МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

РД 52.04.823–2015

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА.

Методика измерений фотометрическим методом с ацетилацетоном

Санкт-Петербург

2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Главная геофизическая обсерватория им. А.И.Воейкова» (ФГБУ «ГГО»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Н.Ш.Вольберг (руководитель разработки), А.В.Степаков (ответственный исполнитель)

3 СОГЛАСОВАН:

с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 28.12.2015;

с Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 29.12.2015

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 29.12.2015

ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ с 1 октября 2016 года приказом Росгидромета от 02.02.2016 № 46

5 АТТЕСТОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун». Свидетельство об аттестации методики измерений № 18.09.823/01.00305-2011/2015

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» от 22.01.2016 за номером РД 52.04.823-2015

7 ВЗАМЕН РД 52.04.186–89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы». Часть 1 «Загрязнение атмосферы в городах и других населенных пунктах», раздел 5 «Лабораторный анализ атмосферного воздуха для определения уровня загрязнения», подраздел 5.3 «Методики определения концентрации органических веществ», подпункт 5.3.3.7 «Формальдегид (метод с ацетилацетоном)»

Содержание

1 Область применения.....1

2 Нормативные ссылки.....1

3 Термины, определения и сокращения.....3

4 Требования к показателям точности измерений.....4

5 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам и реактивам.....6

6 Метод измерений.....8

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды.....8

8 Требования к квалификации операторов.....9

9 Требования к условиям измерений.....10

10 Подготовка к выполнению измерений.....10

10.1 Приготовление растворов.....10

10.2 Установление градуировочной характеристики.....11

10.3 Построение градуировочного графика.....14

10.4 Подготовка электроаспиратора к отбору проб.....16

10.5 Отбор проб.....16

11 Порядок выполнения измерений.....17

12 Обработка результатов измерений.....18

13 Оформление результатов измерений.....19

14 Контроль точности результатов измерений.....19

14.1 Требования к контролю качества.....19

14.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики ... 21
14.3 Оперативный контроль повторяемости результатов измерений оптической плотности формальдегида в растворе ... 22
14.4 Оперативный контроль точности результатов измерений ... 22
14.5 Контроль повторяемости и точности измерений массовой концентрации формальдегида в газовых смесях ... 23
Приложение А (рекомендуемое) Контрольные карты Шухарта ... 25
Приложение Б (обязательное) Определение содержания формальдегида в формалине ... 29
Приложение В (обязательное) Нормативы для проведения внутреннего контроля ... 33
Приложение Г (обязательное) Методика приготовления аттестованных растворов формальдегида АР1-CH_2O, АР2-CH_2O ... 35
Библиография ... 43

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА.
Методика измерений фотометрическим методом с ацетилацетоном

Дата введения 2016-10-01

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации формальдегида в атмосферном воздухе фотометрическим методом с ацетилацетоном при проведении разовых отборов.

Диапазон определяемых разовых концентраций формальдегида от 0,01 до 0,20 мг/м^3 при объеме пробы воздуха 60 дм^3 и с учетом возможности разбавления при анализе.

Настоящая методика предназначена для использования при проведении работ в области мониторинга и контроля загрязнения атмосферного воздуха.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы нормативные ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ Р 8.589-2009 Государственная система обеспечения единства измерений методики (методы) измерений

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

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

ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

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

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

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

ГОСТ 17.2.3.01-86 Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов

ГОСТ 17.2.4.02-81 Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ

ГОСТ 25794.2-83 Методы приготовления титрованных растворов для окислительно-восстановительного титрования

ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

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

РМГ 60-2003 ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

РМГ 76-2014 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

РМГ 61-2010 ГСИ Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

ГН 2.1.6.1338-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест

Примечание – Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 5.

3 Термины, определения и сокращения

3.1 В настоящем руководящем документе применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1.1 **разовая концентрация**: Концентрация примеси в атмосфере, определяемая в пробе, отобранной в течение времени от 20 до 30 мин.

3.1.2 **среднесуточная концентрация**: Концентрация примеси в атмосфере, определяемая по среднесуточной пробе.

3.1.3 **прецизионность**: Степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях.

3.1.4 **повторяемость**: Прецизионность в условиях повторяемости.

3.1.5 **условия повторяемости**: Условия, при которых независимые результаты измерений (или испытаний) получаются одним и тем же методом на идентичных объектах испытаний, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования, в пределах короткого промежутка времени.

3.2 В настоящем руководящем документе введены и применены следующие сокращения:

ПДК - предельно допустимые концентрации;

ТБ -техника безопасности;

ГСО - государственный стандартный образец;

х.ч. - химически чистый;

ч.д.а. - чистый для анализа.

4 Требования к показателям точности измерений

4.1 Нормативные требования к методам определения загрязняющих веществ в атмосферном воздухе установлены в ГОСТ 17.2.4.02. Погрешность метода в соответствии с ГОСТ 17.2.4.02 не должна превышать 25 % во всем диапазоне измеряемых концентраций и обеспечивать измерение с указанной погрешностью концентрации загрязняющего вещества в пределах величин от 0,8 до 10 ПДК.

4.2 Правила контроля качества воздуха установлены в ГОСТ 17.2.3.01, где установлены четыре программы на стационарных постах: полная, неполная, сокращенная, суточная.

Настоящая методика измерений используется для получения информации по программе наблюдений о разовых и среднесуточных концентрациях формальдегида.

4.3 В соответствии с ГН 2.1.6.1338 максимальная разовая предельно допустимая концентрация формальдегида составляет 0,05 мг/м^3, среднесуточная концентрация составляет 0,01 мг/м^3.

4.4 Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в таблице 1.

Т а б л и ц а 1 - Диапазон измерений, значения показателей качества (количественная оценка) повторяемости, воспроизводимости, точности методики измерений формальдегида

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного анализа полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r, %	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r, %	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного анализа полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, %	Предел воспроизводимости для двух результатов параллельных определений R, %	Показатель точности (границы, в которых погрешность результатов измерений, полученных по методике, находится с принятой вероятностью P= 0,95) $\pm\delta$, %
Формальдегид	От 0,01 до 0,20 включит.	6	17	9	25	18

5 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам и реактивам

5.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, указанные в таблице 2.

Таблица 2 – Средства измерений

Наименование средств измерения	Обозначение документа	Метрологические характеристики
Весы лабораторные	ГОСТ Р 53228-2004	Наибольший предел взвешивания 220 г с дискретностью 0,1 мг
Весы лабораторные	ГОСТ Р 53228-2004	Наибольший предел взвешивания 510 г
Счетчик газа мембранный «Галлус 2000» тип G 1,6	Государственный реестр № 14080-01	Пределы допускаемой погрешности ± 3 %,
Секундомер механический	ТУ 25-1894.003-90	СОСпр-2δ-010
Термометр лабораторный шкальный тип ТЛ-2	ТУ 25-2021.003-88	Пределы от 0 °С до 55 °С, цена деления 1°С
Фотоэлектроколориметр типа ЮНИКО-1201	ТУ 3-3.2164-89	Пределы погрешности по коэффициенту пропускания 1 %, при длине волны 540 нм
Электроаспиратор модели УОВП 4-40	ТУ 4213-005-31988614-2002	Предел основной относительной погрешности объема отобранной пробы ± 5 %
Колбы мерные исполнения 2, класс точности 2	ГОСТ 1770-74	Вместимость 50 $см^3$ – 1 шт.; вместимость 100 $см^3$ - 1 шт.; вместимость 1000 $см^3$ –1 шт.
Пипетки градуированные исполнения 4, класс точности 2	ГОСТ 29227-91	Вместимость 0.1 $см^3$ – 1 шт.; вместимость 1 $см^3$ – 1 шт.; вместимость 2 $см^3$ – 1 шт.; вместимость 5 $см^3$ – 1 шт.; вместимость 10 $см^3$ –1 шт.
Цилиндры мерные	ГОСТ 1770-74	Вместимость 100 $см^3$ – 1 шт.; вместимость 250 $см^3$ – 1 шт.
Одноканальная пипетка переменного объема «дигитал»	ГОСТ 29227-91	Вместимость 0,5-10 мкл; вместимость 0,1-1 $см^3$; вместимость 1-5 $см^3$
Государственный стандартный образец (ГСО) состава водного раствора формальдегида с массовой концентрацией 1 г/$дм^3$	ГСО 8639-2004	Пределы допускаемой погрешности (при Р = 0,95) ± 1 %

5.2 При выполнении измерений применяют следующие вспомогательные устройства, указанные в таблице 3.

Таблица 3 – Вспомогательные устройства

Наименование средств измерения	Обозначение документа	Метрологические характеристики
Плитка электрическая	-	Бытовая
Холодильник	-	Бытовой, любого типа
Стаканы термостойкие	ГОСТ 25336-82	В-1-50 ТС,
Стакан для взвешивания	ГОСТ 25336-82	СВ-14/8
Пробирки П4-15-1423 ХС	ГОСТ 25336-82	-
Баня водяная		-
Поглотительные приборы Рыхтера	Ту 25-11-1136-75	-
Заглушки	-	Отрезки полихлорвиниловой или резиновой трубки длиной 20 мм, внутренним диаметром 5 мм, закрытые с одной стороны стеклянной пробкой

5.3 При выполнении измерений используют реактивы, указанные в таблице 4.

Таблица 4 - Реактивы

Наименование материала	Обозначение документа	Характеристика материала
Ацетилацетон	ГОСТ 10259-78	ч.д.а.
Аммоний уксуснокислый	ГОСТ 3117-78	ч.д.а.
Кислота уксусная ледяная	ГОСТ 61-75	х.ч.
Реактивы, необходимые при отсутствии ГСО		
Кислота соляная	ГОСТ 3118-77	ч.д.а.
Крахмал растворимый	ГОСТ 10163-76	-
Натрия гидроокись (гидроксид)	ГОСТ 4328-77	ч.д.а.
Натрий серноватистокислый (тиосульфат),	ТУ 2642-001-23164744-2002	Стандарт-титр, 0,1 моль/дм^3 (0,1Н)

Окончание таблицы 4

Наименование материала	Обозначение документа	Характеристика материала
Иод, раствор	ТУ 2642-001-23164744-2002	Стандарт-титр 0,05 моль/дм^3 (0,1Н)
Формальдегид (формалин)	ГОСТ 1625-75	40 %-й раствор
Калий иодистый	ГОСТ 4232-74	х.ч.
Калий двухромовокислый	ГОСТ 4220-75	х.ч.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательного оборудования, материалов и реактивов, в том числе импортных, с характеристиками, не уступающими указанным в 5.1 - 5.4.

6 Метод измерений

Метод основан на улавливании формальдегида раствором уксуснокислого аммония и фотометрическом определении образующегося при взаимодействии с ацетилацетоном соединения, окрашенного в желтый цвет.

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды

7.1 При выполнении измерений массовой концентрации формальдегида в пробе атмосферного воздуха необходимо соблюдать правила по технике безопасности (ТБ) на сети наблюдений Росгидромета [1], а также следующие требования:

- ТБ при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007;
- электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019;

7.2 Помещение должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и быть обеспечено средствами пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

7.3 Массовая концентрация вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должна превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005 или иным нормативным документам Роспотребнадзора, содержащих гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

7.4 Организацию обучения работников безопасности труда осуществлять по ГОСТ 12.0.004.

8 Требования к квалификации операторов

8.1 Проведение отбора проб и определение массовой концентрации формальдегида может производить инженер или лаборант, имеющий опыт работ по отбору или анализу проб атмосферного воздуха.

8.2 Оператор, занимающийся отбором проб, должен уметь правильно подсоединять поглотительное устройство (поглотитель Рыхтера, сорбционную трубку или систему сорбционных трубок в соответствии с требованиями настоящей методики) к электроаспиратору, устанавливать показания ротаметра на требующейся для отбора пробы величине расхода воздуха и правильно снимать показания счетчика или ротаметра.

8.3 Оператор, проводящий анализ отобранных проб, должен установить градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности от массы формальдегида, и выполнить измерения трех проб контрольного раствора с заданными массовыми концентрациями формальдегида.

8.4 Если полученные согласно 8.3 результаты контроля будут удовлетворять нормативам, изложенным в подразделе 14, оператор может быть допущен к проведению анализа.

9 Требования к условиям измерений

9.1 При выполнении измерений в химической лаборатории соблюдаются следующие условия:

- температура воздуха, ^{0}С .....от 15 до 30;
- атмосферное давление, гПа, (мм рт. ст.).....от 840 до 1067; (от 630 до 800);
- относительная влажность воздуха при 25 ^{0}С, % .....от 45 до 80.

9.2 Отбор проб анализируемого воздуха осуществляют при следующих параметрах в помещении поста наблюдения:

- температура воздуха, ^{0}С .....от 5 до 40;
- атмосферное давление гПа, (мм рт. ст.).....от 840 до 1067; (от 630 до 800);
- относительная влажность воздуха, % не более.....90.

Примечание - Отбор проб в полевых условиях возможен при температуре воздуха от 0 °С до 40 °С.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов

10.1.1 Поглотительный раствор

150 г уксуснокислого аммония растворяют в 800 см^3 дистиллированной воды. К раствору прибавляют 3 см^3 уксусной кислоты,

тщательно перемешивают и доводят объём до 1000 $см^3$ дистиллированной водой. Реактив хранят в холодильнике.

10.1.2 Рабочий раствор для градуировки

Готовят из ГСО формальдегида в соответствии с таблицей 4. ГСО 2,5 $см^3$ помещают в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$ и доводят дистиллированной водой до метки. Концентрация полученного раствора составляет 10 мкг/$см^3$ в соответствии с приложением Б. При отсутствии ГСО аттестованный раствор для градуировки готовят в соответствии с приложением Г.

10.2 Установление градуировочной характеристики

10.2.1 Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности раствора от массы формальдегида в пробе, устанавливают по растворам для градуировки, приготовленным в 5 сериях. Каждую серию, состоящую из 7 растворов для градуировки, готовят из раствора для градуировки с массовой концентрацией 10 мкг/$см^3$.

10.2.2 Растворы для градуировки готовят в мерных колбах вместимостью 50 $см^3$, для чего в каждую колбу приливают 15–20 $см^3$ поглотительного раствора (10.1.1), рабочий раствор в соответствии с таблицей 5, доводят до метки поглотительным раствором и тщательно перемешивают. Растворы для градуировки (см. таблицу 5) используют в день установления градуировочной характеристики.

Таблица 5 – Растворы формальдегида для установления градуировочной характеристики

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5	6	7
Объем рабочего раствора, $см^3$ (ρ = 10 мкг/$см^3$)	0,5	1	2	4	6	8	10
Соответствует массе формальдегида в 5 $см^3$ раствора для градуировки, мкг	0,50	1,00	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00

10.2.3 Для установления градуировочной характеристики в пробирки отбирают по 5 $см^3$ каждого раствора и добавляют по 0,01 $см^3$ ацетилацетона, содержимое пробирок тщательно перемешивают. Одновременно готовят нулевую пробу, для чего к 5 $см^3$ поглотительного раствора добавляют 0,01 $см^3$ ацетилацетона. Полученные таким образом растворы помещают в водяную баню, нагретую до 40 °С, и выдерживают при таких условиях в течение 30 минут. После охлаждения измеряют оптическую плотность растворов при 412 нм по отношению к дистиллированной воде в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 10 мм. Аналогично анализируют нулевую пробу, содержащую вместо раствора для градуировки 5 $см^3$ поглотительного раствора. Проводят анализ 5 параллельных проб и вычисляют среднее значение.

10.2.4 Значения оптической плотности, соответствующие концентрациям формальдегида, находят по разности оптической плотности растворов для градуировки D_i и нулевого D_0 раствора. Оптическая плотность нулевой пробы не должна превышать 0,05 (для кюветы с расстоянием между гранями 10 мм). Пример записи результатов приводится в таблице 6.

Таблица 6 - Результаты измерений оптической плотности растворов для градуировки

Номер раствора для градуировки (i)	Масса формальдегида в 5 см^3 пробы раствора для градуировки, мкг	Оптическая плотность растворов для градуировки					
		Единичное измерение (i=1,...,5)					Среднее значение
		1	2	3	4	5	$\overline{D}_i$
0	0	$D_{0,1}$	...	...	...	$D_{0,5}$	$\overline{D}_0$
1	0,5	$D_{1,1}$	...	...	...	$D_{1,5}$	$\overline{D}_1$
2	1,0	$D_{2,1}$	...	...	...	$D_{2,5}$	...
3	2,0	$D_{3,1}$	...	...	...	$D_{3,5}$	...
4	4,0	$D_{4,1}$	...	...	...	$D_{4,5}$	...
5	6,0	$D_{5,1}$	...	...	...	$D_{5,5}$	...
6	8,0	$D_{6,1}$	...	...	...	$D_{6,5}$	...
7	10,0	$D_{7,1}$	...	...	...	$D_{7,5}$	$\overline{D}_7$

10.2.5 Далее проводят оценку приемлемости полученных результатов для построения градуировочной характеристики. Результаты измерений оптической плотности каждого из растворов признают приемлемыми, если они удовлетворяют условию

$$\frac{D_{i\,max} - D_{i\,min}}{\overline{D}_i} \cdot 100 \le r_n', \qquad (1)$$

где $D_{i\,max}$ и $D_{i\,min}$ – максимальное и минимальное значение оптической плотности i-го раствора, ед.о.п.;

$\overline{D}_i$ – среднее значение оптической плотности i-го раствора, ед.о.п.;

i – номер раствора для градуировки;

r_n' – предел повторяемости (соответствует вероятности P = 0,95), %. Для числа измерений n = 5 норматив r_5' = 19 %.

10.3 Построение градуировочного графика

10.3.1 В качестве аналитического сигнала Y при построении градуировочной характеристики в виде графика используют величины, определяемые как разность средних значений оптической плотности растворов для градуировки и нулевого

$$Y_i = \overline{D}_i - \overline{D}_0 , \qquad (2)$$

где D_i среднее значение оптической плотности i-го раствора для градуировки;

D_i – среднее значение оптической плотности нулевого раствора.

10.3.2 При построении градуировочной характеристики в виде графика по оси абсцисс X откладывают массу m, мкг формальдегида в 5 $см^3$ раствора; по оси ординат Y – соответствующее ей значение оптической плотности Y, ед. о.п.

Масштаб графика для определения содержания формальдегида в диапазоне до 10 мкг/5 $см^3$:

– 1 см по оси абсцисс – 0,4 мкг/5 $см^3$;

– 1 см по оси ординат – 0,04 ед. о. п.

Примечание - Вместо графика можно использовать коэффициент, рассчитанный как котангенс угла наклона градуировочной характеристики к оси X или рассчитанный методом наименьших квадратов для функции вида

$$m = a + K' \times D.$$

Формула для расчета K' методом наименьших квадратов (при незначимости коэффициента «а») имеет вид

$$K' = \frac{\sum_{i=1}^{n}(D_i \times m_i)}{\sum_{i=1}^{n} D_i^2},$$

где D_i – оптическая плотность i-го раствора;

m_i – содержание формальдегида в i-ом растворе.

Приемлемость допущения незначимости коэффициента «а» уравнения регрессии проверяется последующей оценкой приемлемости градуировочного графика.

10.3.3 Далее проводят проверку приемлемости градуировочной характеристики. Для этого используют значения аналитических сигналов всех растворов, применявшихся для её построения (в соответствии с таблицей 6) с максимальным по модулю отклонением от среднего значения. Для этих данных по градуировочной характеристике определяют массу формальдегида в 5 см^3 раствора m_i, мкг.

Установленную градуировочную характеристику признают приемлемой при выполнении для каждого из значений условия

$$\frac{|m_i' - m_i|}{m_i} \cdot 100 \le \delta', \qquad (3)$$

где m_i' – значение массы формальдегида в 5 см^3 i-го раствора для градуировки, найденное по градуировочной характеристике для соответствующего аналитического сигнала D_i, мкг;

m_i – значение массы формальдегида в 5 см^3 i-го раствора для градуировки, приписанное этому раствору при его приготовлении, мкг;

δ' – норматив приемлемости градуировочной характеристики формальдегида, равный 17 %.

Если условие не выполняется, необходимо установить новую градуировочную характеристику.

10.4 Подготовка электроаспиратора к отбору проб

Операция заключается в проверке показаний ротаметра по газовому счетчику. Для этого к входу ротаметра со шкалой 0,25-5,0 дм^3/мин присоединяют используемый при отборе проб поглотитель Рыхтера, содержащий 6 см^3 поглотительного раствора. К входу системы присоединяют газовый счетчик, включают аспиратор, устанавливают по ротаметру расход 2 дм^3/мин и пропускают воздух в течение 30 мин. Фиксируют начальные и конечные показания газового счетчика и рассчитывают действительный расход воздуха. Полученное значение расхода используют при расчетах объема отобранной пробы. Далее периодически контролируют счетчиком действительную величину расхода воздуха при установленном по ротаметру расходе 2 дм^3/мин. Расхождение между объёмом воздуха, рассчитанным по продолжительности отбора и показаниям ротаметра, и объёмом, измеренным счётчиком, не должно превышать 5 %. Уточненная величина расхода воздуха должна быть указана на этикетке, прикрепленной к проверенному каналу электроаспиратора. Рекомендуемая частота проведения проверки при постоянной работе – 1 раз в месяц.

10.5 Отбор проб

10.5.1 Для определения разовой концентрации формальдегида исследуемый воздух аспирируют через поглотительный прибор Рыхтера, содержащей 6 см^3 поглотительного раствора, с расходом 2,0 дм^3/мин в течение 30 мин.

Исходный уровень раствора отмечают тонким маркером по стеклу, причем ширина риски должна быть не более 1-1,5 мм. Поглотительные

приборы в процессе отбора должны находиться в вертикальном положении. После окончания отбора поглотители закрывают заглушками.

10.5.2 Для измерения объема отобранной пробы используют электронный таймер и газовый счетчик, установленные в системе отбора между поглотителем Рыхтера и электроаспиратором. Отбор проб можно проводить при температуре аналитического воздуха от 0 ^{0}С до 40 ^{0}С.

Пробы в процессе отбора и при хранении необходимо защищать от прямого солнечного света. Отобранные пробы хранят в холодильнике не более пяти суток.

11 Порядок выполнения измерений

В лаборатории доводят уровень в поглотительном приборе дистиллированной водой до 6 см^3 и перемешивают. Затем содержимое поглотительного прибора переносят в отдельную пробирку, отбирают из нее 5 см^3 анализируемого раствора и переносят в пробирку для анализа, куда затем добавляют 0,01 см^3 ацетилацетона и тщательно перемешивают. Пробу помещают в водяную баню, нагретую до 40 °С, и выдерживают при данной температуре в течение 30 мин. После охлаждения до комнатной температуры измеряют оптическую плотность пробы при 412 нм по отношению к дистиллированной воде в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 10 мм. Одновременно измеряют оптическую плотность нулевого раствора относительно воды. Нулевой раствор получают следующим образом: к 5 см^3 поглотительного раствора добавляют 0,01 см^3 ацетилацетона, тщательно перемешивают и выдерживают смесь на водяной бане при 40 ^{0}С в течение 30 мин. Массу формальдегида в пробе определяют с помощью установленной градуировочной характеристики по 10.2.

12 Обработка результатов измерений

12.1 Массовую концентрацию формальдегида в исследуемом объеме воздуха (мг/м^3) находят по формуле

$$C = \frac{m \times V_p}{V_a \times V_o}, \quad (4)$$

где С – концентрация формальдегида в воздухе, мкг/дм^3;

m – масса формальдегида, найденная по градуировочной характеристике в объеме раствора, взятого на анализ 5 см^3, мкг;

V_p – общий объем раствора пробы, см^3;

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

V_o – объем пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, см^3.

Примечание – Получаемая по формуле концентрация, выраженная в единицах величины, мкг/дм^3, численно равна концентрации, выраженной в единицах величины мг/м^3.

12.2 Приведение объема отобранной на анализ пробы воздуха к нормальным условиям осуществляется по формуле

$$V_0 = \frac{V_t \times 273 \times P}{(273+t) \times 760}, \quad (5)$$

где V_t – объем отобранной пробы воздуха при температуре t и давлении Р в месте отбора пробы, дм^3;

Р – атмосферное давление во время отбора пробы, мм рт.ст. (гПа);

t – температура отобранного воздуха на входе ротаметра или газового счетчика, °С.

Примечание - 1 мм рт. ст. равен 1,33 гПа.

13 Оформление результатов измерений

13.1 Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$C_{НСОН} \pm 0{,}01 \cdot \delta \cdot C_{НСОН} \text{ , при } P=0{,}95;$$

где $C_{НСОН}$ – измеренная массовая концентрация определяемого вещества в воздухе, мг/м^3;

δ – границы относительной погрешности в соответствии с таблицей 1.

13.2 Численное значение результата измерения концентрации округляется до того же разряда, что и значение характеристики погрешности, которая округляется до второй значащей цифры и приводится со знаком «±» после результата измерения.

Пример -

$$C_{НСОН} = 0{,}05 \pm 0{,}01 \text{ мг/м}^3.$$

13.3 В случае, если массовая концентрация формальдегида ниже нижней границы диапазона измерений, производят следующую запись в протоколе измерений: «Массовая концентрация формальдегида менее 0,01 мг/м^3».

14 Контроль точности результатов измерений

14.1 Требования к контролю качества

14.1.1 Для обеспечения достоверности результатов анализов регулярно проводят проверку градуировочного графика и оперативный

контроль показателей качества, нормативы которого рассчитаны по ГОСТ Р ИСО 5725-2 и представлены в приложении В.

Эти нормативы рассчитаны на основании показателей, полученных в лаборатории в условиях внутрилабораторной прецизионности, и представлены в таблице 7.

Т а б л и ц а 7 – Характеристики погрешности и её составляющих на стадии анализа жидких проб формальдегида

Диапазон измерений, мкг/5 см^3	Показатель повторяемости σ_r', %	Показатель воспроизводимости σ_R', %	Показатель точности δ', %
От 0.5 до 10	5	9	17

П р и м е ч а н и е – Предел повторяемости r_n' вычисляется по формуле

$$r_n' = Q(P,n)\,\sigma_r' \qquad (7)$$

где P = 0,95;

n - число параллельных определений, предусмотренных методикой анализа;

σ_r' - показатель повторяемости, который равен 5 в соответствии с таблицей 7.

Q(P,n) = 2,77 при n = 2

Q(P,n) = 3,11 при n = 3

Q(P,n) = 3,63 при n = 4

Q(P,n) = 3,86 при n = 5

Полученные данные представлены в Приложении А, таблице А.1.

14.1.2 Периодичность контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в «Руководстве по качеству» лаборатории.

14.1.3 Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя методы контроля стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности по 6.2.3 ГОСТ Р ИСО 5725-1-6. Проверку стабильности

осуществляют с применением контрольных карт Шухарта по РМГ 76 в соответствии с приложением А.

14.1.4 Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от двадцати до тридцати.

14.1.5 При неудовлетворительных результатах контроля, например, превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

14.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики

14.2.1 Контроль следует проводить при каждой смене партии реактивов, а также периодически – в соответствии с планами внутрилабораторного контроля. Рекомендуемая частота контроля при постоянной работе – один раз в квартал.

Контроль проводят по растворам, приготавливаемым аналогично растворам для градуировки № 2 и № 6 в соответствии с таблицей 5. Каждый раствор готовят в трёх сериях и одновременно готовят нулевой раствор. Измерения оптической плотности растворов проводят согласно методике. Проверку приемлемости трёх результатов измерений оптической плотности растворов проводят по условию (1) с нормативом для формальдегида: r_3', равным 16 %. Далее проводят проверку условия приемлемости градуировочной характеристики с использованием полученных данных.

14.2.2 Градуировочную характеристику признают стабильной при выполнении приведенных условий в 10.3. Если контроль стабильности

градуировочной характеристики дает отрицательные результаты, то необходимо установить новую градуировочную характеристику.

14.3 Оперативный контроль повторяемости результатов измерений оптической плотности формальдегида в растворе

14.3.1 Контроль проводят один раз в день, анализируя вместе с отобранными пробами две одинаковые пробы раствора для установления градуировочной характеристики. Средством контроля служит раствор № 4 с содержанием 4,0 мкг формальдегида в 5 $см^3$ раствора. Контрольный раствор хранят в холодильнике в плотно закрытой таре.

При контроле в две пробирки отбирают по 5 $см^3$ этого раствора и анализируют по 10 2. Результат контроля признают удовлетворительным при выполнении условия (1) с нормативом контроля для формальдегида: r_2', равным 14 %.

14.3.2 Результаты измерений оптической плотности контрольного раствора должны постоянно сравниваться с данными за прошлые дни. Резкие (более 20 %) изменения средних значений оптической плотности свидетельствуют о нежелательных отклонениях в нормальном ходе анализа.

14.4 Оперативный контроль точности результатов измерений

Оперативный контроль точности анализа проводят 1 раз в неделю. Для оценки точности измерений могут быть использованы результаты, полученные при контроле повторяемости. Результаты контроля точности считаются удовлетворительными при выполнении условия (3).

14.5 Контроль повторяемости и точности измерений массовой концентрации формальдегида в газовых смесях

14.5.1 Оперативный контроль повторяемости и точности измерений массовой концентрации формальдегида в газовых смесях может быть реализован при наличии в лаборатории генератора поверочных газовых смесей, включающего источник микропотока формальдегида. При контроле проводят отбор и анализ двух проб газовой смеси одинаковой концентрации с выхода генератора. Контролируют точность результатов измерений.

14.5.2 Результаты контроля повторяемости признают удовлетворительными при выполнении следующих условий

$$\frac{2\cdot(X_{max}-X_{min})}{X_{max}+X_{min}}\cdot 100 \le r_{HCOH}, \qquad (6)$$

где X_{max} - максимальный результат измерения, мг/м^3;

X_{min} - минимальный результат измерения, мг/м^3;

r_{HCOH} - нормативы контроля повторяемости результатов измерений при анализе проб, отобранных из газовой смеси, при P = 0,95 этот норматив составит 17 %.

14.5.3 Результаты контроля точности признают удовлетворительными при выполнении для каждой контрольной пробы условий

$$\frac{|X-C|}{C}100 \le K \qquad (7)$$

где X–результат измерения массовой концентрации формальдегида в смеси на выходе генератора, мг/м^3;

С – значение массовой концентрации формальдегида, приписанное газовой смеси на выходе генератора, приведенное к нормальным условиям (при 20 °С и 760 мм рт. ст.), мг/м^3;

К – норматив контроля точности результатов измерений массовой концентрации формальдегида (для Р = 0,95), равный 18 %.

Примечание - К = δ.

Приложение А

(рекомендуемое)

Контрольные карты Шухарта

А.1 Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории осуществляют, используя методы контроля стабильности стандартного отклонения прецизионности в условиях повторяемости по ГОСТ Р ИСО 5725-6 в виде контрольных карт Шухарта с учетом рекомендаций РМГ 76.

А.2 Карта Шухарта строится на основе ежедневного оперативного контроля повторяемости. На карту наносят среднюю линию CL, которая соответствует рассчитанному значению контролируемой характеристики

$$CL = d_2 \cdot \sigma_r', \qquad (A.1)$$

где d_2 - коэффициент для средней линии. Для n = 2 он равен 1,128 по ГОСТ Р ИСО 5725-6;

σ_r' –показатель повторяемости для стадии анализа отобранных проб, %. Для настоящей методики σ_r' = 5 в соответствии с таблицей 7.

Расчет предела предупреждения UCL и предела действия LCL выполняется по формулам

$$UCL = D_1 \cdot \sigma_r', \qquad (A.2)$$

$$LCL = D_2 \cdot \sigma_r', \qquad (A.3)$$

где D_1 и D_2 – коэффициент для двух параллельных измерений.

Для предела предупреждения D_1 = 2,834, для предела действия D_2= 3,686.

При этом все значения, наносимые на контрольную карту, выражают в относительных величинах в процентах, т.е.

$$r' = 100\ \frac{|X_1 - X_2|}{\overline{X}}, \qquad (A.4)$$

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (A.5)$$

где r' – величина повторяемости;

X_1 и X_2 – количество формальдегида найденное в пробе, мкг.

А.3 Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от двадцати до тридцати. При превышении предела действия или частом превышении предела предупреждения выясняются причины этих отклонений, в том числе стабильность работы прибора, частоту кювет и посуды, проверяют работу оператора, качество реактивов и воды.

А.4 В течение определенного промежутка времени при проведении внутрилабораторного контроля точности определения формальдегида оперативный контроль прецизионности в условиях повторяемости был выполнен тридцать раз, при этом использовался один и тот же контрольный раствор с содержанием 1,0 мкг формальдегида в 5 $см^3$ пробы. Результаты контроля приведены в таблице А.1.

Таблица А.1

Номер	Найдено в 5 $см^3$, мкг		$X_{ср}$, мкг	$\lvert X_1-X_2\rvert$	
	X_1	X_2		мкг	% от среднего
1	1,017	0,983	1,000	0,033	3,33
2	1,000	0,867	0,933	0,133	14,29
3	1,083	0,967	1,025	0,117	11,38
4	1,133	1,000	1,067	0,133	12,50
5	1,033	1,017	1,025	0,017	1,63
6	1,100	0,983	1,042	0,117	11,20
7	1,033	1,017	1,025	0,017	1,63
8	0,983	1,033	1,008	0,050	4,96

Продолжение таблицы А.1

Номер	Найдено в 5 см^3, мкг		$X_{ср}$, мкг	$\lvert X_1-X_2\rvert$	
	X_1	X_2		мкг	% от среднего
9	0,950	0,867	0,908	0,083	9,17
10	0,917	0,833	0,875	0,083	9,52
11	0,900	0,933	0,917	0,033	3,64
12	0,950	1,067	1,008	0,117	11,57
13	0,967	0,917	0,942	0,050	5,31
14	0,933	0,867	0,900	0,067	7,41
15	1,033	0,933	0,983	0,100	10,17
16	0,933	1,050	0,992	0,117	11,76
17	0,867	1,000	0,933	0,133	14,29
18	0,983	1,100	1,042	0,117	11,20
19	0,967	0,983	0,975	0,017	1,71
20	1,083	0,983	1,033	0,100	9,68
21	1,050	0,950	1,000	0,100	10,00
22	1,033	1,050	1,042	0,017	1,60
23	1,083	1,000	1,042	0,083	8,00
24	0,967	0,917	0,942	0,050	5,31
25	1,050	1,083	1,067	0,033	3,13
26	1,033	1,083	1,058	0,050	4,72
27	0,967	0,933	0,950	0,033	3,51
28	0,867	0,933	0,900	0,067	7,41
29	1,100	0,967	1,033	0,133	12,90
30	1,050	0,983	1,017	0,067	6,56

А.5 Находим: средняя линия 1,128·5 = 5,6 %, предел предупреждения 2,834·5 = 14,17 %, предел действия 3,686·5 = 18,43 %. Построенная карта Шухарта приведена на рисунке А.1.

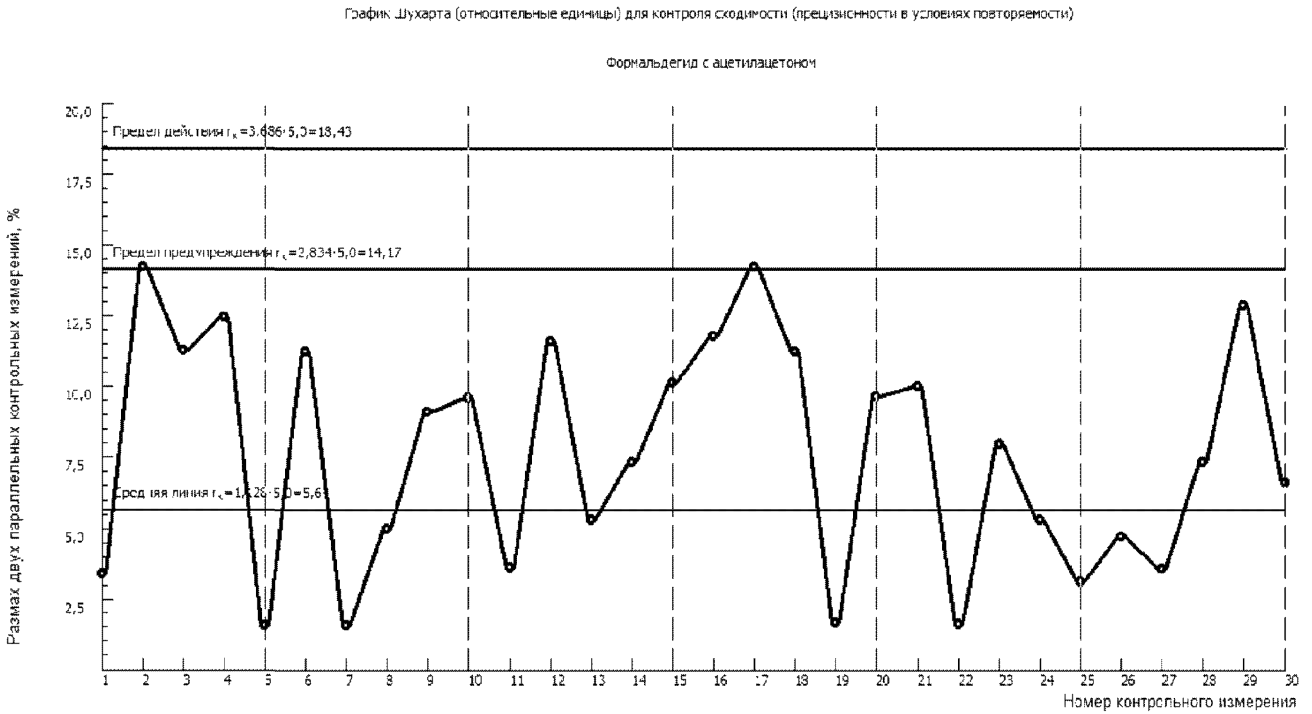


Рисунок А.1 - Пример построения карты Шухарта для контроля прецизионности в условиях сходимости (повторяемости)

Приложение Б

(обязательное)

Определение содержания формальдегида в формалине

Б.1 Приготовление растворов

Б.1.1 Йод, раствор 0,05 моль/дм^3

Раствор готовят из стандарт-титра. В мерную колбу вместимостью 500 см^3 переносят содержимое одной ампулы йода и доводят дистиллированной водой до метки.

Б.1.2 Гидроксид натрия, 30 %-й (масса/объем) раствор

Взвешивают 30,0 г гидроксида натрия с погрешностью 0,02 г, растворяют в дистиллированной воде, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки водой.

Б.1.3 Раствор соляной кислоты 1:5 (по объему)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 40-50 см^3 дистиллированной воды, 20 см^3 концентрированной соляной кислоты и доводят водой до метки.

Б.1.4 Тиосульфат натрия, раствор 0,1 моль/дм^3 (0,1Н)

Раствор готовят из стандарт-титра. В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 переносят содержимое одной ампулы тиосульфата натрия и доводят до метки дистиллированной водой. Титр тиосульфата натрия устанавливают по бихромату калия согласно Б.3.

Б.1.5. Иодистый калий, 30%-й раствор

Раствор готовят путем растворения 30,0 г иодистого калия в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 см^3. Хранят в темной склянке не более недели.

Б.2 Проведение анализа

Б.2.1 В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ вносят 10 $см^3$ формалина, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В количестве 5 $см^3$ этого раствора переносят в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$, добавляют 40 $см^3$ раствора иода концентрацией 0,05 моль/$дм^3$ и по каплям 30 %-й раствор едкого натра до получения бледно-желтой окраски. Колбу закрывают пробкой и помещают на 10 мин в темное место, после чего осторожно добавляют 5 $см^3$ соляной кислоты (1:5) и вновь оставляют на 10 мин в темном месте.

Б.2.2 Затем в колбу вносят 100-150 $см^3$ воды и оттитровывают избыток иода раствором тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ до обесцвечивания.

Контрольное титрование проводят, внося в колбу вместо раствора формальдегида 5,0 $см^3$ дистиллированной воды.

Расчет концентрации формальдегида в формалине (с, моль/$дм^3$) проводят по формуле

$$C = \frac{(V_K - V_P) \times C_{TC} \times K}{V \times F}, \qquad (Б.1)$$

где V_K - объем раствора тиосульфата, пошедшего на контрольное титрование, $см^3$;

V_P - объем раствора тиосульфата, пошедшего на титровании пробы, содержащей формальдегид, $см^3$;

C_{TC} - концентрация раствора тиосульфата натрия (C_{TC} = 0,1), моль/$дм^3$;

K - коэффициент разбавления формалина (K=50);

V - объем формалина, взятый на титрование, $см^3$ (v =5 $см^3$);

F - стехиометрический фактор (*F* =2).

Б.3. Установка титра 0,1 Н раствора тиосульфата натрия по бихромату калия по ГОСТ 25794.2

Б.3.1 Для уточнения титра 0,1 Н раствора тиосульфата натрия используется раствор калия двухромовокислого точной молярной концентрации (0,1 Н), для чего 4,9032 г двухромовокислого калия с массовой долей основного вещества (100±0,2) % или стандартного вещества двухромовокислого калия для титрования ГСО I разряда № 2215-81 или II разряда № 8035-24 растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$ и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки.

Б.3.2 Определение проводят следующим образом: 20 $см^3$ 0,1 Н раствора двухромовокислого калия, отмеренные бюреткой, помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ с притертой пробкой, добавляют 10 $см^3$ 30 %-го раствора иодистого калия, 20 $см^3$ раствора соляной кислоты (1:5), сразу закрывают колбу пробкой, смоченной раствором иодистого калия, перемешивают и выдерживают в течение 10 мин в темноте. После этого обмывают пробку дистиллированной водой, добавляют 100 $см^3$ дистиллированной воды и титруют выделившийся иод из бюретки раствором тиосульфата натрия до изменения цвета окраски в желтый. Затем добавляют несколько капель крахмала и продолжают титрование при тщательном перемешивании до перехода синей окраски в светло-зеленую. Вычисляют среднее значение из трех определений.

Б.3.3 Проводят контрольное титрование, для чего к 20 $см^3$ дистиллированной воды прибавляют все реактивы и проводят титрование согласно пункту Б.3.2.

По результатам титрования рассчитывают коэффициент поправки К по формуле

$$K = \frac{20}{V - V_1}, \qquad (Б.2)$$

где V – объем раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,1Н, израсходованный на титрование;

V_1 – объем раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,1Н, израсходованный на контрольное титрование.

Приложение В

(обязательное)

Нормативы для проведения внутреннего контроля

Нормативы для проведения внутреннего контроля получены на основе показателей точности, приведенных в таблице 7, и представлены в таблице В.1.

Таблица В.1

Наименование операции	№ пункта в настоящей методики	Проверяемая (контролируемая) характеристика	Норматив
Проверка приемлемости результатов измерений оптической плотности раствора, проанализированного на содержание формальдегида А) при градуировке (n=5) Б) при контроле стабильности градуировочной характеристики (n=3)	10.2.5	Размах результатов n измерений ед.о.п. раствора, проанализированного на содержание формальдегида, отнесённого к среднему арифметическому по формуле (1)	(для P = 0,95) А) $r_5' = 19$ % Б) $r_3' = 16$ %
Проверка приемлемости градуировочной характеристики	10.3.3	Вычисляется по формуле (3)	$\delta_{а.п.} = 17$ %
Контроль стабильности градуировочной характеристики	14.2	Вычисляется по формуле (3)	$\delta_{а.п.} = 17$ %
Оперативный контроль повторяемости результатов измерений концентрации формальдегида в растворе	14.3.1	Разность результатов двух измерений, отнесённая к среднему арифметическому значению по формуле (1)	(для P = 0,95) $r_2' = 14$ %

Продолжение таблицы В.1

Наименование операции	№ пункта в настоящей методики	Проверяемая (контролируемая) характеристика	Норматив
Контроль повторяемости результатов измерений массовой концентрации формальдегида в газовой смеси	14.5.1	По разности результатов измерения двух проб, последовательно отобранных из поверочной газовой смеси по формуле (6)	(для P = 0,95) r = 17 %
Контроль точности измерений объема пробы воздуха	10.4	По разности результатов измерений объема пробы счетчиком и ротаметром	5 %
Контроль точности результатов измерений массовой концентрации формальдегида в газовой смеси	14.5.3	По модулю относительного отклонения результатов измерения от приписанного значения массовой концентрации диоксида серы в газовой смеси по формуле (7)	(для P = 0,95) δ = 18 %

Приложение Г

(обязательное)

Методика приготовления аттестованных растворов формальдегида АР1-CH_2O и АР2-CH_2O

Г.1 Назначение и область применения

Методика приготовления аттестованных растворов формальдегида разработана по РМГ 60 и регламентирует процедуру установления градуировочных зависимостей и контроля точности результатов измерения массовой концентрации формальдегида фотометрическим методом.

Г.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Г.2.

Таблица Г.2

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора	
	АР1-CH_2O	АР2-CH_2O
Аттестованное значение массовой концентрации формальдегида, мкг/см^3	1000	10
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации формальдегида, (P=0,95), мкг/см^3	15,68	0,187

Г.3 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам

Г.3.1 Требования к средствам измерения, вспомогательным устройствам приведены в разделе 5.

Г.3.2 При приготовлении аттестованных растворов формальдегида применяются реактивы, указанные в таблице Г.3.

Таблица Г.3 – Реактивы

Наименование реактива	Обозначение документа	Квалификация
Формальдегид, 35-40%-ный раствор (формалин)	ГОСТ1625-89	–
Иод	ТУ 6642-001-23164744-2002	Раствор 0,05 моль/дм^3 (0,1н) стандарт-титр
Натрий серноватистокислый (тиосульфат)	ТУ 6642-001-23164744-2002	Раствор 0,1 моль/дм^3 стандарт-титр ($Na_2S_2O_3$)
Кислота соляная	ГОСТ 3118-77	х.ч.
Крахмал растворимый	ГОСТ10163-76	ч.
Натрия гидроокись (гидроксид)	ГОСТ 4328-77	х.ч.

Г.3.3 При проведении аттестации растворов формальдегида используются следующие растворы.

Г.3.3.1 Йод, раствор 0,05 моль/дм

Раствор готовят из стандарт-титра. Мерную колбу вместимостью 500 см^3 переносят содержимое одной ампулы йода и доводят дистиллированной водой до метки.

Г.3.3.2 Гидроксид натрия, 30 %-й (масса/объем) раствор

Взвешивают 30,0 г гидроксида натрия с погрешностью 0,02 г, растворяют в дистиллированной воде, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки водой.

Г.3.3.3 Раствор соляной кислоты 1:5 (по объему)

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 40-50 $см^3$ дистиллированной воды, 20 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и доводят водой до метки.

Г.3.3.4 Тиосульфат натрия, раствор 0,1 $моль/дм^3$

Раствор готовят из стандарт-титра. В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ переносят содержимое одной ампулы тиосульфата натрия и доводят до метки дистиллированной водой. Титр тиосульфата натрия устанавливают по биохромату калия в соответствии с приложением В.

Г.3.3.5 Крахмал, 0,5%-й раствор

Взвешивают 0,25 г крахмала с погрешностью 0,01 г и размешивают его в 10 $см^3$ холодной дистиллированной воды. Доводят до кипения 40 $см^3$ воды и постепенно вливают в неё взвесь крахмала в холодной воде. Нагревают до полного просветления раствора.

Г.4 Приготовление аттестованных растворов формальдегида АР1-CH_2O, АР2-CH_2O

Г.4.1 Приготовление аттестованного раствора АР1- CH_2O

Для приготовления раствора АР1-CH_2O в мерную колбу вместимостью 200 $см^3$ переносят 0,5 $см^3$ исходного раствора 40%-го раствора формальдегида (формалина), доводят до метки дистиллированной водой. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию формальдегида 1 $мг/см^3$.

Для определения точной концентрации 5 $см^3$ полученного раствора переносят в коническую колбу с притёртой пробкой вместимостью 250 $см^3$, прибавляют 20 $см^3$ раствора иода концентрацией 0,05 $моль/дм^3$ и по каплям 30 %-й раствор гидроксида натрия до получения бледно-

желтой окраски. Закрывают пробкой, оставляют на 15 мин в тёмном месте. Затем прибавляют 5 см^3 соляной кислоты (1:5), перемешивают и оставляют ещё на 10 мин в тёмном месте. Затем избыток йода титруют раствором тиосульфата натрия до бледно-жёлтой окраски, добавляют 1 см^3 крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора. За результат титрования принимают среднее из 3-х определений. Одновременно проводят контрольное титрование аттестованное значение массовой концентрации формальдегида рассчитывают по формуле

$$C_ф = \frac{(V_к - V_р) \times C_т \times 15{,}01}{V_ф}, \qquad (Г.1)$$

где $V_к$ – объём раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование контрольной пробы, см^3;

$V_р$ – объём раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование рабочего раствора, см^3;

$C_т$ – молярная концентрация раствора тиосульфата натрия, см^3;

15,01 – количество формальдегида, эквиваленное 1 см^3 молярного раствора тиосульфата натрия;

$V_ф$ – объём раствора формальдегида, взятый на титрование, см^3.

Г.4.2 Приготовление аттестованного раствора АР2-CH_2O

Раствор АР2-CH_2O с массовой концентрацией формальдегида 10 мкг/см^3 готовят путём разбавления 1 см^3 раствора АР1-CH_2O в мерной колбе вместимостью 100 см^3 дистиллированной водой. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию формальдегида 10 мкг/см^3.

Аттестованное значение массовой концентрации формальдегида в растворе АР2-CH_2O с массовой концентрации 10 мкг/см^3 рассчитывают по формуле

$$C_2=\frac{C_1 \cdot V_1}{V_2}, \qquad (Г.2)$$

где C_2 – значение массовой концентрации формальдегида, приписанное раствору АР2-CH_2O, мкг/см^3;

C_1 – значение массовой концентрации формальдегида, приписанное аттестованному раствору АР1-CH_2O, мкг/см^3;

V_1 – номинальный объём раствора с концентрацией C_1, отбираемого пипеткой, см^3;

V_2 – вместимость мерной колбы, см^3.

Г.5 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованных растворов АР1-CH_2O, АР2-CH_2O

Г.5.1 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-CH_2O Δ_1, мкг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1\sqrt{\left(\frac{\Delta V_к}{V_к}\right)^2+\left(\frac{\Delta V_р}{V_р}\right)^2+\left(\frac{\Delta_т}{C_т}\right)^2+\frac{\Delta_ф}{V_ф}}, \qquad (Г.3)$$

где C_1 – приписанное раствору АР1-CH_2O значение массовой концентрации формальдегида, мкг/см^3;

$\Delta V_к$ – предельное значение возможного отклонения $V_к$ от номинального значения, см^3;

$V_к$ – объём раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование контрольного раствора, см^3;

$\Delta v_р$ – предельное значение возможного отклонения $V_р$ от номинального значения, см^3;

$V_р$ – объем раствора тиосульфата натрия, израсходоного на титрование рабочего раствора, см^3;

$\Delta_т$ – предел возможных значений погрешности приготовления раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3;

$C_т$ – приписанное раствору значение молярной концентрации тиосульфата натрия, моль/дм^3;

$\Delta_ф$ – предельное значение возможного отклонения объема $V_ф$ от номинального значения;

$V_ф$ – объем раствора АР1-CH_2O, отобранный пипеткой, см^3.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-CH_2O равен

$$\Delta_1 = 1000\sqrt{\left(\frac{0,06}{20}\right)^2+\left(\frac{0,06}{6,7}\right)^2+\left(\frac{0,0011}{0,1}\right)^2+\left(\frac{0,03}{5}\right)^2} = 15,58 \text{ мкг/см}^3.$$

Г.5.2 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2- CH_2O Δ_2, мкг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2\sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2+\left(\frac{\Delta v_1}{V_1}\right)^2+\left(\frac{\Delta v_2}{V_2}\right)^2}, \qquad (Г.4)$$

где C_2 – приписанное раствору АР2-CH_2O значение массовой концентрации формальдегида, мкг/см^3;

Δ_1 – погрешность приготовления раствора АР1-CH_2O, мкг/см^3;

C_1 – приписанное раствору АР1-CH_2O значение массовой концентрации формальдегида, мкг/см^3;

Δv_1 – предельное значение возможного отклонения объёма V_1 от номинального значения, см^3;

V_1 – объём раствора АР1-CH_2O, отбираемый пипеткой, см^3;

Δv_2 – предельное значение вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3;

V_2 – номинальная вместимость мерной колбы, см^3.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-CH_2O равен

$$\Delta_2 = 10\sqrt{\left(\frac{15,68}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{1,0}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2} = 0,187 \quad \text{мкг/см}^3$$

Г.6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

Требования безопасности приведены в разделе 7.

Г.7 Требования к квалификации операторов

Требования к квалификации операторов приведены в разделе 8.

Г.8 Требование к упаковке и маркировке

Аттестованные растворы помещают в колбу с пришлифованной пробкой. На колбу наносят маркировку с указанием условного

обозначения аттестованного раствора, массовой концентрации формальдегида и даты приготовления.

Г.9 Условия хранения

Аттестованный раствор АР1-CH_2O хранят в герметично закрытой склянке в холодильнике не более недели.

Аттестованный раствор АР2-CH_2O используют в течение рабочего дня.

Библиография

[1] Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Росгидромета. – М.: Гидрометеоиздат, 1983. – с. 161-189

Ключевые слова: анализ атмосферного воздуха, формальдегид, мониторинг загрязнения атмосферы, фотометрическим методом с использованием ацетилацетона

ЛИСТ РЕГИСТРАЦИИ ИЗМЕНЕНИЙ

Номер изме-нения	Номер страницы				Номер доку-мента (ОРН)	Подпись	Дата	
	изме-ненной	заме-нен-ной	новой	анну-лиро-ванной			внесе-ния измене ния	введе-ния изменен ия

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ
РД 52.04.823–2015

Массовая концентрация формальдегида в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений фотометрическим методом с ацетилацетоном.

Подписано в печать 13.04.2016. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Тираж 300 экз. Заказ № 1822.
Отпечатано в типографии «Моби Дик»
191119, Санкт-Петербург, Менделеевская ул., д. 9.

gost.e-ecolog.ru