

**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**УТВЕРЖДАЮ**  
Директор ФГУ «Центр экологического контроля и анализа»

  
«26» *ноября* 2002 г.

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД**

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ  
ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ, ПИТЬЕВЫХ И  
СТОЧНЫХ ВОД ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ НА  
АНАЛИЗАТОРЕ ЖИДКОСТИ «ФЛЮОРАТ-02»**

**ПНД Ф 14.1:2:4.187-02**  
(взамен 14.1:2:4.120-97)

**Методика допущена для целей государственного экологического  
контроля**

**МОСКВА**  
**2002 г.**  
(издание 2010 года)

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» Министерства природных ресурсов России.

Зам. директора ФГУ «ЦЭКА» –  
главный метролог



К.И. Машкович

Разработчик:

ООО «Люмэкс-маркетинг»

Адрес: 192029 Санкт-Петербург, пр. Обуховской обороны, д.70, корп.2

Почтовый адрес: 190000 Санкт-Петербург, ВОХ 1234

Телефоны: (812) 718-53-90, (812)718-53-91

Факс: (812)718-68-65

E-mail: [lumex@lumex.ru](mailto:lumex@lumex.ru)

Web-сайт: [www.lumex.ru](http://www.lumex.ru)

## 1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации формальдегида в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02».

Диапазон измеряемых значений массовой концентрации 0,02 - 0,5 мг/дм<sup>3</sup> без разбавления пробы. Если массовая концентрация формальдегида в пробе превышает 0,5 мг/дм<sup>3</sup>, то допускается разбавление проб до указанных выше значений массовой концентрации дистиллированной водой, но не более чем в 100 раз.

Допускается присутствие до 5 мг/дм<sup>3</sup> железа, до 10 мг/дм<sup>3</sup> фосфата, меди, до 2 мг/дм<sup>3</sup> сульфида, фенолов, до 100 мг/дм<sup>3</sup> мочевины, щелочных, щелочноземельных элементов, магния, аммония, нефтепродуктов, алюминия, цинка, свинца, кадмия, сульфата, хлорида. Допустимо также присутствие 150-кратных количеств ацетальдегида, других алифатических альдегидов. При превышении указанных величин необходимо использовать другой метод анализа.

## 2 ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Значения показателя точности измерений - относительной расширенной неопределенности измерений по настоящей методике при коэффициенте охвата 2 - приведены в табл.1.

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке качества проведения испытаний в лаборатории;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

Таблица 1 - Значения показателей точности измерений

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Расширенная относительная неопределенность, $U_{отн}(X)$ , при коэффициенте охвата $k = 2$ для единичного результата измерения, %	Расширенная относительная неопределенность, $U_{отн}(\bar{X})$ , при коэффициенте охвата $k = 2$ для среднего арифметического результата двух параллельных определений, %
<b>Питьевые воды</b>		
от 0,02 до 0,5 вкл.	25	22
<b>Природные и сточные воды</b>		
от 0,02 до 0,5 вкл.	34	30
<b>Примечания</b>		
1. Значения $U_{отн}(X)$ и $U_{отн}(\bar{X})$ соответствуют характеристикам погрешности измерений (доверительным границам относительной погрешности измерений для доверительной вероятности $P = 0,95$ и соответствующего числа параллельных определений)		
2. В приложении к свидетельству о метрологической аттестации для $U_{отн}(X)$ и $U_{отн}(\bar{X})$ использованы обозначения $U_1$ и $U_2$ соответственно		

### 3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений массовой концентрации формальдегида применяют следующие средства измерения, реактивы, вспомогательные устройства, материалы и растворы:

#### 3.1 Средства измерений

Анализатор жидкости «Флюорат-02»

ТУ 4321-001-20506233-94  
ТУ 4215-001-45549798-2008

Весы лабораторные специального класса точности с ценой деления 0,1 мг и наибольшим пределом взвешивания 210 г

ГОСТ Р 53228 - 2008

Пипетки с одной отметкой 2-2-5, 2-2-10

ГОСТ 29169 - 91

Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5 см<sup>3</sup>

ГОСТ 29227 - 91

Колбы мерные 2-100-2, 2-500-2, 2-50-2

ГОСТ 1770 – 74

Государственный стандартный образец состава раствора формальдегида (массовая концентрация 1 мг/см<sup>3</sup>, относительная погрешность  $\pm 1\%$  для вероятности  $P = 0,95$ )

ГСО 7347 – 96

Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки. Допускается использование средств измерения и стандартных образцов, имеющих аналогичные или лучшие метрологические характеристики.

### 3.2 Реактивы

Вода дистиллированная

ГОСТ 6709-72

Аммоний уксуснокислый, х.ч.

ГОСТ 3117-78

1,3-Циклогександион импортный, например производства фирмы «Флука», Швейцария, кат.номер 29059

Кислота соляная, х.ч.

ГОСТ 3118-77

Кислота серная, х.ч.

ГОСТ 4204-77

Допускается использование реактивов аналогичной или более высокой квалификации, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

### 3.3 Вспомогательные устройства

Баня водяная любого типа или терморреактор «Термион»

ТУ 4215-340-20506233-2005

Холодильник бытовой любой марки	ГОСТ 16317-87
Виалы стеклянные термостойкие с за- винчивающейся крышкой (наружный диаметр 15 мм, вместимость 10 см <sup>3</sup> ), на- пример производства фирмы «Nash»	
или пробирки стеклянные с пришлифо- ванными пробками вместимостью 5 или 10 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336-82
Колбы конические вместимостью 250 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336-82
Воронки лабораторные	ГОСТ 25336-82
Фильтры обеззоленные «синяя лента»	ТУ 6-09-1678-86
Электроплитка бытовая	ГОСТ 14919-83
Аппарат для перегонки пробы, стеклянный (Приложение Б, Рис.Б.1)	
Бутыли из темного стекла с винтовыми пробками вместимостью от 100 до 500 см <sup>3</sup> для отбора и хранения проб	

Правила подготовки стеклянной посуды приведены в Прило-  
жении В.

#### **4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ**

Метод измерения основан на проведении реакции образова-  
ния люминесцирующего соединения при взаимодействии формаль-  
дегида с 1,3-циклогександионом в присутствии ионов аммония. Для  
отделения формальдегида от мешающих компонентов пробы его  
отгоняют.

#### **5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ**

При выполнении измерений массовой концентрации формаль-  
дегида необходимо соблюдать требования техники безопасности  
при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76, требо-  
вания электробезопасности при работе с электроустановками по  
ГОСТ 12.1.019-79, а также требования, изложенные в технической  
документации на анализатор «Флюорат-02».

Помещение должно соответствовать требованиям пожаробе-  
зопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения  
по ГОСТ 12.4.009-83. Содержание вредных веществ в воздухе не

должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005-88. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

## **6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА**

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалиста, имеющего высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод в процессе тренировки и показавшего удовлетворительные результаты при выполнении процедур контроля качества результатов измерений.

## **7 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ**

Условия окружающей среды, при которых обеспечивается требуемая точность измерений, следующие:

- температура воздуха  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ ;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт.ст.);
- влажность воздуха не более 80% при температуре  $25^\circ\text{C}$ ;
- напряжение в сети  $(220 \pm 22)$  В;
- частота переменного тока  $(50 \pm 1)$  Гц.

## **8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ**

### **8.1 Отбор и подготовка проб**

Общие требования к отбору проб по ГОСТ Р 51592-2000, отбор проб питьевых вод производится по ГОСТ Р 51593-2000, поверхностных вод - по ГОСТ 17.1.5.05-85, сточных вод – согласно ПНДФ 12.15.1-08.

Отбор проб производится в бутылки из темного стекла, предварительно ополоснутые отбираемой водой.

Объем отбираемой пробы составляет не менее  $100\text{ см}^3$ . Анализ пробы необходимо выполнить в течение 24 час с момента отбора пробы. Пробы, содержащие осадок или взвесь, необходимо про-

фильтровать через фильтр «синяя лента», отбрасывая первые 25 см<sup>3</sup> фильтрата.

Проба воды не должна подвергаться прямому воздействию солнечного света. Для доставки в лабораторию сосуды с пробамы упаковывают в специальную тару, которая обеспечивает их сохранность и предохраняет от резких перепадов температуры.

## **8.2 Подготовка анализатора к работе**

Подготовку анализатора к работе производят в соответствии с Руководством по эксплуатации. В канал возбуждения помещают светофильтр № 13, в канал регистрации - № 9.

## **8.3 Приготовление вспомогательных растворов**

### **8.3.1 Подготовка дистиллированной воды**

Дистиллированную воду для приготовления растворов 1,3-циклогександиона (п.8.3.2) и формальдегида (п.8.3.3 - 8.3.5), а также для приготовления фонового раствора (п.8.4) и для отгонки проб воды (п.9) необходимо прокипятить, охладить и хранить в закрытой стеклянной таре не более суток.

### **8.3.2 Раствор 1,3-циклогександиона в аммиачно-ацетатном буферном растворе**

10 г уксуснокислого аммония растворяют в 50 - 60 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, приливают 2,4 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты и вносят 10 мг 1,3-циклогександиона. После полного растворения разбавляют дистиллированной водой по п.8.3.1 до метки в мерной колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Для получения воспроизводимых результатов раствор рекомендуется выдержать перед использованием в течение 12 час. Срок хранения раствора в холодильнике - 2 месяца.

### **Примечания**

- 1. Недопустимо совместное хранение растворов формальдегида и раствора 1,3-циклогександиона!*
- 2. Нельзя изменять порядок смешивания реактивов при приготовлении раствора 1,3-циклогександиона в аммиачно-ацетатном буферном растворе!*

### *8.3.3 Раствор формальдегида массовой концентрации 100 мг/дм<sup>3</sup>*

5 см<sup>3</sup> ГСО состава раствора формальдегида помещают в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> и разбавляют до метки дистиллированной водой по п.8.3.1. Раствор устойчив в течение 1 месяца.

### *8.3.4 Раствор формальдегида массовой концентрации 10 мг/дм<sup>3</sup>*

5 см<sup>3</sup> раствора формальдегида массовой концентрации 100 мг/дм<sup>3</sup> по п.8.3.3 помещают в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> и разбавляют до метки дистиллированной водой по п.8.3.1. Раствор устойчив в течение 1 месяца.

### *8.3.5 Раствор формальдегида для градуировки анализатора массовой концентрации 0,5 мг/дм<sup>3</sup>*

Отбирают 5 см<sup>3</sup> раствора формальдегида по п.8.3.4 массовой концентрации 10 мг/дм<sup>3</sup> и разбавляют в мерной колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup> дистиллированной водой по п.8.3.1 до метки. Раствор готовят непосредственно перед употреблением!

## **8.4 Приготовление растворов для градуировки**

Растворы для градуировки готовят в сосудах с завинчивающейся крышкой (виалах). В два сосуда с завинчивающейся крышкой вносят по 2 см<sup>3</sup> раствора реагента по п.8.3.2. Затем в первый сосуд помещают 3,0 см<sup>3</sup> дистиллированной воды по п.8.3.1, а во второй 3,0 см<sup>3</sup> раствора формальдегида массовой концентрации 0,5 мг/дм<sup>3</sup> (растворы № 1 и № 2 соответственно). Завинчивают крышки сосудов, помещают их на водяную баню и нагревают 10 мин при 100°С.

Растворы охлаждают, поместив в стакан с холодной водой, и приступают к градуировке анализатора по п.8.5. Запрещается оставлять на длительное время приготовленные растворы на свету.

### *Примечания*

- 1. Рекомендуется использование терморектора для виал.*
- 2. При отсутствии виал допускается использовать пробирки с плотно притертыми пробками. При этом необходимо иметь в виду следующее:*

а). Пробирку с градуировочным раствором, содержащим формальдегид, а также рабочие растворы проб с высоким содержанием формальдегида устанавливают в водяной бане как можно дальше от пробирок с растворами низких концентраций и фоновым раствором;

б). Все пробирки и пробки необходимо **ОБЯЗАТЕЛЬНО** высушить перед приготовлением каждой новой серии градуировочных растворов и проб;

в). Нижняя граница определяемых значений массовой концентрации, указанная в методике, достигается только при тщательном соблюдении указанных требований.

3. Допускается использование иного температурного режима проведения реакции (например, нагревание при 60°C в течение 45 мин) при условии положительных результатов контроля точности измерений.

### **8.5 Градуировка анализатора и проверка приемлемости градуировочной характеристики**

Градуировку осуществляют при анализе каждой партии проб путем измерения сигналов флуоресценции растворов № 1 и № 2, приготовленных по п.8.4.

Входят в меню «Градуировка», устанавливают  $C0=0$  и  $C1=0,500$ . Значение параметра «J0» устанавливают по раствору № 1, а «J1» - по раствору № 2. При этом значения параметров «C2» - «C6» и «J2» - «J6» должны быть равны нулю.

Проверку приемлемости градуировочной характеристики проводят после каждой градуировки анализатора. Она состоит в измерении массовой концентрации формальдегида в одной или нескольких смесях (табл.2, смеси №№ 1-5). Приготовление образца проводится по п.8.4 одновременно с приготовлением градуировочных растворов и растворов проб. Растворы готовят непосредственно перед использованием.

Измеряют массовую концентрацию формальдегида в образце для контроля в режиме «Измерение», используя построенную градуировочную характеристику. Градуировка анализатора признается удовлетворительной, если отклонение полученных значений массовой концентрации формальдегида в соответствующей смеси от действительных значений не превышает 15 % во всем диапазоне значений массовой концентрации формальдегида.

*Примечание - Порядок градуировки и проведения измерений с использованием анализаторов модификаций «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3» приведен в Приложении Г.*

Таблица 2 - Смеси для проверки приемлемости градуировочной характеристики

№ смеси	Компоненты	Объем, см <sup>3</sup>	Массовая концентрация, мг/дм <sup>3</sup>
1	Раствор по п.8.3.4	5	0,5
	Вода дистиллированная	до 100	
2	Раствор по п.8.3.4	2,5	0,25
	Вода дистиллированная	до 100	
3	Смесь № 1	20	0,1
	Вода дистиллированная	до 100	
4	Смесь № 1	10	0,05
	Вода дистиллированная	до 100	
5	Смесь № 1	5	0,025
	Вода дистиллированная	до 100	

## 9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Одновременно анализируют не менее двух параллельных проб. При выполнении рутинных анализов допускается анализировать только одну параллельную пробу.

В колбу перегонного устройства (Приложение Б, Рис.Б.1) помещают 25 см<sup>3</sup> пробы, добавляют 2 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты и отгоняют от 10 до 12 см<sup>3</sup> дистиллята. Затем в колбу перегонного устройства добавляют дистиллированную воду по п.8.3.1 (объем 10 - 12 см<sup>3</sup>) и продолжают отгонку до получения 20 - 22 см<sup>3</sup> дистиллята. Дистиллят доводят до метки в мерной колбе вместимостью 25 см<sup>3</sup> дистиллированной водой по п.8.3.1.

В сосуды с завинчивающейся крышкой (виалы) отбирают по 3 см<sup>3</sup> полученных растворов и добавляют по 2 см<sup>3</sup> раствора реагента по п.8.3.2. Виалы помещают на водяную баню и нагревают 10 мин при 100°С одновременно с растворами для градуировки анализатора. Растворы охлаждают и измеряют массовую концентрацию формальдегида в пробе в режиме «Измерение». Запрещается оставлять на длительное время приготовленные растворы на свету.

#### *Примечания*

1. Допускается изменять объем отбираемой для отгонки пробы, а также исключать стадию отгонки формальдегида, если для данного типа рабочих проб получены положительные результаты контроля качества измерений (п.13) с применением измененной процедуры. Если пробу не перегоняют, то отбирают 3 см<sup>3</sup> исходной пробы в пробирку с притертой пробкой и проводят все операции, предусмотренные настоящим пунктом.

2. Рекомендуется использование терморактора для виал.

3. При отсутствии виал допускается использовать пробирки с плотно притертыми пробками.

### **10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ**

За результат измерения массовой концентрации формальдегида в пробе принимают результат единичного измерения, выполненного по п.9, или среднее арифметическое значение результатов  $n = 2$  параллельных определений, для которых выполняется условие:

$$X_{max} - X_{min} \leq 0,01 \cdot \bar{X} \cdot r, \quad (1)$$

где  $X_{max}$  - больший результат параллельного определения, мг/дм<sup>3</sup>;

$X_{min}$  - меньший результат параллельного определения, мг/дм<sup>3</sup>;

$\bar{X}$  - среднее арифметическое результатов параллельных определений, мг/дм<sup>3</sup>;

$r$  - значение предела повторяемости (табл.3), %.

При невыполнении условия (1) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

Таблица 3 - Значения пределов повторяемости для доверительной вероятности  $P=0,95$ 

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), $r$ , %
Питьевые воды	
от 0,02 до 0,5 вкл.	22
Природные и сточные воды	
от 0,02 до 0,5 вкл.	31

### 11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

$$1. \bar{X} \pm U(\bar{X}), \text{ мг/дм}^3,$$

где  $\bar{X}$  - среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, мг/дм<sup>3</sup>;

$U(\bar{X})$  - значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата 2 для среднего арифметического двух параллельных определений), мг/дм<sup>3</sup>.

$$U(\bar{X}) = 0,01 \cdot U_{\text{отн}}(\bar{X}) \cdot \bar{X} \quad (2)$$

Значения  $U_{\text{отн}}(\bar{X})$  приведены в таблице 1.

$$2. X \pm U(X), \text{ мг/дм}^3,$$

где  $X$  - единичный результат измерений, мг/дм<sup>3</sup>;

$U(X)$  - значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата 2 для единичного результата измерений), мг/дм<sup>3</sup>.

$$U(X) = 0,01 \cdot U_{\text{отн}}(X) \cdot X. \quad (3)$$

Значения  $U_{\text{отн}}(X)$  приведены в таблице 1.

Допускается результат измерения в документах, выдаваемых

лабораторией, представлять в виде:  $X \pm U_L$ , мг/дм<sup>3</sup>

$X$  - результат измерений, полученный в точном соответствии с прописью методики [единичный результат или среднее (среднее арифметическое или медиана) результатов параллельных определений], мг/дм<sup>3</sup>;

$U_L$  - значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность с коэффициентом охвата 2), установленное при реализации методики в лаборатории для единичного результата или среднего арифметического параллельных определений, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений, мг/дм<sup>3</sup>.

*П р и м е ч а н и е* - При представлении результата измерений в документах, выдаваемых лабораторией, указывают число результатов параллельных определений, использованных для расчета результата измерений, а также способ определения результата измерений (среднее арифметическое значение или медиана).

## 12 ПРОВЕРКА СОВМЕСТИМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

Расхождение между результатами единичных измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости:

$$|X_{1, \text{лаб}} - X_{2, \text{лаб}}| \leq 0,01 \cdot X_{\text{ср}} \cdot R \quad (4)$$

где  $X_{1, \text{лаб}}$  - результат измерений, полученный в первой лаборатории, мг/дм<sup>3</sup>;

$X_{2, \text{лаб}}$  - результат измерений, полученный во второй лаборатории, мг/дм<sup>3</sup>;

$X_{\text{ср}}$  - среднее арифметическое результатов измерений в обеих лабораториях, мг/дм<sup>3</sup>;

$R$  - значение предела воспроизводимости (табл.4), %.

Если в каждой из двух лабораторий получено по два результата параллельных определений, то расхождение между средними арифметическими значениями, полученными в лабораториях, не должно превышать критической разности  $CD_{0,95}$  (табл.4):

$$|\bar{X}_{1, \text{лаб}} - \bar{X}_{2, \text{лаб}}| \leq 0,01 \cdot \bar{X}_{\text{ср}} \cdot CD_{0,95} \quad (5)$$

где  $\bar{X}_{1, \text{лаб}}$  - результат измерений, полученный в первой лаборатории, мг/дм<sup>3</sup>;

$\bar{X}_{2, \text{лаб}}$  - результат измерений, полученный во второй лаборатории, мг/дм<sup>3</sup>;

$\bar{X}_{\text{ср}}$  - среднее арифметическое результатов измерений в обеих лабораториях, мг/дм<sup>3</sup>.

Таблица 4 - Значения пределов воспроизводимости и критической разности для доверительной вероятности  $P = 0,95$

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя единичными результатами, полученными в разных лабораториях), $R$ , %	Критическая разность (относительное значение допускаемого расхождения между двумя средними арифметическими результатами измерений, полученными в разных лабораториях), $CD_{0,95}$ , %
<b>Питьевые воды</b>		
от 0,02 до 0,5 вкл.	35	31
<b>Природные и сточные воды</b>		
от 0,02 до 0,5 вкл.	48	43
<i>Примечание - В Рекомендациях РМГ 76-2004 критическая разность называется пределом воспроизводимости для двух результатов анализа, и для нее используется обозначение <math>R</math></i>		

При выполнении условий (4) и (5) приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

*Примечание - При проведении межлабораторных сравнений необходимо строго соблюдать условия хранения и транспортирования проб, а также сроки их хранения (п.8.1). Несоблюдение этого правила может быть причиной отрицательных результатов сличений.*

### 13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений при реализации ме-

тодики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений;
- контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения повторяемости, среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности и показателей правильности.

Оперативный контроль процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры  $K_k$  с нормативом контроля  $K_d$ . Образцами для контроля являются рабочие пробы природных, сточных и питьевых вод. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле:

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

где  $X$  - результат контрольного измерения массовой концентрации формальдегида в рабочей пробе (п.10), мг/дм<sup>3</sup>;

$X'$  - результат контрольного измерения массовой концентрации формальдегида в пробе с известной добавкой (п.10), мг/дм<sup>3</sup>;

$C_d$  - величина добавки формальдегида, мг/дм<sup>3</sup>.

Величина добавки должна составлять от 50 до 150 % от содержания формальдегида в исходной пробе. Объем добавки не должен превышать 5 % объема пробы. Если содержание формальдегида в исходной пробе меньше нижней границы диапазона измерений, то величина добавки должна в 2 – 3 раза превышать нижнюю границу диапазона измерений.

Величину добавки ( $C_d$ , мг/дм<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

$$C_d = \frac{C_o \cdot V_o}{V}, \quad (7)$$

где  $C_o$  - массовая концентрация формальдегида в стандартном образце (аттестованной смеси), использованном для внесения добавки, мг/дм<sup>3</sup>;

$V_o$  - объем стандартного образца (аттестованной смеси), внесенного

в качестве добавки, см<sup>3</sup>;

$V$  - объем пробы, см<sup>3</sup>.

Норматив контроля  $K_d$  рассчитывают по формуле

$$K_d = \sqrt{U_{л,Х}^2 + U_{л,Х'}^2} \quad (8)$$

где  $U_{л,Х}$  и  $U_{л,Х'}$  - показатели точности результатов измерений (расширенная неопределенность с коэффициентом охвата 2), установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации формальдегида в рабочей пробе и в пробе с добавкой соответственно, мг/дм<sup>3</sup>.

Если в лаборатории установлены значения расширенной относительной неопределенности ( $\tilde{U}_{л,Х}$  и  $\tilde{U}_{л,Х'}$ ), то значения  $U_{л,Х}$  и  $U_{л,Х'}$  вычисляют по формулам:

$$U_{л,Х} = 0,01 \cdot \tilde{U}_{л,Х} \cdot X; \quad U_{л,Х'} = 0,01 \cdot \tilde{U}_{л,Х'} \cdot X' \quad (9)$$

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_k \leq K_d, \quad (10)$$

Если неравенство (10) не выполняется, то процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении этого условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

*Примечание - Допустимо показатели точности измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражений:  $U_x = 0,84 \cdot U(X)$  или  $U_x = 0,84 \cdot U(\bar{X})$  в зависимости от числа выполняемых параллельных определений (значения  $U(X)$  и  $U(\bar{X})$  вычисляют по формулам (2) и (3) соответственно), с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.*

**ПРИЛОЖЕНИЕ А**  
(информационное)  
**БЮДЖЕТ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ**

Бюджет неопределенности измерений приведен в таблицах А.1 и А.2.

Таблица А.1 - Бюджет неопределенности измерений (питьевые воды)

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %
Опорное значение величины добавки $u_1$ , %	В	1,5
Установление величины смещения методом добавок $u_2$ , %	А	4,8
Стандартное отклонение результатов измерений в условиях повторяемости* $u_p$ , %	А	8,0
Стандартное отклонение результатов измерений в условиях промежуточной прецизионности** $u_{(p,б)}$ , %	А	11,5
Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u_c$ , %		12,5
Расширенная относительная неопределенность $U_{отн}(X)$ (коэффициент охвата $k = 2$ ) результата единичного измерения, %		25
Расширенная относительная неопределенность $U_{отн}(\bar{X})$ (коэффициент охвата $k = 2$ ) среднего арифметического результатов двух параллельных определений, %		22
<b>П р и м е ч а н и я</b>		
1. (*) Учено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности		
2. (**) Факторы «оператор» и «оборудование»		

Таблица А.2 - Бюджет неопределенности измерений (природные и сточные воды)

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %
Опорное значение величины добавки $u_1$ , %	B	1,5
Установление величины смещения методом добавок $u_2$ , %	A	7,5
Стандартное отклонение результатов измерений в условиях повторяемости* $u_r$ , %	A	11,0
Стандартное отклонение результатов измерений в условиях промежуточной прецизионности** $u_{(0,5)}$ , %	A	15,0
Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u_c$ , %		17
Расширенная относительная неопределенность $U_{отн}(X)$ (коэффициент охвата $k=2$ ) результата единичного измерения, %		34
Расширенная относительная неопределенность $U_{отн}(\bar{X})$ (коэффициент охвата $k=2$ ) среднего арифметического результатов двух параллельных определений, %		30
<b>П р и м е ч а н и я</b>		
1. (*) Учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности		
2. (**) Факторы «оператор» и «оборудование»		

**ПРИЛОЖЕНИЕ Б**  
(справочное)  
**СХЕМА УСТАНОВКИ ДЛЯ ОТГОНКИ ФОРМАЛЬДЕГИДА**

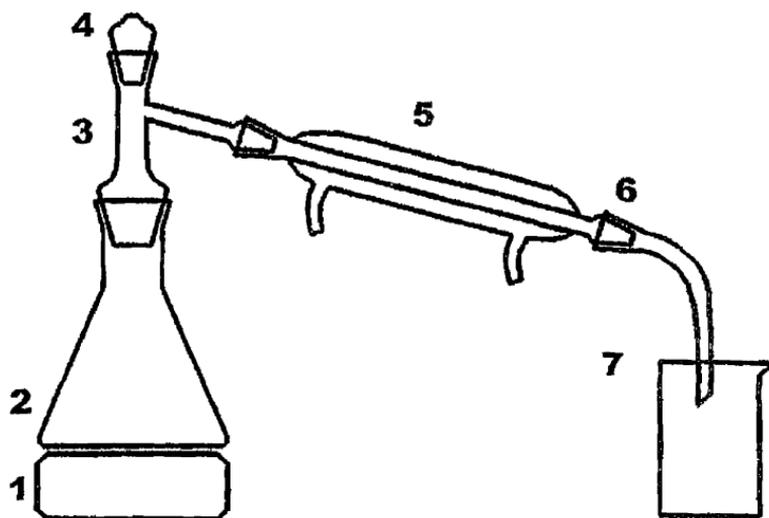


Рис.Б.1 - Схема установки для отгонки формальдегида

1- электроплитка, 2- плоскодонная колба, 3- насадка, 4- пробка, 5- холодильник,  
6- аллонж, 7- приемник

**ПРИЛОЖЕНИЕ В**  
**(рекомендуемое)**  
**ПОДГОТОВКА ХИМИЧЕСКОЙ ПОСУДЫ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ**  
**ИЗМЕРЕНИЙ**

При выполнении измерений массовой концентрации формальдегида необходимо тщательно соблюдать чистоту химической посуды, руководствуясь следующими правилами.

**В.1** Для мытья химической посуды разрешается использовать концентрированную серную кислоту или концентрированную азотную кислоту. **КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ** использовать для мытья соду, щелочи, все виды синтетических моющих средств, хромовую смесь, а также смазывать шлифы любыми смазками.

**В.2** Посуда предварительно отмывается водопроводной водой, затем в нее наливают приблизительно на 1/2 объема кислоту (п.В.1) и тщательно обмывают ею всю внутреннюю поверхность, а затем выливают в специальный сосуд. Пипетки при помощи груши заполняют кислотой выше метки. Затем посуду промывают дистиллированной водой не менее 5 раз.

**В.3** Для каждого раствора необходимо использовать свою пипетку. Раствор из колбы наливают в стаканчик и из него набирают в пипетку. **ЗАПРЕЩАЕТСЯ** погружать пипетку во весь объем раствора.

**В.4** Необходимо иметь отдельный набор посуды для определения формальдегида.

**ПРИЛОЖЕНИЕ Г**  
(рекомендуемое)  
**ПОРЯДОК ГРАДУИРОВКИ И ИЗМЕРЕНИЯ ПРОБ НА**  
**АНАЛИЗАТОРАХ МОДИФИКАЦИЙ «ФЛЮОРАТ-02-1» И**  
**«ФЛЮОРАТ-02-3»**

Градуировку анализатора по п.8.5 проводят следующим образом. Кювету с градуировочным раствором № 1 помещают в кюветное отделение и нажимают клавишу «Ф». Значение фонового сигнала, появляющееся на индикаторе анализатора, записывают в журнал.

Далее в память анализатора вводят значение «С» = 0,500 и помещают в кюветное отделение кювету с градуировочным раствором № 2, после чего нажимают клавишу «Г». Значение градуировочного множителя, появляющееся на индикаторе анализатора, также записывают в журнал.

После градуировки анализатора проводят контроль построения градуировочной характеристики по п.8.5 методики, помещая кювету с соответствующим образцом в кюветное отделение анализатора и нажимая клавишу «И». Измеренное значение высвечивается на табло. Аналогичным образом измеряют подготовленные растворы проб.



0015

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ**  
(Росстандарт)

Федеральное государственное унитарное предприятие  
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»  
(ФГУП «УНИИМ»)

Государственный научный метрологический институт

**СВИДЕТЕЛЬСТВО**  
об аттестации методики (метода) измерений

№ 223.1.0108/01.00258/2010

Методика измерений массовой концентрации формальдегида в пробах природных, питьевых  
наименование методики (метода), включая наименование измерительной техники, и, при необходимости,  
и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02»,  
объект измерений, дополнительные параметры и рекомендуемый способ измерения  
предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава  
объекта использования

питьевых, природных и сточных вод,  
разработанная ООО «Люмэкс-Маркетинг», 199155, г. Санкт-Петербург, Морская  
наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику (метод)  
набережная, дом 31, корпус 1, литер «А»,  
я содержащаяся в ПНДФ 14.1:2:4.187-02 «Методика измерений массовой концентрации  
наименование и наименование документа, содержащего методику (метод)

формальдегида в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим методом на  
анализаторе жидкости «Флюорат-02», 2010 год, на 24 листах  
год утверждения, число страниц

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с Федеральным законом от 26.06.2008  
№ 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.  
Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по  
разработке методики (метода) измерений и экспериментальных исследований.

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод)  
измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.  
метрологическим и (или) экспериментальным исследованиям  
нормативно-техническим документам (при наличии), и ГОСТ Р 8.563 и другие документы

Показателя точности измерений приведены в приложениях на 3 л.

Зам.директора по научной работе

Зав.лабораторией

Дата выдачи: 24.09.2010г.

Рекомендуемый срок пересмотра  
методики (метода) измерений:



МП:

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Кривотельская, 4  
Тел.: (343) 350-20-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: unim@unim.ru

## ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 223.1.0108/01.00258/2010 об аттестации  
регистрационный номерметодики измерений массовой концентрации формальдегида в пробах природных, питьевых и  
сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02»,  
на 3 листах1 Показатели точности измерений<sup>1</sup> приведены в таблице 1.1

Таблица 1.1 - Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Наименование компонента	Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Суммарная стандартная относительная неопределенность, и, %	Расширенная относительная неопределенность <sup>2</sup> , U <sub>1</sub> , при коэффициенте охвата k = 2 (для единичного результата измерения), %	Расширенная относительная неопределенность <sup>3</sup> , U <sub>2</sub> , при коэффициенте охвата k = 2 (для среднего арифметического результата двух параллельных определений), %
Формальдегид	Питьевые воды			
	от 0,02 до 0,5 включ.	12,5	25	22
	Природные и сточные воды			
	от 0,02 до 0,5 включ.	17,5	34	30

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации формальдегида

Таблица 2.1 - Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации формальдегида в питьевых водах

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %
Опорное значение величины добавки, и <sub>1</sub>	B	1,5
Установление величины смещения методом добавок, и <sub>2</sub>	A	4,8
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости <sup>4</sup> , и <sub>3</sub>	A	8,0
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, и <sub>4(пов)</sub>	A	11,5
Суммарная стандартная относительная неопределенность, и, %		12,5
Расширенная относительная неопределенность, U <sub>1</sub> , при k=2 (для единичного результата измерения), %		25
Расширенная относительная неопределенность, U <sub>2</sub> , при k=2 (для среднего арифметического результата двух параллельных определений), %		22

Эксперт в области аттестации  
методик (методов) измерений  
(сертификат № RUM 01.111.33.00233-2)  
Дата выдачи: 24.09.2010г.

*О.В. Кочергина* О.В. Кочергина

<sup>1</sup> В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п.3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений.

<sup>2</sup> Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.

<sup>3</sup> Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.

<sup>4</sup> Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности

**ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ**  
к свидетельству № 223.1.0109/01.00258/2010 об аттестации  
регистрационный номер

методики измерений массовой концентрации формальдегида в пробах природных, питьевых и  
сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02»,  
на 3 листах

**Т а б л и ц а 2.2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации формальдегида в  
природных и сточных водах**

Источники неопределенности	Степень типа	Стандартная относительная неопределенность, %
Опорное значение величины добавки, $u_1$	B	1,5
Установление величины смещения методом добавок, $u_2$	A	7,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, $u_3$	A	11,0
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, $u_{1(ков)}$	A	15
Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u_c$ , %		17
Расширенная относительная неопределенность, $U_{11}$ , при $k=2$ (для единичного результата измерения), %		34
Расширенная относительная неопределенность, $U_{12}$ , при $k=2$ (для среднего арифметического результата двух параллельных определений), %		30

**3 Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений**

**Т а б л и ц а 3.1 – Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений  
массовой концентрации формальдегида в питьевых водах**

Наименование операции	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Значения норматива при вероятности $P=0,95$ , %
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	$r$ 22
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	$R^B$ 35

Эксперт в области аттестации  
методик (методов) измерений  
(сертификат № RUM 01.111.33.00233-2)  
Дата выдачи: 24.09.2010г.

*Молодцова* О.В. Кошаргина

<sup>5</sup> Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3:2002 уточно при расчете стандартного отклонения результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности

<sup>6</sup> Результаты измерений на идентичных пробах вод, полученных двумя лабораториями, будут различаться с превышением предела воспроизводимости ( $R$ ) в среднем не чаще одного раза на 20 случаев при нормальном и правильном использовании методики измерений.

**ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ**  
к свидетельству № 223.1.0108/01.00258/2010 об аттестации  
регистрационный номер

методики измерений массовой концентрации формальдегида в пробах природных, питьевых и  
сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02»,  
на 3 листах

**Т а б л и ц а 3.2 – Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений  
массовой концентрации формальдегида в природных и сточных водах**

Наименование операции	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Значение норматива при вероятности $P=0,95$ , %
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	$r$ 31
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	$R^1$ 48

Эксперт в области аттестации  
методик (методов) измерений  
(сертификат № RUM 01.111.33.00233-2)  
Дата выдачи: 24.09.2010г.

*Олег Сергеевич* О.В. Кочергина

<sup>1</sup> Результаты измерений на идентичных пробах вод, полученные двумя лабораториями, будут различаться с превышением предела воспроизводимости ( $R$ ) в среднем не чаще одного раза на 20 случаев при нормальном и правильном использовании методики измерений.