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_\mu}{\mu})^2 + (\frac{\Delta m}{m})^2 + (\frac{\Delta_{V_1}}{V_1})^2}, \qquad (А.3)$$

где $C_д$ – приписанное раствору значение молярной концентрации дихромата калия, моль/дм^3 КВЭ;

Δ_μ - предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ, %;

μ – массовая доля основного вещества ($K_2Cr_2O_7$), приписанная реактиву квалификации «х.ч.», %;

Δ_m - предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m - масса навески дихромата калия, г;

Δ_{V_1} - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3.

V_1 - вместимость мерной колбы,см^3;

Погрешность приготовления раствора дихромата калия с молярной концентрацией 0,100 моль/дм^3 КВЭ равна:

$$\Delta_д = 0{,}1 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}1}{100})^2 + (\frac{0{,}0002}{2{,}4515})^2 + (\frac{0{,}40}{500})^2} = 0{,}00013 \text{ моль/дм}^3.$$

А.6.2 Расчет погрешности Δ_m, моль/дм^3 , приготовления раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 КВЭ проводят по формуле

$$\Delta_m = C_m \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_д}{C_д})^2 + (\frac{\Delta_{V_2}}{V_2})^2 + (\frac{\Delta_{V_3}}{V_3})^2}, \qquad (А.4)$$

где C_m - приписанное раствору значение молярной концентрации тиосульфата натрия, моль/дм^3 КВЭ;

$\Delta_д$ - предел возможных значений погрешности приготовления раствора дихромата калия с молярной концентрацией 0,100 моль/дм^3 КВЭ;

$C_д$ - приписанное раствору значение молярной концентрации дихромата калия, моль/дм^3 КВЭ;

Δ_{V_2} - предельное значение возможного отклонения объема V_2 от номинального значения, см^3.

V_2 - объем раствора дихромата калия, отобранный пипеткой, см^3;

Δ_{V_3} - предельное значение возможного отклонения объема V_3 от номинального значения, см^3;

V_3 - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, см^3;

Погрешность приготовления раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 КВЭ равна:

$$\Delta_m = 0{,}1 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}00013}{0{,}1})^2 + (\frac{0{,}04}{10})^2 + (\frac{0{,}10}{10})^2} = 0{,}0011 \text{ моль/дм}^3.$$

А.6.3 Расчет погрешности Δ_u, моль/дм^3 , приготовления раствора йода с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 КВЭ проводят по формуле

$$\Delta_u = C_u \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_m}{C_m})^2 + (\frac{\Delta_{V_4}}{V_4})^2 + (\frac{\Delta_{V_5}}{V_5})^2}, \qquad (A.5)$$

где C_u - приписанное раствору значение молярной концентрации йода, моль/дм^3 КВЭ;

Δ_m - предел возможных значений погрешности приготовления раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 КВЭ;

C_m - приписанное раствору значение молярной концентрации тиосульфата натрия, моль/дм^3 КВЭ;

Δ_{V_4} - предельное значение возможного отклонения объема V_4 от номинального значения, см^3;

V_4 - объем раствора йода, отобранный пипеткой, см^3;

Δ_{V_5} - предельное значение возможного отклонения объема V_5 от номинального значения, см^3;

V_5 - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование раствора йода, см^3.

Погрешность приготовления раствора йода с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 КВЭ равна:

$$\Delta_{и} = 0{,}1 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}0011}{0{,}1})^2 + (\frac{0{,}06}{20})^2 + (\frac{0{,}1}{20})^2} = 0{,}0012 \text{ моль/дм}^3 .$$

А.7 Процедура приготовления аттестованных растворов

А.7.1 Приготовление аттестованного раствора АР1-ФОРМ

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 1,0 см^3 40 %-ного раствора формальдегида. Полученный раствор перемешивают и выдерживают в течение 5 мин, после чего доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и вновь перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию формальдегида 4,0 мг/см^3.

Для определения точной концентрации формальдегида 5,0 см^3 полученного раствора отбирают пипеткой с одной отметкой в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 250 см^3, прибавляют 20 см^3 раствора йода 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 (2:1) и после перемешивания раствор оставляют стоять еще 10 мин в темном месте. Затем избыток йода титруют раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски, добавляют 1 см^3 раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора. Определение повторяют ещё 1-2 раза и при отсутствии расхождения в объёмах раствора тиосульфата натрия более 0,1 см^3 за результат принимают среднюю величину.

Аттестованное значение массовой концентрации формальдегида $C_ф$, мг/см^3, в растворе АР1- ФОРМ рассчитывают по формуле

$$C_ф = \frac{(C_и \cdot V_и - C_т \cdot V_т) \cdot 15{,}01}{V_ф}, \qquad (А.6)$$

где $C_и$ - молярная концентрация раствора йода, моль/дм^3 КВЭ;

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

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

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

$V_ф$ - объем раствора формальдегида, см^3.

Точную концентрацию аттестованного раствора АР1-ФОРМ устанавливают перед использованием для приготовления аттестованных растворов АР2-ФОРМ и АР3- ФОРМ.

А.7.2 Приготовление аттестованного раствора АР2-ФОРМ

Объем аттестованного раствора АР1-ФОРМ $V_{ф1}$, см^3, который необходимо взять для получения 100 см^3 аттестованного раствора АР2-ФОРМ с массовой концентрацией формальдегида 0,100 мг/см^3, рассчитывают по формуле

$$V_{ф1} = \frac{0{,}100 \cdot 100}{C_ф} = \frac{10}{C_ф}, \qquad (А.7)$$

где $C_ф$ - аттестованное значение массовой концентрации формальдегида в растворе АР1- ФОРМ, мг/см^3.

Рассчитанный объем аттестованного раствора АР1-ФОРМ помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию формальдегида 0,100 мг/см^3.

А.7.3 Приготовление аттестованного раствора АР3- ФОРМ

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 переносят 5,0 см^3 аттестованного раствора АР2- ФОРМ, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию формальдегида 0,0050 мг/см^3.

А.8 Расчет погрешности приготовления аттестованных растворов

А.8.1 Расчет погрешности Δ_1, мг/см^3, приготовления раствора АР1-ФОРМ, проводят по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_m}{C_m})^2 + (\frac{\Delta_n}{C_n})^2 + (\frac{\Delta_{V_6}}{V_6})^2 + (\frac{\Delta_{V_7}}{V_7})^2 + (\frac{\Delta_{V_8}}{V_8})^2}\ , \qquad (А.8)$$

где C_1 - приписанное раствору АР1- ФОРМ значение массовой концентрации формальдегида, мг/см^3;

Δ_{V_6} - предельное значение возможного отклонения объема V_6 от номинального значения, см^3;

V_6 - объем раствора АР1- ФОРМ, отобранный пипеткой, см^3;

Δ_{V_7} - предельное значение возможного отклонения объема V_7 от номинального значения, см^3;

V_7 - объем раствора йода, отобранный пипеткой, см^3;

Δ_{V_8} - предельное значение возможного отклонения объема V_8 от номинального значения, см^3;

V_8 - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование избытка йода, см^3.

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР1-ФОРМ равна:

$$\Delta_1 = 4 \cdot \sqrt{(\frac{0,0011}{0,1})^2 + (\frac{0,00012}{0,1})^2 + (\frac{0,03}{5})^2 + (\frac{0,06}{20})^2 + (\frac{0,1}{6,7})^2} = 0,0926 \text{ мг/см}^3$$

А.8.2 Расчет погрешности Δ_2, мг/см^3, приготовления раствора АР2-ФОРМ, проводят по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_1}{C_1})^2 + (\frac{\Delta_{V_8}}{V_8})^2 + (\frac{\Delta_{V_9}}{V_9})^2} \ , \qquad (A.9)$$

где C_2 - приписанное раствору АР2-ФОРМ значение массовой концентрации формальдегида;

Δ_{V_8} - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, $см^3$;

V_8 - номинальная вместимость мерной колбы, $см^3$;

Δ_{V_9} - предельное значение возможного отклонения объема V_9 от номинального значения, $см^3$;

V_9 - объем раствора АР1-ФОРМ, отобранный пипеткой, $см^3$.

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР2-ФОРМ равна:

$$\Delta_2 = 0{,}1 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}0926}{4})^2 + (\frac{0{,}2}{100})^2 + (\frac{0{,}05}{2{,}5})^2} = 0{,}00307 \text{ мг/см}^3.$$

А.8.3 Расчет погрешности Δ_3, $мг/см^3$, приготовления раствора АР3-ФОРМ, производится по формуле

$$\Delta_3 = C_3 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_2}{C_2})^2 + (\frac{\Delta_{V_8}}{V_8})^2 + (\frac{\Delta_{V_{10}}}{V_{10}})^2} \ , \qquad (A.10)$$

где C_3 - приписанное раствору АР3-ФОРМ значение массовой концентрации формальдегида, $мг/см^3$;

$\Delta_{V_{10}}$ - предельное значение возможного отклонения объема V_{10} от номинального значения, $см^3$.

V_{10} - объем раствора АР2-ФОРМ, отобранный пипеткой, $см^3$;

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР3-ФОРМ равна:

$$\Delta_3 = 0{,}005 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}00307}{0{,}1})^2 + (\frac{0{,}2}{100})^2 + (\frac{0{,}03}{5})^2} = 0{,}000157 \text{ мг/см}^3.$$

А.9 Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях.

А.10 Требования к квалификации операторов

Аттестованные растворы может готовить инженер или лаборант со средним специальным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее года.

А.11 Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, массовой концентрации формальдегида в растворе, погрешности ее установления и даты приготовления.

А.12 Условия хранения

А.12.1 Аттестованный раствор АР1-ФОРМ хранят в плотно закрытой посуде в холодильнике не более 1 мес.

А.12.2 Аттестованный раствор АР2-ФОРМ хранят в плотно закрытой посуде в холодильнике в течение 5 сут.

А.12.3 Аттестованный раствор АР3-ФОРМ используют в течение рабочего дня.

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

344090, г. Ростов-на-Дону пр. Стачки, 198	Факс: (8632) 22-44-70 Телефон (8632) 22-66-68 E-mail ghi@aaanet.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 147.24-2005

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации формальдегида в водах фотометрическим методом с ацетилацетоном* разработанная ГУ «*Гидрохимический институт*» и регламентированная *РД 52.24.492-2006* аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 с изменениями 2002 г.

Аттестация осуществлена по результатам *экспериментальных исследований*

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1 Диапазон измеряемых концентраций, значения показателей точности и ее составляющих при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измеряемых концентраций формальдегида, X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 0,025 до 0,250 включ.	0,001+0,03·X	0,001+0,05·X	0,001+0,05·X	0,003+0,11·X

2. Диапазон измерений, значения пределов воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измеряемых концентраций формальдегида, X, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях, при вероятности P=0,95) R, мг/ дм^3
От 0,025 до 0,250 включ.	0,003+0,14·X

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения 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 исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.492-2006.

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Дата выдачи свидетельства 07 октября 2005 г.

Главный метролог ГУ ГХИ А.А.Назарова

gost.e-ecolog.ru