4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Методика измерений массовой концентрации формальдегида в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом

Методические указания по методам контроля
МУК 4.1.006 -13

Федеральное медико-биологическое агентство

Москва 2013 г.

gost.e-ecolog.ru

ПРЕДИСЛОВИЕ

1 Разработаны Федеральным государственным бюджетным учреждением «Государственный научный центр Российской Федерации Федеральный медицинский биофизический центр имени А.И. Бурназяна» Федерального медико-биологического агентства (Смирнова С.В., Иваницкая Л.И.)

2 Методика аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 и ГОСТ РИСО 5725-2002 Федеральным государственным унитарным предприятием Уральский научно-исследовательский институт метрологии (ФГУП «УНИИМ») Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии и выдано Свидетельство об аттестации № 222.0166/01.00258/2012

3 Рекомендованы к утверждению подкомиссией по специальному нормированию Федерального медико-биологического агентства (протокол от 08 февраля 2013 г. №01)

4 Утверждены и введены в действие заместителем руководителя ФМБА России, Главным государственным санитарным врачом по обслуживаемым организациям и обслуживаемым территориям «08» февраля 2013 г.

5 Введены взамен МУК 4.1.029-08 «Методические указания по измерению массовой концентрации формальдегида в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом»

Федеральный закон Российской Федерации от 30 марта 1999 г. № 52-ФЗ

"О санитарно-эпидемнологическом благополучии населения"

« Условия труда, рабочее место и трудовой процесс не должны оказывать вредное воздействие на человека. Требования к обеспечению безопасных для человека условий труда устанавливаются санитарными правилами и иными нормативными правовыми актами Российской Федерации (статья 25)».

«Соблюдение санитарных правил является обязательным для граждан, индивидуальных предпринимателей и юридических лиц (статья 39)».

«За нарушение санитарного законодательства устанавливается дисциплинарная, административная и уголовная ответственность, в соответствии с законодательством Российской Федерации (статья 55)».

СОДЕРЖАНИЕ Стр.

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ... 4
2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ ... 5
3 ТЕРМИНЫ, ОПРЕДЕЛЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ ... 6
4 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ... 7
4.1 Физико-химические и токсические свойства формальдегида ... 7
4.2 Метод измерений ... 8
4.3 Требования к показателям точности измерений ... 8
5 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА И МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ ... 9
5.1 Средства измерений ... 9
5.2 Вспомогательные устройства и материалы ... 10
5.3 Реактивы ... 10
6 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ... 10
7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ЛИЦ, ВЫПОЛНЯЮЩИХ ИЗМЕРЕНИЯ ... 11
8 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ... 11
9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ ... 11
9.1 Подготовка фотометра к работе ... 11
9.2 Подготовка пробоотборного устройства ПУ-4Э к работе ... 11
9.3 Приготовление растворов ... 11
10 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ... 12
11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ ... 13
11.1 Построение градуировочного графика ... 13
11.2 Контроль стабильности градуировочного графика ... 13
11.3 Проведение анализа ... 14
12 ОБРАБОТКА И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ ... 15
13 ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ ... 16
14 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ ... 16
БИБЛИОГРАФИЯ ... 17
ПРИЛОЖЕНИЕ: Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов формальдегида ... 19

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель руководителя Федерального
медико-биологического агентства
Государственный санитарный врач
по обслуживаемым организациям и
территориям
В.В. Романов
2013 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Методика измерений массовой концентрации формальдегида в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом

Методические указания по методам контроля
МУК 4.1.006 - 13

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

1.1 Методические указания устанавливают фотометрическую методику измерений массовой концентрации формальдегида в разовых пробах воздуха рабочей зоны в диапазоне концентраций (0,25 - 3,0) мг/м^3.

1.2 Методика предназначена для применения в лабораториях научно-исследовательских организаций и центров гигиены и эпидемиологии ФМБА России, осуществляющих оценку содержания формальдегида в пробах воздуха рабочей зоны, а также может быть использована в производственных лабораториях предприятий, специализирующихся на проведении аналогичных исследований.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящих методических указаниях использованы ссылки на следующие нормативные документы:

Федеральный закон от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений»

ГОСТ Р 1.4-2004 Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты организации. Общие положения

ГОСТ 1.5-2001 Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации Общие требования к построению, изложению, оформлению, содержанию и обозначению

ГОСТ Р 1.5-2004 Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты национальные Российской Федерации. Правила, построения, изложения, оформления и обозначения

ГОСТ 8.207-76 ГСИ. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения

ГОСТ 8.417-2002 ГСИ. Единицы величин

ГОСТ Р 8.563- 2009 ГСИ. Методики (методы) выполнения измерений

ГОСТ 12.0.003-74 (СТ СЭВ 709-77) «ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация»

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

ГОСТ 12.1.004-91 Пожарная безопасность. Общие требования

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

ГОСТ 12.1.007-86 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.010-76 (СТ СЭВ 3517-81) «ССБТ. Взрывобезопасность. Общие требования»

ГОСТ 12.1.016-79 ССБТ. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам, измерение концентрацнй, порядок веществ

ГОСТ 12.4.007-74 Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты органов дыхания. Метод определения температуры вдыхаемого воздуха

ГОСТ 12.4.021-75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

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

ГОСТ 4204-77 Серная кислота. Технические условия

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

ГОСТ Р ИСО 5725-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений

ГОСТ 6702-79 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 15150-69 Машины, приборы и другие технические изделия

ГОСТ 17435-72 Линейки чертежные. Технические условия

ГОСТ 18300-87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 Общие требования к компетенции испытательных и калибровочных лабораторий

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия

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

Примечание – При пользовании настоящей методикой целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодно издаваемому указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменён (изменён), то при пользовании настоящей методикой следует руководствоваться заменяющим (изменённым) документом. Если ссылочный документ отменён без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 ТЕРМИНЫ, ОПРЕДЕЛЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем документе применяют следующие термины с соответствующими им определениями:

3.1 аттестация методик (методов) измерений: Исследование и подтверждение соответствия методик (методов) измерений установленным метрологическим требованиям к измерениям /Федеральный закон от 26 июня 2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений»/

3.2 методика (метод) измерений: Совокупность конкретно описанных операций, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с установленными

показателями точности / Федеральный закон от 26 июня 2008 № 102 - ФЗ «Об обеспечении единства измерений»/

3.3 результат измерений: Значение характеристики, полученное выполнением регламентированного метода измерений /ГОСТ Р ИСО 5725 - 1/

3.4 показатель точности измерений: Установленные характеристики погрешности и ее составляющих для любого из совокупности результатов измерений, полученного при соблюдении требований и правил аттестованной методики выполнения измерений /ГОСТ Р 8.563/

3.5 методические указания по методам контроля (МУК): Документ, содержащий обязательные для исполнения требования к методам контроля и методикам качественного и количественного определения химических, биологических и физических факторов среды обитания человека, оказывающих или которые могут оказать опасное и вредное влияние на здоровье населения /Р 1.1.002, Р 1.1.003/ [1,2].

3.6 аттестованная смесь веществ (аттестованная смесь); АС: Смесь двух и более веществ (материалов), приготовленная по документированной методике, с установленными в результате аттестации по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления значениями величин, характеризующих состав смеси /РМГ 60/ [3]

3.7 метрологические характеристики АС: Характеристики, предназначенные для определения результатов измерений, выполняемых с применением АС, а также для оценивания погрешностей этих результатов /РМГ 60/ [3]

3.8 аттестуемая характеристика АС: Величина, характеризующая содержание определенного компонента вещества (материала) АС, значение которой подлежит установлению при аттестации АС /РМГ 60 / [3]

3.9 аттестованное значение АС: Значение аттестуемой характеристики АС, установленное при аттестации АС /РМГ 60/ [3]

3.10 погрешность аттестованного значения АС (погрешность АС): Отклонение аттестованного значения АС от истинного значения аттестуемой характеристики экземпляра

3.11 метрологические характеристики АС: Характеристики, предназначенные для определения результатов измерений, выполняемых с применением АС, а также для оценивания погрешностей этих результатов /РМГ 60/ [3]

4 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

4.1 Физико-химические и токсические свойства формальдегида

Формальдегид
Химическое название по IUPAC - метаналь

Брутто формула:	HCOH
Молекулярная масса, г	45,3
Плотность, г/см^3	0,82
Температура кипения, ^{0}C	19
Температура плавления, ^{0}C	118

Формальдегид (муравьиный альдегид) в обычных условиях представляет собой бесцветный газ с резким неприятным запахом, хорошо растворим в воде, спиртах, умеренно - в бензоле, эфире, хлороформе, не растворим в петролейном эфире.

40 % водный раствор формальдегида, называемый формалином, широко применяется в медицинской практике.

Легко полимеризуется, особенно при температурах <100^{0}C и в присутствии примесей, конденсируется с аминами, аммиаком и фенолами.

Формальдегид является одним из продуктов окисления 1,1-диметилгидразина.

Формальдегид действует раздражающе на слизистые оболочки верхних дыхательных путей, глаз и кожные покровы.

Относится к веществам 2-го класса опасности. Характеризуется остронаправленным механизмом действия, способен вызывать аллергические заболевания. Формальдегид входит в перечень веществ, канцерогенность которых доказана на животных, а доказательства канцерогенности для человека ограничены.

Предельно допустимая концентрация формальдегида в воздухе рабочей зоны 0,5 мг/м^3 (ГН 2.2.5.1313-03).

4.2 Метод измерений

Метод определения основан на реакции взаимодействия формальдегида с хромотроповой кислотой с образованием в среде концентрированной серной кислоты комплекса красно-фиолетового цвета и последующим колориметрическом определении окрашенных растворов. Чувствительность 0,5 мкг в анализируемом объеме раствора.

Измерения проводят в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм и фотометрируют при длине волны 520 нм по сравнению с контролем, который готовят аналогично и одновременно с пробой.

Примечание: Допускается применение иных средств измерений, вспомогательного оборудования, реактивов и материалов, обеспечивающих показатели точности, установленные для данной МВИ. Средства измерения должны быть поверены в установленные сроки.

4.3 Требования к показателям точности измерений

Методика измерений обеспечивает получение результатов с погрешностью, не превышающей значений, представленных в таблице 1.

Таблица 1-Диапазон измерений, значения показателя точности и характеристик погрешности стадии пробоотбора и аналитической стадии методики

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %	Характеристика погрешности стадии пробоотбора, ±δп, %	Характеристика погрешности аналитической стадии ± δа, %
от 0,25 до 3,0 вкл.	25	6	24

*/ Методика условно разделена на две стадии: отбора аналитической пробы и аналитическую.

Значения показателя точности методики используют при:

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

5 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА И МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

5.1 Средства измерений

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

Таблица 2 – Средства измерений

Наименование средства измерения (обозначение стандарта, ТУ, ТД на СИ)	Наименование измеряемой величины	Погрешность
Фотометр фотоэлектрический (типа КФК-3) ТУ 3-3.2164-89 [3]	оптическая плотность	3,0%
Весы лабораторные ВЛР-200 (или любой другой марки) ГОСТ 24104-2001	миллиграмм	0,75
Пипетки вместимостью 1,0; 5,0; 10 см^3 ГОСТ 29227-91 4-2-1 4-2-2 6-2-10	кубический сантиметр	 ±0,01 ±0,02 ±0,05
Колбы вместимостью 50; 100 см^3 ГОСТ 1770-7 2-50-2 2-100-2	кубический сантиметр	 ±0,12 ±0,2
Устройство ПУ-4Э (для отбора проб воздуха) ТУ 4215-000-11696625 [4]	кубический метр	5,5%

5.2 Вспомогательные устройства и материалы

Поглотительные приборы Рыхтера	
Баня водяная	ТУ 64-12850-80 [5]
Штативы для пробирок	ТУ 64-1707-61 [6]
Стакан лабораторный термостойкий вместимостью 500,1000 $см^3$	ГОСТ 25336-82
Пробирки с притертыми пробками, типа ПРМ	ГОСТ 25336-82
Дистиллятор ДЭ-40	ТУ9452-002-22213860-00 ДЭ-00 [7]
Линейка чертежная	ГОСТ 17435-72

5.3 Реактивы

Государственный стандартный образец (ГСО) состава раствора формальдегида с массовой концентрацией 1мг/$см^3$ и относительной погрешностью аттестованного значения СО -- 1%	ГСО 7347-96
Кислота хромотроповая 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота, ч.д.а. [8]	ТУ 6-09-05-1371-88
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
Кислота серная ОСЧ 11-5	ГОСТ 14262-78

Примечание: 1. Допускается применение иных средств измерения, вспомогательного оборудования с метрологическими и техническими характеристиками, обеспечивающих показатели точности, установленные для данной МИ.

2. Все используемые реактивы должны иметь квалификацию х.ч или о.с.ч. Допускается использование реактивов аналогичной или более высокой квалификации, изготовленных по другим нормативным документам или технической документации.

6 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

К работе допускаются лица, сдавшие экзамен по технике безопасности, согласно ГОСТ 12.0.004.

Работы по подготовке и проведению измерений проводятся в соответствии с требованиями безопасности при работе в химической лаборатории – ГОСТ 12.0.003, с химическими реактивами по ГОСТ 12.4.021 и ГОСТ 12.4.007, при эксплуатации электрооборудования - ГОСТ 12.019.

В помещениях для производства работ должны выполняться общие требования пожаро - и взрывоопасности, установленные ГОСТ 12.1.010 и ГОСТ 12.1.004.

Все работы с формальдегидом проводят в вытяжном шкафу при включённой вентиляции в спецодежде: халат, защитные очки, резиновые перчатки.

В комнате в период работы не должно быть источников открытого пламени, включённых электроприборов с открытой спиралью.

Около работающего должны находиться средства тушения пожара: песок, асбестовое одеяло, совок, огнетушитель.

На рабочем месте раствор формальдегида должен храниться в склянке с притёртой пробкой. Все растворы отбирают пипеткой с помощью резиновой груши. Посуду после работы моют водой или хромовой смесью.

При попадании раствора формальдегида на кожу, его сразу обильно смывают водой. При попадании в глаза следует немедленно промыть водой, затем 0,5% раствором борной кислоты и отправить пострадавшего в медпункт.

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ЛИЦ, ВЫПОЛНЯЮЩИХ ИЗМЕРЕНИЯ

К выполнению измерений и обработке их результатов могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее специальное образование, прошедшие соответствующую подготовку, имеющие опыт работы в химической лаборатории и ознакомленные с действующими правилами и техникой безопасности работы с формальдегидом.

8 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений соблюдаются следующие условия:

Температура окружающего воздуха,°С	+10...+35
Атмосферное давление, мм рт. ст.	630 – 800
Относительная влажность воздуха, %	65 ± 20
Напряжение в сети, В	220 $\pm$ 20
Частота питающей сети, Гц	50 ± 0,5

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Подготовка фотометра к работе

Подготовка фотометра фотоэлектрического КФК-3 к работе и выход на режим осуществляется в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

9.2 Подготовка пробоотборного устройства ПУ-4Э к работе

Подготовка пробоотборного устройства к работе и вывод прибора на рабочий режим осуществляется в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

9.1 Приготовление растворов

9.1.1 Приготовление аттестованного рабочего раствора №1 с массовой концентрацией формальдегида 100 мкг/см^3

Вскрывают ампулу ГСО (государственный стандартный образец) с концентрацией формальдегида 1 мг/см^3, помещают в сухую пробирку. С помощью пипетки вместимостью 5 см^3 отбирают 2,5 см^3 раствора ГСО, переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3 и доводят объем до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в холодильнике в течение двух дней.

9.2.2 Приготовление аттестованного рабочего раствора №2 с массовой концентрацией формальдегида 10мкг/см^3

Пипеткой отбирают 1см^3 раствора ГСО с концентрацией формальдегида 1мг/см^3 и помещают в мерную колбу вместимостью 100см^3. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Раствор готовят перед употреблением

Раствор № 2 используется для построения градуировочного графика для определения содержания формальдегида в воздухе производственных помещений.

Расчет характеристик погрешностей массовых концентраций формальдегида в рабочих растворах №1 и №2 производят по процедуре приготовления в соответствии с РМГ 60-2003г Приложение.

9.2.3 Приготовление 0,12% раствора хромотроповой кислоты

Взвешивают на аналитических весах 0,15г хромотроповой кислоты, вносят в колбу вместимостью 200см^3, добавляют 5см^3 10%-ного раствора серной кислоты, затем приливают 125см^3 концентрированной серной кислоты, аккуратно перемешивают. Раствор устойчив в течение 2-3 суток.

9.2.4 Приготовление 10%-ного раствора серной кислоты

В колбу вместимостью 100см^3 наливают ~ 80 см^3 дистиллированной воды, медленно при перемешивании добавляют 10 см^3 концентрированной серной кислоты, доводят объем до метки дистиллированной водой и вновь перемешивают. Раствор устойчив в течение года.

10 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб проводят согласно ГОСТ 12.1.005-88. Исследуемый воздух со скоростью 0,5 дм^3/мин аспирируют через два последовательно соединенных поглотителя Рыхтера, заполненных 5см^3 дистиллированной воды каждый. Для определения 0,5 ПДК следует отобрать 3,5 дм^3 анализируемого воздуха. Отобранные пробы устойчивы в течение 2 суток.

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Построение градуировочного графика

Градуировочный график, выражающий зависимость оптической плотности растворов от массовой концентрации формальдегида строят по семи градуировочным растворам. Для построения градуировочного графика в ряд пробирок с притертыми пробками вносят аликвоты аттестованных рабочих растворов формальдегида, хромотроповой кислоты, дистиллированной воды и серной кислоты в количествах, указанных в таблице 3. Тщательно перемешивают и помещают на 30 мин в кипящую водяную баню. Затем охлаждают холодной водой.

Измеряют оптическую плотность на фотометре КФК-3 при длине волны 520 нм относительно нулевого градуировочного раствора в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10мм. Все операции повторяют десять раз.

Таблица 3 - Алгоритм приготовления градуировочных растворов формальдегида для построения графика

Состав градуировочных растворов	Номер градуировочного раствора						
	0	1	2	3	4	5	6
Рабочий раствор, с массовой концентрацией формальдегида 10 мкг/см^3, см^3	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6
Дистиллированная вода, см^3	3,0	2,95	2,9	2,8	2,7	2,6	2,5
Хромотроповая кислота, см^3	по 0,5 в каждую пробирку						
Серная кислота конц., см^3	по 2 в каждую пробирку						
Содержание формальдегида, мкг	0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0

Каждую точку градуировочного графика находят как среднее арифметическое десяти параллельных определений.

Градуировочный график строят, откладывая по оси абсцисс концентрации формальдегида, а по оси ординат – оптические плотности растворов.

Стабильность градуировочного графика проверяется один раз в год не менее чем по трем точкам.

11.2 Контроль стабильности градуировочного графика

Стабильность градуировочного графика проверяется один раз в год, не менее чем по трем точкам.

Для проверки стабильности градуировочного графика берут не менее трех градуировочных растворов вещества и анализируют, как описано в методике выполнения измерений.

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого выбранного образца следующего условия:

$$X - C \le \Delta_{ip}, \qquad (1)$$

где: X - результат измерения содержания вещества в градуировочном растворе, (мкг; мкг/см^3);

C - аттестованное значение содержания вещества в градуировочном растворе, (мкг; мкг/см^3);

Δ_{ip} - погрешность установления градуировочной характеристики при использовании методики в лаборатории, (мкг; мкг/см^3).

Значения Δ_{ip} устанавливают при построении градуировочного графика. При этом для каждого градуировочного раствора рассчитывают по соответствующим формулам:

- среднее арифметическое значение результатов измерений

$$\overline{X_i} = \frac{\sum_{i=1}^{n} X_i}{n} \quad \text{(мкг; мкг/см}^3\text{)}, \qquad (2)$$

где: n - число измерений;

X_i - результат измерения содержания вещества в i-ой пробе градуировочного раствора, (мкг; мкг/см^3);

- среднее квадратическое отклонение результата измерения:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(X_i - \overline{X_i})^2}{n-1}} \quad \text{(мкг; мкг/см}^3\text{)}; \qquad (3)$$

- доверительный интервал:

$$\Delta\overline{X_i} = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t \quad \text{(мкг; мкг/см}^3\text{)}, \qquad (4)$$

где: t -коэффициент нормированных отклонений, определяемых по таблице Стьюдента, при доверительной вероятности 0,95.

- точность (относительная погрешность) измерений:

$$\delta_{гр} = \frac{\Delta\overline{X_i}}{\overline{X_i}} \cdot 100\%; \qquad \Delta_{гр} = 0{,}01\delta_{гр} \cdot C, \text{(мкг; мкг/см}^3\text{)}. \qquad (5)$$

11.3 Проведение анализа

После отбора проб воздуха по 3 см^3 раствора из поглотителей переносят в пробирки вместимостью 20 см^3, прибавляют по 0,5 см^3 раствора хромотроповой кислоты и по 2 см^3 концентрированной серной кислоты, тщательно перемешивают и помещают на 30 мин в кипящую водяную баню. Затем охлаждают под струей холодной воды и измеряют оптическую плотность на фотометре КФК-3 при длине волны 520 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм относительно нулевой пробы.

Концентрацию формальдегида в анализируемой пробе в мкг находят по градуировочному графику.

12 ОБРАБОТКА И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Концентрацию формальдегида (X) в воздухе (мг/м^3) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m \cdot V_p}{V_a \cdot V_0}, \quad \text{мг/м}^3, \qquad (6)$$

где: m - масса формальдегида, найденная по градуировочному графику в анализируемом объеме раствора, мкг;

V_p - общий объем пробы, см^3;

V_a - объем раствора, взятого на анализ, см^3;

V_0 - объем воздуха, отобранного для анализа и приведенного к стандартным условиям, дм^3;

Приведение объема воздуха к стандартным условиям (температура 20^0 С и давление 760мм рт. ст.) проводят по формуле:

$$V_0 = G\frac{P}{273+T}ut, \quad \text{дм}^3, \qquad (7)$$

где: P - атмосферное давление при отборе проб воздуха, мм рт. ст;

T-температура воздуха в месте отбора пробы, ^{0}С;

t - длительность отбора пробы, мин;

G - коэффициент пересчета, равный 0,383 (для воздуха рабочей зоны);

u - расход воздуха при отборе пробы, дм^3/мин.

Результат количественного анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в следующем виде: результат анализа С мг/м^3, характеристика погрешности δ %, Р=0,95 или С± Δ мг/м^3, Р=0,95, где Δ =δ·С /100 мг/м^3.
Значение δ представлено в таблице 1.

13 ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. Значения показателей повторяемости и воспроизводимости, предела воспроизводимости приведены в таблицах 4 и 5. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного результата может быть использовано их общее среднее значение.

Таблица 4 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и внутрилабораторной прецизионности при вероятности Р=0,95 (для аналитической стадии методики)

Диапазон измерений, мг/м^3	Предел повторяемости (для n=3, P=0,95), r_a, %	Предел внутрилабораторной прецизионности (для m=2, P=0.95) $R_{л\,а}$ %
от 0,5 до 6,3 вкл	22	29

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

14 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

-контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

-контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратичного отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля.

Контроль исполнителем процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_K с нормативом контроля К.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | X - C |. \quad (8)$$

где: X- результат измерения массовой концентрации в образце для контроля;

C - аттестованное значение образца для контроля.

В качестве образца для контроля используют аттестованный раствор формальдегида, который вносят в поглотитель и далее проводят анализ в соответствии с п.12.

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta, \quad \text{где } \Delta = 0{,}01 \cdot A \cdot C \quad (9)$$

Значение δ приведены в таблице 1.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_к \le K \quad (10)$$

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

БИБЛИОГРАФИЯ

[1] Р 1.1.002-96 Государственная система санитарно- эпидемиологического нормирования. Руководство. Классификация нормативных и методических документов системы государственного санитарно-эпидемиологического нормирования

[2] Р 1.1.003-96 Государственная система санитарно- эпидемиологического нормирования. Руководство. Общие требования к построению, изложению и оформлению нормативных и методических документов системы государственного санитарно-эпидемиологического нормирования

[3] ТУ 3-3.2164-89 Фотометр фотоэлектрический КФК-3

[4] ТУ 4215-000-11696625 Устройство ПУ-4Э

[5] ТУ 64-12850-80 Баня водяная

[6] ТУ 64-1707-61 Штативы для пробирок

[7] ТУ 9452-002-22213860-00 ДЭ-40 Дистиллятор (Аквадистиллятор)

[8] ТУ 6-09-05-1371-88 Хромотроповая кислота, ч.д.а

[9] РМГ 60-2003 Рекомендации по межгосударственной стандартизации. ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

ПРИЛОЖЕНИЕ

РАСЧЕТ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АТТЕСТОВАННЫХ РАСТВОРОВ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Расчет аттестованных значений массовых концентраций веществ и характеристик погрешности аттестованных значений производится в соответствии с РМГ 60 [9].

1 Расчет аттестованного значения основного раствора формальдегида

1.1 Расчет аттестованных значений

Основной раствор готовят, как описано в п.9.2.1.

Аттестованное значение массовой концентрации формальдегида в основном растворе рассчитывают по формуле:

$$a = \frac{\mu \cdot m}{100\% \cdot V} \quad \text{мг/см}^3,$$

где: m - масса навески формальдегида, взятой для приготовления основного раствора, мг;

m = 100,0 мг;

μ - массовая концентрация формальдегида в продукте, %. μ = 99,98 %;

Значение μ берется из сертификата (паспорта) на продукт;

V - объем приготовленного основного раствора, $см^3$; V = 100 $см^3$.

Аттестованное значение массовой концентрации формальдегида в основном растворе составляет 1,00 $мг/см^3$.

1.2 Расчет характеристики погрешности

Характеристику погрешности аттестованного значения массовой концентрации формальдегида в основном растворе рассчитывают по формуле:

$$\Delta = a\sqrt{\left(\frac{\Delta\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2} \quad \text{мг/см}^3;$$

где: Δ - характеристика погрешности аттестованного значения массовой концентрации формальдегида в основном растворе, $мг/см^3$;

а - аттестованное значение массовой концентрации формальдегида в основном растворе, $мг/см^3$; а = 1,00 $мг/см^3$;

μ - массовая доля основного вещества (формальдегида) в продукте, %; μ = 99,98 %;

Δμ - характеристика погрешности установления массовой доли вещества в продукте, %; Δμ=(100-μ)%; Δμ = 0,02%

m - масса навески формальдегида, взятой для приготовления основного раствора, мг; m = 100,0 мг;

Δm - характеристика погрешности взвешивания при установлении массы формальдегида для приготовления основного раствора, мг; Δm = 0,75 мг;

V - объём приготовленного основного раствора, см^3; V = 100 см^3.

ΔV - характеристика погрешности установления объема V (предел допускаемой погрешности вместимости колбы), см^3. ΔV= 0,2 см^3.

Характеристика погрешности аттестованного значения основного раствора составляет 0,01 мг/см^3.

2 Расчет аттестованного значения и характеристики погрешности аттестованного значения массовой концентрации формальдегида в рабочем растворе

2.1 Расчет аттестованного значения рабочего раствора формальдегида

Рабочий раствор готовят, как описано в п.9.2.2.

Аттестованное значение массовой концентрации формальдегида в рабочем растворе рассчитывают по формуле:

$$a_1 = a \cdot \frac{V_2}{V_3} \text{ мг/см}^3,$$

где: а- аттестованное значение массовой концентрации формальдегида в основном растворе, мг/см^3; а =1,0 мг/см^3

V_2 - объем основного раствора, взятый для приготовления аттестованного рабочего раствора, см^3; V_2= 1 см^3

V_3 - объем приготовленного рабочего раствора, см^3; V_3= 100 см^3

Аттестованное значение массовой концентрации формальдегида в рабочем растворе составляет 0,01 мг/см^3 или 10,00 мкг/см^3.

2.2 Расчет характеристики погрешности аттестованного значения рабочего раствора

Характеристику погрешности аттестованного значения массовой концентрации формальдегида в рабочем растворе рассчитывают по формуле:

$$\Delta_1 = a_1 \sqrt{\left(\frac{\Delta}{a}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_2}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_3}{V_3}\right)^2} \text{ мкг/см}^3,$$

где: а – аттестованное значение массовой концентрации формальдегида в основном растворе, мг/см^3; а = 1,00 мг/см^3;

Δ - характеристика погрешности аттестованного значения массовой концентрации вещества в основном растворе, мг/см^3;

a_1 - аттестованное значение массовой концентрации формальдегида в рабочем растворе; a_1= 10,0 мкг/см^3;

ΔV_2 - характеристика погрешности установления объема V_2 (предел допускаемой погрешности объема пипетки), см^3; ΔV_2 = 0,01 см^3;

V_2 - объем основного раствора, взятый для приготовления рабочего раствора, см^3;

V_2 = 1 см^3.

ΔV_3 - характеристика погрешности установления объема V_3 (предел допускаемой погрешности вместимости колбы), см^3; ΔV_3 =0,2 см^3;

V_3 - объем приготовленного рабочего раствора, см^3; V_3 =100 см^3.

Характеристика погрешности аттестованного значения рабочего раствора составляет 0,3 мкг/см^3.

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

№ 222.0166/01.00258/2012

Методика измерений массовой концентрации формальдегида в воздухе рабочей
наименование методики, включая наименование измеряемой величины, и, при необходимости,
зоны фотометрическим методом,
объекта измерений, дополнительных параметров и реализуемый способ измерений

предназначенная для применения в лабораториях научно-исследовательских
область использования
организаций и центров гигиены и эпидемиологии ФМБА России,

разработанная ФГУ "ФМБЦ им. А.И.Бурназяна" ФМБА России (123182, Москва,
наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику
ул. Живописная, 46)

и содержащаяся в Методических указаниях по методам контроля ФМБА России
обозначение и наименование документа, содержащего методику, год утверждения, число страниц
"Методика измерений массовой концентрации формальдегида в воздухе рабочей зоны
фотометрическим методом", год утверждения 2012, на 22 стр.

Методика аттестована в соответствии с ФЗ № 102 "Об обеспечении единства измерений" и ГОСТ Р 8.563-2009.

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

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений
нормативно-правовой документ в области обеспечения единства измерений (при наличии) и ГОСТ Р 8.563
соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 л.

Зам. директора по научной работе С.В.Медведевских

Зав. лабораторией О.Б. Пономарева

Дата выдачи 17.07.2012

Рекомендуемый срок пересмотра методики измерений: 17.07.2017

М.П.

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
Тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39, E-mail: gost.e-ecolog.ru

МЕТРОН

**Приложение к свидетельству № 222.0166/01.00258/2012
об аттестации методики измерений массовой концентрации формальдегида в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом**

1 Диапазон измерений, значения показателя точности и характеристик погрешности стадии пробоотбора и аналитической стадии методики

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %	Характеристика погрешности стадии пробоотбора, ±δ п, %	Характеристика погрешности аналитической стадии, ±δа, %
от 0,25 до 3,0 вкл.	25	6	24

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и внутрилабораторной прецизионности при вероятности P=0,95 (для аналитической стадии)

Диапазон измерений, Мг/ м^3	Предел повторяемости (для n = 3, P=0,95), $r_д$, %	Предел внутрилабораторной прецизионности (для n = 2, P=0,95), R л.а, %
от 0,25 до 3,0 вкл.	22	29

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- оперативный контроль процедуры выполнения аналитической стадии методики;
- контроль стабильности результатов измерений при реализации аналитической стадии методики (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры аналитической стадии приведены в документе на методику измерений.

Контроль стабильности результатов измерений при реализации аналитической стадии методики регламентирован в Руководстве по качеству лаборатории.

Вед. инженер ФГУП «УНИИМ»,
эксперт-метролог
(сертификат RUM 02.33.00219-2) Белобородова Г.И.

Дата выдачи: 17.07.2012 г.

gost.e-ecolog.ru