
**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

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН ГУ «Гидрохимический институт».

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

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 $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$. При действии щелочи или нагревании в сернокислой среде они деполимеризуются, превращаясь в формальдегид.

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

Формальдегид обладает раздражающим, аллергенным, мутагенным, сенсibilизирующим, 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/дм³, а для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования - 0,05 мг/дм³.

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/дм³. Допускается выполнение измерений в пробах с массовой концентрацией формальдегида, превышающей 0,250 мг/дм³ 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_p , 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 $0,25 \text{ мг/дм}^3$ 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 $0,01 \text{ мг/дм}^3$.

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 см³ 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 см³.

4.1.19 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения растворов вместимостью 100 или 250 см³.

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 двуххромовокислый (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 отгоне 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 до 106,7 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 дм³.

Анализ проб следует проводить не позднее 6 ч после отбора при хранении пробы при температуре выше 10 °С, либо в течение двух суток, если проба хранится при температуре ниже 10 °С; пробу, законсервированную серной кислотой из расчёта 2 см³ раствора кислоты (1:1) на 400 см³ 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 см³ дистиллированной воды при постоянном перемешивании добавляют 100 см³ серной кислоты и охлаждают.

10.1.3 Раствор ацетилацетона, 5 %-ный

К 38 см³ дистиллированной воды добавляют 2 см³ 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 см³ уксусной кислоты при перемешивании добавляют 90 см³ концентрированного раствора аммиака. Оптимальное значение рН буферного раствора от 5.9 до 6.2, допустимо использовать буферный раствор с рН от 5,7. Хранят в плотно закрытой склянке.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочный раствор готовят из ГСО с содержанием формальдегида 1,0 мг/см³.

10.2.1 Приготовление раствора с массовой концентрацией формальдегида 0,050 мг/см³

Вскрывают ампулу ГСО формальдегида и ее содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают 5 см³ образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³. Доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация формальдегида в полученном растворе составляет 0,050 мг/см³.

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/см³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ при помощи пипетки с одной меткой вместимостью 10 см³ приливают 10,0 см³ раствора формальдегида с концентрацией 0,050 мг/см³. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация формальдегида в градуировочном растворе составляет 0,0050 мг/дм³.

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 см³ вносят по 20 см³ дистиллированной воды (см.10.1.1), добавляют градуированными пипетками вместимостью 1 и 2 см³ 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0 см³ градуировочного раствора с массовой концентрацией формальдегида 0,0050 мг/см³ 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 см³ 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:

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

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 см³ дистиллированной воды (см. 10.1.1), добавляют 4,0 см³ градуировочного раствора с массовой концентрацией формальдегида 0,0050 мг/см³ и

1,0 см³ 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

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

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

q_0 - количество формальдегида в 25 см³ 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 см³ отбирают 200 см³ пробы воды, помещают ее в круглодонную колбу, соединяют элементы установки, включают нагревание и отгоняют в мерный цилиндр 100 см³ дистиллята. К неконсервированной пробе перед отгонкой добавляют 1 см³ серной кислоты (1:1).

Отгон в цилиндре тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Отбирают 25 см³ отгона и помещают в стакан или коническую колбу вместимостью 100 см³, добавляют 3 см³ ацетатно-аммонийного буферного раствора и 1,0 см³ 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 см³ 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 см³), разбавленной до объема 25 см³ дистиллированной водой, очищенной согласно 10.1.1 так, чтобы после разбавления содержание формальдегида в 25 см³ 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 см³ 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_0 , соответствующее полученному значению оптической плотности пробы с учетом холостого опыта.

Массовую концентрацию формальдегида в анализируемой пробе воды X , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{100 \cdot q_0 \cdot b \cdot 1000}{V_0 \cdot V_p}, \quad (3)$$

где q_0 - содержание формальдегида в аликвоте отгона, найденное по градуировочной зависимости, мг;

b - коэффициент, учитывающий степень отгонки формальдегида;

V_0 - объем аликвоты отгона, см³;

V_p - объем пробы воды, взятый для отгонки, см³.

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

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

где $\pm \Delta$ - границы характеристик погрешности результатов измерения для данной массовой концентрации формальдегида, мг/дм³ (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:

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

где $\pm \Delta_n$ – границы характеристик погрешности результатов измерения, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мг/дм³.

Примечание - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_n = 0,84 \cdot \Delta$ 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 K_k с нормативом контроля K .

13.2.2 Результат контрольной процедуры K_k , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$K_k = |X' - X - C|, \quad (6)$$

где X' – результат контрольного измерения массовой концентрации формальдегида в пробе с известной добавкой, мг/дм³;

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

C – величина добавки, мг/дм³.

13.2.3 Норматив контроля погрешности K , мг/дм³, рассчитывают по формуле

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

где $\Delta_{\text{лх}'}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации формальдегида в пробе с добавкой, мг/дм³;

$\Delta_{\text{лх}}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации формальдегида в рабочей пробе, мг/дм³.

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

13.2.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_{\text{к}}| \leq K, \quad (8)$$

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

$$R = 2,77\sigma_R. \quad (9)$$

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 серноватистоокислый 5-водный (тиосульфат натрия пентагидрат) по ГОСТ 27068-86, ч.д.а.

А.3.15 Калий двуххромовоокислый (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/дм³ 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 см³, 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/дм³ КВЭ

Растворяют 12,4 г тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) в 500 см³ дистиллированной воды, которую предварительно кипятят в течение 1,5 ч и охлаждают до комнатной температуры. Для консервации добавляют 2 см³ 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/дм³ КВЭ

Растворяют 25 г йодида калия в 25-30 см³ дистиллированной воды, добавляют 6,5 г кристаллического йода; после его растворения приливают еще 470 см³ 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 см³ дистиллированной воды добавляют 340 см³ концентрированной соляной кислоты и перемешивают.

А.5.5 Раствор крахмала, 0,5 %-ный

В 20 см³ 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/дм³

В 100 см³ 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 см³ наливают 70-80 см³ дистиллированной воды, добавляют пипеткой 10 см³ раствора дихромата калия с концентрацией 0,100 моль/дм³ КВЭ, всыпают 1 г сухого йодида калия и добавляют 10 см³ 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 см³ раствора крахмала и продолжают титрование по каплям до обесцвечивания раствора. Определение повторяют и при отсутствии расхождения в объёмах титранта более 0,05 см³ за результат определения берут среднее арифметическое. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более, чем на 0,05 см³. Молярную концентрацию раствора тиосульфата натрия C_m , моль/дм³ КВЭ, находят по формуле

$$C_m = \frac{C_d \cdot V_d}{V_m}, \quad (\text{А.1})$$

где C_o - молярная концентрация раствора дихромата калия,
моль/дм³ КВЭ;

V_o - объём раствора дихромата калия, см³;

V_m - объём раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование,
см³.

А.5.8 Установление точной концентрации раствора йода

В коническую колбу вместимостью 250 см³ наливают 60-70 см³ дистиллированной воды, добавляют пипеткой 20 см³ раствора йода, 10 см³ раствора соляной кислоты и титруют тиосульфатом натрия до бледно-жёлтой окраски. Затем добавляют 1 см³ 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 см³ за результат принимают среднюю величину. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более, чем на 0,05 см³. Молярную концентрацию раствора йода C_u , моль/дм³ КВЭ, находят по формуле

$$C_u = \frac{C_m \cdot V_m}{V_u}, \quad (\text{A.2})$$

где C_m - концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм³ КВЭ;

V_m - объём раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование,
см³;

V_u - объём раствора йода, см³.

А.6 Расчет погрешности приготовления вспомогательных растворов

А.6.1 Расчет погрешности Δ_o , моль/дм³, приготовления раствора дихромата калия с молярной концентрацией 0,100 моль/дм³ КВЭ проводят по формуле

$$\Delta_o = C_o \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2}, \quad (\text{A.3})$$

где C_d – приписанное раствору значение молярной концентрации дихромата калия, моль/дм³ 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 – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

V_1 – вместимость мерной колбы, см³;

Погрешность приготовления раствора дихромата калия с молярной концентрацией 0,100 моль/дм³ КВЭ равна:

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

А.6.2 Расчет погрешности Δ_m , моль/дм³, приготовления раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ КВЭ проводят по формуле

$$\Delta_m = C_m \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_d}{C_d}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_2}}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_3}}{V_3}\right)^2}, \quad (\text{А.4})$$

где C_m – приписанное раствору значение молярной концентрации тиосульфата натрия, моль/дм³ КВЭ;

Δ_d – предел возможных значений погрешности приготовления раствора дихромата калия с молярной концентрацией 0,100 моль/дм³ КВЭ;

C_d – приписанное раствору значение молярной концентрации дихромата калия, моль/дм³ КВЭ;

Δ_{V_2} – предельное значение возможного отклонения объема V_2 от номинального значения, см³.

- V_2 - объем раствора дихромата калия, отобранный пипеткой, см^3 ;
 Δ_{V_2} - предельное значение возможного отклонения объема V_2 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/дм³ КВЭ равна:

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

А.6.3 Расчет погрешности Δ_u , моль/дм³, приготовления раствора йода с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ КВЭ проводят по формуле

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

- где C_u - приписанное раствору значение молярной концентрации йода, моль/дм³ КВЭ;
 Δ_m - предел возможных значений погрешности приготовления раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ КВЭ;
 C_m - приписанное раствору значение молярной концентрации тиосульфата натрия, моль/дм³ 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/дм³ КВЭ равна:

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

А.7 Процедура приготовления аттестованных растворов

А.7.1 Приготовление аттестованного раствора АР1-ФОРМ

В мерную колбу вместимостью 100 см³ последовательно приливают пипеткой 2,5 см³ раствора гидроксида калия или натрия, 2,5 см³ дистиллированной воды и 1,0 см³ 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/см³.

Для определения точной концентрации формальдегида 5,0 см³ полученного раствора отбирают пипеткой с одной отметкой в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 250 см³, прибавляют 20 см³ раствора йода и 10 см³ раствора гидроксида калия или натрия. Колбу закрывают пробкой и оставляют стоять 15 мин в темном месте. Затем прибавляют 5 см³ 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 см³ раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора. Определение повторяют ещё 1-2 раза и при отсутствии расхождения в объемах раствора тиосульфата натрия более 0,1 см³ за результат принимают среднюю величину.

Аттестованное значение массовой концентрации формальдегида C_{ϕ} , мг/см³, в растворе АР1- ФОРМ рассчитывают по формуле

$$C_{\phi} = \frac{(C_{\text{н}} \cdot V_{\text{н}} - C_{\text{и}} \cdot V_{\text{и}}) \cdot 15,01}{V_{\phi}}, \quad (\text{А.6})$$

где $C_{\text{н}}$ - молярная концентрация раствора йода, моль/дм³ КВЭ;
 $V_{\text{н}}$ - объем добавленного раствора йода, см³;
 $C_{\text{м}}$ - молярная концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм³ КВЭ;
 $V_{\text{м}}$ - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование избытка раствора йода, см³;
 $V_{\text{ф}}$ - объем раствора формальдегида, см³.

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 $V_{\text{ф1}}$, см³, который необходимо взять для получения 100 см³ аттестованного раствора АР2-ФОРМ с массовой концентрацией формальдегида 0,100 мг/см³, рассчитывают по формуле

$$V_{\text{ф1}} = \frac{0,100 \cdot 100}{C_{\text{ф}}} = \frac{10}{C_{\text{ф}}}, \quad (\text{А.7})$$

где $C_{\text{ф}}$ - аттестованное значение массовой концентрации формальдегида в растворе АР1-ФОРМ, мг/см³.

Рассчитанный объем аттестованного раствора АР1-ФОРМ помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию формальдегида 0,100 мг/см³.

А.7.3 Приготовление аттестованного раствора АР3-ФОРМ

В мерную колбу вместимостью 100 см³ переносят 5,0 см³ аттестованного раствора АР2-ФОРМ, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию формальдегида 0,0050 мг/см³.

А.8 Расчет погрешности приготовления аттестованных растворов

А.8.1 Расчет погрешности Δ_1 , мг/см³, приготовления раствора АР1-ФОРМ, проводят по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_m}{C_m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_x}{C_x}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_6}}{V_6}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_7}}{V_7}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_8}}{V_8}\right)^2}, \quad (\text{А.8})$$

где C_1 - приписанное раствору АР1-ФОРМ значение массовой концентрации формальдегида, мг/см³;

Δ_{V_6} - предельное значение возможного отклонения объема V_6 от номинального значения, см³;

V_6 - объем раствора АР1-ФОРМ, отобраный пипеткой, см³;

Δ_{V_7} - предельное значение возможного отклонения объема V_7 от номинального значения, см³;

V_7 - объем раствора йода, отобраный пипеткой, см³;

Δ_{V_8} - предельное значение возможного отклонения объема V_8 от номинального значения, см³;

V_8 - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование избытка йода, см³.

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР1-ФОРМ равна:

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

А.8.2 Расчет погрешности Δ_2 , мг/см³, приготовления раствора АР2-ФОРМ, проводят по формуле

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

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:

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

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

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

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:

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

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.

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@aanet.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 повторности) σ , мг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности при вероятности $P=0,95$) $\pm\Delta_{\text{с}}$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности при вероятности $P=0,95$) $\pm\Delta$, мг/дм ³
От 0,025 до 0,250 включ.	$0,001+0,03 \cdot X$	$0,001+0,05 \cdot X$	$0,001+0,05 \cdot X$	$0,003+0,11 \cdot X$

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.	$0,003+0,14 \cdot X$

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