

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ



КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

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

ПНД Ф 14.1:2:4.84-96

Методика допущена для целей государственного
экологического контроля

МОСКВА
(издание 2018 г.)

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

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

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

Допускается применение методики для анализа вод бассейнов и аквапарков, технических вод (открытых и закрытых систем технологического водоснабжения), вытяжек (из материалов, используемых в системах водоснабжения, из продукции, изготовленной из полимерных материалов, из укупорочных материалов, из продукции текстиля, меха и кожи, из материалов, используемых при изготовлении игрушек и прочей продукции, изготовленной из полимерных материалов).

Диапазон измерений массовых концентраций формальдегида в питьевых водах составляет от 0,02 до 5 мг/дм³, в остальных типах вод – от 0,02 до 10 мг/дм³. При массовой концентрации формальдегида выше 0,6 г/дм³ требуется предварительное разбавление пробы.

Определению мешают катионы поливалентных металлов, особенно железа и меди при массовых концентрациях более 0,3 мг/дм³, образующие с ацетил-ацетоном хелаты. В отличие от характерной лимонной окраски, образующейся при взаимодействии формальдегида с ацетилацетоном, соединение железа с этим реагентом 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.

П р и м е ч а н и е – Определению мешает уротропин (гексаметиленететрамин, гексамин, уризол, метенамин) при массовой концентрации выше 0,01 мг/дм³, 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, этианола, изопропанола, бутанола, ацетона, толуола, ксилола, эпихлоргидрина, аммиака, хлороформа, анилина, гексаметилендиамина, стирола, фурфурола.

Блок-схема проведения анализа приведена в Приложении А.

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

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

ГОСТ 12.0.004-2015 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.

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

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

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

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

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

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

ГОСТ 61-75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия.

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

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

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

ГОСТ 6709-72¹ Вода дистилированная. Технические условия.

ГОСТ 10259-78 Реактивы. Ацетилацетон. Технические условия.

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

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

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

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

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

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

ГОСТ Р 52501-2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия.

ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

ГОСТ Р 56237-2014 Вода питьевая. Отбор проб на станциях водоподготовки и в трубопроводных распределительных системах.

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

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

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

МУ 2.1.4.2898-11 Методические указания. Санитарно-эпидемиологические исследования (испытания) материалов, реагентов и оборудования, используемых для водоочистки и водоподготовки.

МУК 4.1/4.3.2038-05 Методические указания. Санитарно-эпидемиологическая оценка игрушек.

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

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

П р и м е ч а н и е – Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

Т а б л и ц а 1 – Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) $\sigma_R, \%$	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности 0,95) $\pm \delta, \%$
Питьевая вода			
от 0,02 до 0,05 включ.	7	13	26
св. 0,05 до 0,5 включ.	5	11	22
св. 0,5 до 5 включ.	4	9	18
Природные и сточные воды			
от 0,02 до 0,05 включ.	8	20	40
св. 0,05 до 1 включ.	6	14	28
св. 1 до 10 включ.	3	9	18

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

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

5.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

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

5.1.4 Часы песочные, секундомер или таймер любого типа.

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

5.1.6 Колоннагреватель с регулятором температуры для колбы вместимостью 250 см³ или другое устройство, используемое для нагрева жидкостей в круглодонных колбах, например песчаная баня.

5.1.7 Мешалка магнитная любого типа.

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

5.1.9 Установка для перегонки ацетилацетона при атмосферном давлении, состоящая из круглодонной перегонной колбы вместимостью 250 см³, насадки Вюрца, холодильника с водяным охлаждением, аллонжа, приемной колбы.

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

5.1.11 Шпатели для взятия навесок.

5.1.12 Шприцы медицинские вместимостью 25 см³.

5.1.13 Штатив для пробирок.

5.2 Лабораторная посуда

5.2.1 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336.

5.2.2 Колбы мерные вместимостью 50 и 1000 см³ по ГОСТ 1770, 2 класс точности.

5.2.3 Палочки стеклянные для перемешивания.

5.2.4 Пипетки градуированные вместимостью 1; 2 и 25 см³ по ГОСТ 29227, 2 класс точности.

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

5.2.6 Пробирки градуированные вместимостью 25 см³ по ГОСТ 1770.

5.2.7 Стаканы из термически и химически стойкого стекла вместимостью 100; 250 и 600 см³ по ГОСТ 25336.

5.2.8 Стаканчики для взвешивания по ГОСТ 25336.

5.2.9 Флаконы из прозрачного и темного стекла вместимостью 500 и 1000 см³ для хранения растворов и реагентов.

5.2.10 Флаконы из полимерного материала вместимостью 100 и 250 см³ для хранения растворов и реагентов.

5.2.11 Флаконы из стекла с завинчивающимися крышками для отбора и хранения проб вместимостью не менее 100 см³.

5.2.12 Цилиндры мерные вместимостью 100; 250 и 500 см³ по ГОСТ 1770, 2 класс точности.

5.3 Реактивы и материалы

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

5.4 Стандартные образцы. Аттестованные растворы. Вещества гарантированной чистоты

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

П р и м е ч а н и я –

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

2 Допускается использование оборудования, материалов и реактивов с характеристиками, не хуже, чем у вышеуказанных, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

6 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

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

6.2 При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019.

6.3 Обучение работающих безопасности труда должно быть организовано в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

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

6.5 Отработанные реактивы, растворы, материалы и пробы должны утилизироваться в соответствии с действующими в лаборатории процедурными документами.

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица, имеющие среднее специальное или высшее образование химического профиля, владеющие техникой фотометрического анализа и изучившие правила эксплуатации используемого оборудования.

8 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	(20 – 28) °C
относительная влажность воздуха	не более 80 % при 25 °C

9 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

9.1 Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ 31861, ГОСТ Р 56237. Пробы поверхностных вод, льда и атмосферных осадков (дождь, снег, град) отбирают в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05. Лед, снег и град переводят в талую воду при комнатной температуре. Вытяжки (водные, солевые, буферные и пр.) готовят в соответствии с требованиями, установленными нормативными документами на исследуемый объект.

9.2 Отбор проб осуществляют в стеклянные флаконы с герметично за-винчивающимися крышками. Объём отбираемой пробы воды должен быть не менее 100 см³.

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

Если в указанный срок анализ не начат, то допускается хранение проб при температуре (2 – 10) °С не более 3-х суток проб питьевой воды без консервации и проб воды других типов при консервировании концентрированной серной кислотой из расчета 2,5 см³ кислоты на 1 дм³ воды.

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

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

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

10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Подготовка прибора

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

10.2 Приготовление растворов

10.2.1 Раствор ацетилацетонового реактива

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ наливают небольшое количество дистиллированной воды, прибавляют 2 см³ ацетилацетона, (150,0 ± 0,5) г ацетата аммония, 3 см³ ледяной уксусной кислоты, доводят объём раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают. Реактив хранят при температуре (2 – 10) °С в склянке из темного стекла не более 14 дней.

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

10.2.2 Раствор аммиачного реактива

В мерной колбе вместимостью 1000 см³ в небольшом количестве дистиллированной воды растворяют (150,0 ± 0,5) г ацетата аммония, добавляют 3 см³ ледяной уксусной кислоты и доводят объём раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают. Срок хранения реактива в склянке из темного стекла – не более 30 дней при комнатной температуре.

10.2.3 Основной раствор формальдегида массовой концентрации 100 мг/дм³

Основной раствор формальдегида массовой концентрации 100 мг/дм³ готовят из СО в соответствии с инструкцией по применению. Срок хранения раствора в герметично закрытой мерной колбе – 1 месяц при температуре (2 – 10) °С.

10.2.4 Рабочий градуировочный раствор (I) формальдегида массовой концентрации 10 мг/дм³

В мерную колбу вместимостью 50 см³ вносят 5,0 см³ основного раствора формальдегида массовой концентрации 100 мг/дм³, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают. Срок хранения раствора в герметично закрытой мерной колбе – 1 неделя при температуре (2 – 10) °С.

10.2.5 Рабочий градуировочный раствор (II) формальдегида массовой концентрации 1 мг/дм³

В мерную колбу вместимостью 50 см³ вносят 5,0 см³ рабочего градуировочного раствора (I) формальдегида массовой концентрации 10 мг/дм³, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают. Раствор используют свежеприготовленным.

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

В стакане вместимостью 600 см³ растворяют при перемешивании (50,0 ± 0,1) г сульфата цинка в 450 см³ дистиллированной воды. Срок хранения раствора – 2 месяца при комнатной температуре.

10.2.7 Раствор гидроокиси натрия массовой доли 30%

В термостойком стакане вместимостью 100 см³ растворяют при перемешивании (30,0 ± 0,1) г гидроокиси натрия в 70 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят в пластиковом флаконе. Срок хранения раствора – 6 месяцев при комнатной температуре.

10.2.8 Раствор гидроокиси натрия массовой доли ~ 1,5%

В стакане вместимостью 250 см³ растворяют при перемешивании (3,0 ± 0,1) г гидроокиси натрия в 200 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят в пластиковом флаконе. Срок хранения раствора – 6 месяцев при комнатной температуре.

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

П р и м е ч а н и е – Допускается готовить растворы меньшего или большего объема. Для этого реактивы следует брать в пропорционально меньших или больших количествах и объемах, используя соответствующую мерную посуду.

10.3 Установление градуировочной характеристики

Для установления градуировочной характеристики в градуированные пробирки вместимостью 25 см³ вносят 0,50 – 1,0 – 2,0 – 5,0 – 10,0 – 15,0 см³ раствора формальдегида (II) массовой концентрации 1 мг/дм³. Объём растворов доводят дистиллированной водой до 25 см³. Массовая концентрация формальдегида в полученных растворах составляет соответственно 0,02 – 0,04 – 0,08 – 0,20 – 0,40 – 0,60 мг/дм³. Далее в каждую пробирку прибавляют по 2,0 см³ ацетилацетонового реактива, содержимое перемешивают. Пробирки помещают в предварительно нагретую до температуры (60 ± 1) °С водяную баню и выдерживают в течение (10 – 12) мин. После охлаждения растворов до комнатной температуры измеряют их оптическую плотность при длине волны 414 нм в кюветах с длиной поглощающего слоя 50 мм относительно холостой пробы. В качестве холостой пробы используют дистиллированную воду, проведенную через весь ход анализа (11.1).

По полученным результатам строят градуировочный график зависимости оптической плотности градуировочных растворов от массовой концентрации формальдегида (мг/дм³).

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

10.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят по одному градуировочному раствору перед выполнением каждой серии анализов. Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если полученное значение массовой концентрации градуировочного раствора отличается от заданного значения не более чем на 15 %. Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется, то необходимо выполнить повторное измерение для этого градуировочного раствора с целью исключения результата измерения, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности и повторяют контроль с использованием не менее двух других градуировочных растворов, предусмотренных методикой. При получении неудовлетворительного результата контроля, хотя бы для одного градуировочного раствора, градуировочную характеристику устанавливают заново.

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Анализ холостой пробы

С каждой серией проб выполняют анализ холостой пробы. Для этого в градуированную пробирку вместимостью 25 см³ помещают 25 см³ дистиллиро-

ванной воды и добавляют 2,0 см³ ацетилацетонового реагента. Содержимое пробирки перемешивают и выдерживают на водяной бане при (60 ± 1) °С в течение (10 – 12) мин.

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

11.2 Анализ проб

11.2.1 Подготовка проб к проведению измерений

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

- если пробы прозрачная, не содержит взвешенных веществ и не окрашена, то её анализируют без предварительного фильтрования;
- если пробы содержит незначительное количество взвешенных веществ, её фильтруют через мембранный фильтр;
- если пробы прозрачная, но при добавлении ацетилацетонового реагента образуется нехарактерное желто-коричневое окрашивание (что указывает на содержание железа более 0,3 мг/дм³), то приблизительно к 100 см³ пробы прибавляют 1,0 см³ 1,5% раствора гидроокиси натрия;
- если пробы мутная, окрашена, содержит жир, взвешенные вещества, затрудняющие процессы фильтрования и осветления, то приблизительно к 100 см³ пробы прибавляют 1,0 см³ 1,5% раствора гидроокиси натрия и 1,0 см³ 10% раствора сульфата цинка.

После прибавления растворов сульфата цинка и/или гидроокиси натрия содержимое перемешивают и оставляют не менее чем на 10 минут. После осветления пробу фильтруют через предварительно промытый (20 – 30) см³ дистиллированной воды фильтр «синяя лента», первую порцию фильтрата (10 – 15) см³ отбрасывают. Фильтрат должен быть прозрачным. Если после фильтрования пробы остается мутной и опалесцирует, то её дополнительно фильтруют через мембранный фильтр.

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

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

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

11.2.2 Проведение измерения

В две градуированные пробирки вместимостью 25 см³ помещают по 25 см³ подготовленной пробы. В одну пробирку (анализируемая пробы) к фильтрату пробы добавляют 2,0 см³ ацетилацетонового реактива, в другую (фоновая пробы) - 2,0 см³ аммиачного реактива. Содержимое перемешивают, пробирки помещают в водяную баню, предварительно нагретую до температуры (60 ± 1) °C, и выдерживают в течение (10 – 12) минут.

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

После охлаждения до комнатной температуры измеряют оптическую плотность анализируемой пробы (D_n) и фоновой пробы ($D_{\phi n}$) относительно холостой пробы (11.1).

Рассчитывают оптическую плотность анализируемой пробы по формуле:

$$D = D_n - D_{\phi n}$$

По градуировочному графику находят массовую концентрацию формальдегида ($C_{\text{тр}}$).

В случае, если найденное значение массовой концентрации формальдегида превышает 0,6 мг/дм³, проводят предварительное разбавление исходной пробы или фильтрата и повторяют анализ. Разбавления учитывают при расчете результата анализа.

12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

При отсутствии компьютерной программы массовую концентрацию формальдегида в анализируемой пробе (C , мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$C = \frac{C_{\text{тр}} \cdot V_k}{V_{\text{пробы}}}, \quad (1)$$

где

- C – массовая концентрация формальдегида в анализируемой пробе, мг/дм³;
- $C_{\text{тр}}$ – массовая концентрация формальдегида, найденная по градуировочному графику, мг/дм³;
- $V_{\text{пробы}}$ – объём анализируемой пробы воды, взятый для разбавления, см³;
- V_k – объём мерной колбы, взятый для разбавления, см³.

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

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

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

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

Результаты измерений округляют с точностью до:

при массовой концентрации

от 0,02 до 0,1 мг/дм ³ включ.	—	0,001 мг/дм ³ ;
св. 0,1 до 1,0 мг/дм ³ включ.	—	0,01 мг/дм ³ ;
св. 1,0 до 10 мг/дм ³ включ.	—	0,1 мг/дм ³ .

14 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

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

Значения пределов повторяемости (r) приведены в таблице 2.

При выполнении условия (3) приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного используют их среднее арифметическое значение. При превышении предела повторяемости используют методы проверки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

14.2 При получении результатов измерений в двух лабораториях ($X_{\text{лаб1}}, X_{\text{лаб2}}$) проводят проверку приемлемости результатов измерений в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

$$200 \cdot \frac{|X_{\text{лаб1}} - X_{\text{лаб2}}|}{X_{\text{лаб1}} + X_{\text{лаб2}}} \leq R \quad (4)$$

Значения предела воспроизводимости (R) приведены в таблице 2.

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

Т а б л и ц а 2 – Относительные значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности 0,95

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях повторяемости), г, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости), R, %
Питьевая вода		
от 0,02 до 0,05 включ.	20	36
св. 0,05 до 0,5 включ.	14	31
св. 0,5 до 5 включ.	11	25
Природные и сточные воды		
от 0,02 до 0,05 включ.	22	56
св. 0,05 до 1 включ.	17	39
св. 1 до 10 включ.	8	25

15 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

15.1 В случае регулярного выполнения измерений по методике рекомендуется проводить контроль стабильности результатов измерений путем контроля среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности и погрешности с применением контрольных карт в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725 (часть 6).

Образец для контроля готовят с использованием СО и дистиллированной воды или рабочей пробы воды, не содержащей определяемый компонент. Периодичность контроля, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируются во внутренних документах лаборатории.

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

15.2.1 Контроль точности результатов измерений с применением образцов для контроля

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

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры (K_k) с нормативом контроля (K).

Результат контрольной процедуры K_k (мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$K_k = |X - C|, \quad (5)$$

где

X – результат контрольного измерения массовой концентрации формальдегида в образце для контроля, мг/дм³;

C – заданное значение массовой концентрации формальдегида в образце для контроля, мг/дм³.

Норматив контроля K (мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_n, \quad (6)$$

где Δ_n – характеристика абсолютной погрешности заданного значения массовой концентрации формальдегида в образце для контроля, установленная в лаборатории при реализации методики, мг/дм³.

Причина – допускается Δ_n рассчитывать по формуле

$$\Delta_n = 0,84 \cdot \Delta, \quad (7)$$

где Δ – приписанная характеристика абсолютной погрешности методики измерений, рассчитанная по формуле (2) для заданного значения массовой концентрации формальдегида в образце для контроля, мг/дм³.

Результат контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_k \leq K. \quad (8)$$

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

15.2.2 Контроль точности результатов измерений с применением метода добавок

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

Результат контрольной процедуры K_k (мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$K_k = |X_2 - X_1 - C_d|, \quad (9)$$

где

X_1 – результат контрольного измерения массовой концентрации формальдегида в рабочей пробе, $\text{мг}/\text{дм}^3$;

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

C_d – заданное значение массовой концентрации добавки формальдегида, $\text{мг}/\text{дм}^3$;

Норматив контроля K ($\text{мг}/\text{дм}^3$) рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{(\Delta_{lx_1})^2 + (\Delta_{lx_2})^2}, \quad (10)$$

где

Δ_{lx_1} – погрешность, рассчитанная для массовой концентрации формальдегида в рабочей пробе, $\text{мг}/\text{дм}^3$;

Δ_{lx_2} – погрешность, рассчитанная для массовой концентрации формальдегида в рабочей пробе с добавкой, $\text{мг}/\text{дм}^3$.

Причина – Допускается Δ_{lx_1} и Δ_{lx_2} рассчитывать по формуле

$$\Delta_{lx_1} = 0,84 \cdot \Delta_{lx}, \quad (11)$$

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

Результат контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_x \leq K. \quad (12)$$

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

15.2.3 Контроль точности результатов измерений с применением метода разбавления

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

Результат контрольной процедуры K_x рассчитывают по формуле:

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

где

X_1 – результат контрольного измерения массовой концентрации формальдегида в рабочей пробе, мг/дм³;

X_2 – результат контрольного измерения массовой концентрации формальдегида в разбавленной рабочей пробе, мг/дм³;

η – коэффициент разбавления рабочей пробы.

Норматив контроля погрешности (К) рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\eta^2(\Delta_{lx2})^2 + (\Delta_{lx1})^2}, \quad (14)$$

где

Δ_{lx1} – значение характеристики погрешности измерения массовой концентрации формальдегида в рабочей пробе, мг/дм³;

Δ_{lx2} – значение характеристики погрешности измерения массовой концентрации формальдегида в разбавленной рабочей пробе, мг/дм³.

П р и м е ч а н и е – Допускается Δ_{lx1} и Δ_{lx2} рассчитывать по формуле

$$\Delta_{lxn} = 0,84 \cdot \Delta_{xn}, \quad (15)$$

где Δ_{xn} – приписанная характеристика абсолютной погрешности методики измерений, рассчитанная по формуле (2) для значений массовой концентрации формальдегида в рабочей пробе (в разбавленной рабочей пробе), мг/дм³.

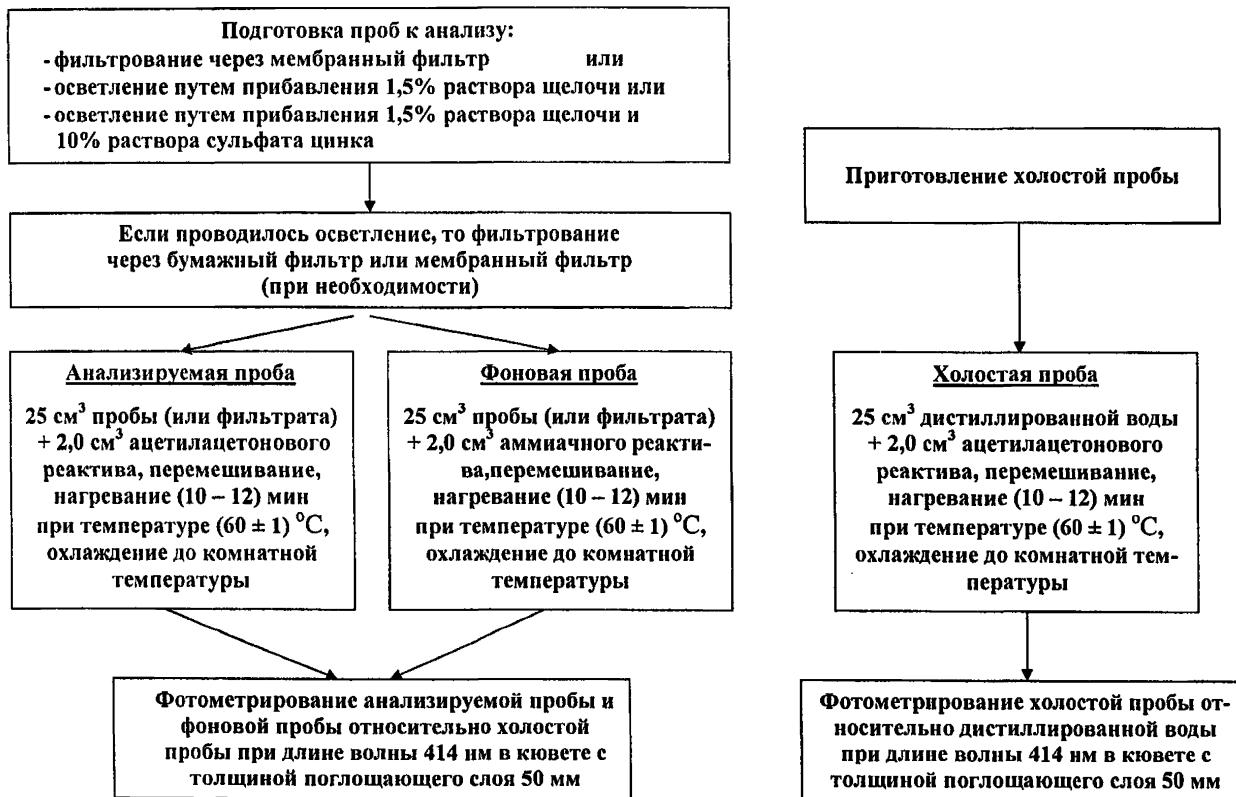
Результат контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_k \leq K. \quad (16)$$

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

ПРИЛОЖЕНИЕ А

БЛОК-СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
АДМИНИСТРАТИВНО-ХОЗЯЙСТВЕННОЕ УПРАВЛЕНИЕ
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
Центр метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ»
(Центр «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН)

СВИДЕТЕЛЬСТВО
ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 88-16207-046-РА.РУ.310657-2018

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

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

предназначенная для контроля состава питьевых, природных и сточных вод,

и регламентированная в документе ПНД Ф 14.1.2:4.84-96 (издание 2018 г.) «Методика измерений массовой концентрации формальдегида в пробах питьевых, природных и сточных вод фотометрическим методом с ацетилацетоновым реагентом», утвержденном в 2018 г., на 17 стр.

Методика измерений аттестована в соответствии с приказом Минпромторга России от 15.12.2015 г. № 4091 и ГОСТ Р 8.563.

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

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает показателями точности, приведенными в приложении.

Приложение: показатели точности методики измерений на 1 листе.

Дата выдачи свидетельства

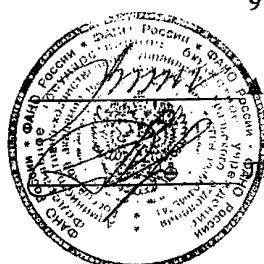
9 июля 2018 г.

Заместитель начальника АХУ УрО РАН

В. Лунин

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН

А.Игнатенкова



ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 88-16207-046-RA.RU.310657-2018

об аттестации методики (метода) измерений

массовой концентрации формальдегида в пробах питьевых, природных и сточных вод

фотометрическим методом с ацетилацетоновым реагентом

на 1 листе

(обязательное)

Значения показателей точности измерений приведены в таблице 1.

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

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R, \%$	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности 0,95), $\pm \delta, \%$
Питьевые воды			
От 0,02 до 0,05 включ.	7	13	26
Св. 0,05 до 0,5 включ.	5	11	22
Св. 0,5 до 5 включ.	4	9	18
Природные и сточные воды			
От 0,02 до 0,05 включ.	8	20	40
Св. 0,05 до 1 включ.	6	14	28
Св. 1 до 10 включ.	3	9	18

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН



Л.А. Игнатьенкова



Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика измерений аттестована Центром метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ» Уральского отделения РАН (Аттестат аккредитации № RA.RU.310657 от 12.05.2015), рассмотрена и одобрена федеральным государственным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГБУ «ФЦАО»).

Настоящее издание методики введено в действие взамен ПНД Ф предыдущего издания и действует с 1 февраля 2019 года до выхода нового издания.

Сведения о методике переданы в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Заместитель директора ФГБУ «ФЦАО»



А.Б. Сутков

Разработчик:

© ЗАО «РОСА», 1996

Адрес: 119297, г. Москва, ул. Родниковая, 7, стр. 35

Телефон: (495) 502-44-22, телефон/факс: (495) 439-52-13

<http://www.rossalab.ru>

e-mail: quality@rossalab.ru

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