МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.04.824 – 2015

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

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.А.Павленко (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 № 18.09.824/01.00305-2011/2015

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» от 22.01.2016 за номером РД 52.04.824-2015

7 ВЗАМЕН РД 52.04.186–89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы». Часть I «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 5.3.3.6 «Формальдегид (метод с фенилгидразином)»

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 5
6 Метод измерений 8
7 Требования безопасности, охраны окружающей среды 8
8 Требования к квалификации операторов 9
9 Требования к условиям измерений 9
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 аспиратора к отбору проб 15
10.5 Отбор проб 16
11 Порядок выполнения измерений 17
12 Обработка результатов измерений 17
13 Оформление результатов измерений 18
14 Контроль точности результатов измерений 19
14.1 Требования к контролю качества 19

14.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики 20

14.3 Оперативный контроль повторяемости результатов измерений оптической плотности формальдегида в растворе 21

14.4 Оперативный контроль точности результатов измерений 22

14.5 Оперативный контроль повторяемости и точности измерений массовой концентрации формальдегида газовых смесях 22

Приложение А (обязательное) Нормативы для проведения внутреннего контроля 24

Приложение Б (рекомендуемое) Контрольные карты Шухарта 26

Приложение В (обязательное) Установка титра 0,1 Н раствора тиосульфата натрия по бихромату калия по ГОСТ 25794.2 30

Приложение Г (обязательное) Методика приготовления аттестованных растворов формальдегида АР1-CH_2O, АР2-CH_2O и АР3- CH_2O 32

Библиография 41

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

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

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 фенилгидразином при проведении разовых отборов.

Диапазон определяемых разовых концентраций формальдегида от 0,01 до 0,6 мг/м^3 при объеме пробы воздуха 20 дм^3.

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 разделах 5, Г3.2.

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. - 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 В соответствии с ГОСТ 17.2.3.01 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) ± δ, %
Формальдегид	От 0,01 до 0,6 включит.	8,5	24	13	36	25

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

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

Т а б л и ц а 2 – Средства измерений

Наименование средств измерения	Обозначение документа	Метрологические характеристики
Фотоэлектроколориметр	ТУ 3-3.2164-89	Предел погрешности по коэффициенту пропускания ± 1 % при длине волны 655 нм
Весы высокого (II) класса точности	ГОСТ Р 53228-2008	Наибольший предел взвешивания 220 г дискретностью 0,1 мг
Весы среднего (III) класса точности	ГОСТ Р 53228-2008	Наибольший предел взвешивания 510 г дискретностью 10 мг
Секундомер механический	ТУ 25-1894.003-90	СО Спр-2б-010

Окончание таблицы 2

Наименование средств измерения	Обозначение документа	Метрологические характеристики
Барометр анероид М-67	ТУ 2504-1797-75	От 610 до 790 мм рт. ст.
Термометр лабораторный шкальный, тип ТЛ-2	ТУ 25-2021.003-88	Цена деления 1 ^{0}С, пределы от 0 °С до 55 °С,
Электроаспиратор модели УОПВ 4-40 или модель ОП-412ТЦ	ТУ 4213-004-73332721-2005 производитель ЗАО «Оптэк»	Предел основной относительной погрешности измерения объёма отобранной пробы ± 5 %
Счетчик газа диафрагменный типа ВКG (1,6)	Государственный реестр № 14080-01	Пределы допускаемой погрешности ± 3 %
Колбы мерные исполнения 2, класс точности 2	ГОСТ 1770-74	Вместимость 50 см^3 – 2 шт.; вместимость 100 см^3 – 10 шт.; вместимость 1000 см^3 – 1 шт.
Пипетки градуированные исполнения 4, класс точности 2	ГОСТ 29227-91	Вместимость 1 см^3 – 2 шт.; вместимость 2 см^3 – 2 шт.; вместимость 5 см^3 – 2 шт.; вместимость 10 см^3 – 1 шт.
Бюретки исполнения 3, класс точности 2	ГОСТ 29251-91	Вместимость 125 см^3 с ценой деления 0,1 см^3 – 2 шт.
Цилиндры исполнения 1	ГОСТ 1770-74	Вместимость 100 см^3 – 1 шт.; вместимость 250 см^3 – 1 шт.
Государственный стандартный образец (ГСО) состава водного раствора формальдегида с массовой концентрацией 1 г/дм^3	ГСО 8639-2004	Пределы допускаемой погрешности (при P = 0,95) ± 1 %

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

Т а б л и ц а 3 – Вспомогательные устройства

Наименование вспомогательного устройства	Обозначение документа	Характеристика вспомогательного устройства
Поглотительные приборы Рыхтера	ТУ 25-11-1136-75	-
Пробирки П4-15-1423 ХС	ГОСТ 25336-82	-
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 материалы, указанные в таблице 4.

Таблица 4 – Материалы

Наименование материала	Обозначение документа	Характеристика материала
Батист белый	-	-
Трубка полихлорвиниловая	ГОСТ 5496-78	Диаметр 6,0 мм
Фильтровальная бумага	-	-
Фильтры «синяя лента»	ТУ 03-11-03	Диаметр 9,0 см

5.4 При выполнении измерений применяются следующие реактивы, указанные в таблице 5.

Таблица 5 - Реактивы

Наименование реактива	Обозначение документа	Квалификация
Вода дистиллированная	-	-
Кислота серная	ГОСТ 4204-72	х.ч.
Кислота соляная	ГОСТ 3118-77	х.ч.
Натрия гидроокись (гидроксид)	ГОСТ 4328-77	х.ч.
Спирт этиловый	ГОСТ Р -51652-2000	Ректификат
Фенилгидразин солянокислый	ТУ 6-09-07-1688-89	ч.
Хлорамин Б	ГОСТ 12.1.007-76	-
Формальдегид	ГОСТ 1625-75	35-40 %–й раствор (формалин)
Иод	ТУ 2642-001-23164744-2002	0,1 моль/дм^3 (0,1 Н), стандарт-титр
Натрий серноватистокислый (тиосульфат), пятиводный	ТУ 2642-001-23164744-2002	0,1 моль/дм^3 (0,1 Н), стандарт-титр
Крахмал	ГОСТ 10163-76	-
Калий иодистый	ГОСТ 4232-74	х.ч.
Калий двухромовокислый	ГОСТ 4220-75	х.ч.

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

6 Метод измерений

Метод измерений основан на улавливании формальдегида из воздуха раствором серной кислоты и его фотометрическом определении по образовавшемуся в результате взаимодействия в кислой среде формальдегида с фенилгидразином гидрохлоридом и хлорамином Б окрашенному соединению.

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 иных нормативных документов 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 подсоединить поглотительное устройство (поглотитель Рыхтера, сорбционную трубку или систему сорбционных трубок в соответствии с требованиями настоящей методики) к электроаспиратору, установить 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 и провести измерения в трех пробах контрольного раствора с заданными концентрациями формальдегида.

8.4 Если полученные по 8.3 результаты контроля будут удовлетворять нормативам, приведенным в разделе 14, оператор может быть допущен к проведению анализа.

9 Требования к условиям измерений

9.1 При выполнении измерений в химической лаборатории соблюдают 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 ^{0}С до 40 ^{0}С.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов

10.1.1 Вода дистиллированная

При измерении концентраций формальдегида в атмосферном воздухе используется свежеперегнанная дистиллированная вода.

10.1.2 Фенилгидразин солянокислый, 5 %-й раствор

5 г фенилгидразина солянокислого растворяют в дистиллированной воде. Объём доводят до 100 см^3. Раствор готовят в день анализа. При наличии мути фильтруют через фильтр «синяя лента».

10.1.3 Смесь этанола с фенилгидразином

К 10 см^3 этанола приливают 2 см^3 5 %-го раствора фенилгидразина и перемешивают.

10.1.4 Хлорамин Б, 0,5 %-й раствор

0,25 г хлорамина Б растворяют в дистиллированной воде. Объем доводят до 50 см^3. Раствор готовят в день анализа.

10.1.5 Рабочий раствор формальдегида для градуировки с массовой концентрацией формальдегида 10 мкг/см^3

Готовят путём разбавления 1 см^3 ГСО с массовой концентрацией 1 г/дм^3 в мерной колбе вместимостью 100 см^3 дистиллированной водой. Раствор готовят перед применением.

Примечание – В случае отсутствия ГСО аттестованные растворы готовят в соответствии с приложением Г.

10.1.6 Рабочий раствор формальдегида для градуировки с массовой концентрацией 1 мкг/см^3

Получают разбавлением раствора 10.1.5 в 10 раз. Рабочий раствор готовят перед применением.

10.1.7 Поглотительный раствор – серная кислота, раствор 0,005 моль/дм^3

Готовят добавлением 0,27 см^3 концентрированной серной кислоты к 1000 см^3 дистиллированной воды.

10.1.8 Кислота серная, 20 %-й раствор

К 80 см^3 дистиллированной воды осторожно прибавляют 11 см^3 концентрированной серной кислоты.

10.2 Установление градуировочной характеристики

10.2.1 Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности от массы формальдегида в жидкой пробе объемом 5 см^3, устанавливают по растворам для градуировки, приготовленным в пяти сериях. Каждую серию, состоящую из семи растворов для градуировки, готовят из свежеприготовленных рабочих растворов формальдегида по 10.1.5 и 10.1.6 в мерных колбах вместимостью 100 см^3. Для этого в каждую колбу вносят от 30 до 50 см^3 поглотительного раствора по 10.1.7, рабочий раствор в соответствии с таблицей 6, доводят уровень раствора поглотительным раствором и тщательно перемешивают.

Таблица 6 – Растворы для установления градуировочной характеристики при определении формальдегида

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем рабочего раствора, (с=1 мкг/см^3), см^3	4,0	10	-	-	-	-	-
Объем рабочего раствора, (с=10 мкг/см^3), см^3	-	-	2	4	6	10	20
Масса формальдегида в 5 см^3 раствора, мкг	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0	10,0
Примечание – Знак «-» означает, что указанный рабочий раствор не добавляют							

10.2.2 Для установления градуировочной характеристики отбирают по 5 см^3 каждого раствора для градуировки. В каждую пробирку приливают 1,2 см^3 свежеприготовленной смеси этанола с фенилгидразином по 10.1.3 и перемешивают. Через 15 мин добавляют 1 см^3 0,5 %-го раствора хлорамина Б и опять перемешивают. Через 10 мин к каждой пробе добавляют по 2 см^3 20 %-го раствора серной кислоты, перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность при длине волны 520 нм по отношению к воде в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 20 мм.

10.2.3 Одновременно проводят измерение оптической плотности нулевого раствора, в качестве которого используют поглотительный раствор, к которому добавляют те же реактивы. Действительные значения оптической плотности находят по разности оптической плотностей растворов для градуировки и нулевого раствора.

Градуировочную характеристику устанавливают по семи точкам, на основании средних арифметических значений результатов измерений из пяти серий растворов для градуировки каждой концентрации.

Пример записи данных измерения оптической плотности для градуировки приводят в таблице 7.

Т а б л и ц а 7 – Результаты измерения оптической плотности растворов для градуировки

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

10.2.4 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;

D_i – среднее значение оптической плотности i-го раствора;

i – номер раствора для градуировки;

r_n' – предел повторяемости результатов измерений оптической плотности раствора (соответствует вероятности P = 0,95), %. Для числа измерений n = 5 предел повторяемости r_5' = 12 % в соответствии с приложением А.

10.3 Построение градуировочного графика

10.3.1 В качестве аналитического сигнала при построении градуировочного графика используют величины, определяемые как разность средних значений оптической плотности растворов для градуировки и нулевого раствора.

$$Y_i = \overline{D}_i - \overline{D}_0, \quad \ldots.(2)$$

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

D_0 – среднее значение оптической плотности нулевого раствора.

10.3.2 При построении градуировочной характеристики в виде графика задают следующий масштаб:

- 1 см по оси абсцисс X соответствует массе m, равной 0,25 мкг формальдегида в 5 $см^3$ раствора;

- 1 см по оси ординат Y соответствует 0,025 единиц оптической плотности.

Примечание - Вместо графика можно использовать коэффициент, рассчитанный методом наименьших квадратов для функции вида $M = K \cdot Y$.

10.3.3 Проверку приемлемости градуировочной характеристики проводят по исходным данным, которые использовались для её построения. 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. По их величине и по градуировочной характеристике определяют массу формальдегида в 5 $см^3$ раствора m_i, мкг.

10.3.4 Установленную градуировочную характеристику признают приемлемой при выполнении условия

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

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

m_i – значение массы формальдегида в 5 см^3 i-го раствора для градуировки, приписанное этому раствору при его приготовлении (см. таблицу 6);

$K' = \delta'$ – норматив приемлемости градуировочной характеристики формальдегида, равный 14 % в соответствии с приложением А.

Если условие не выполняется, необходимо установить новую градуировочную характеристику по 10.2.

10.4 Подготовка электроаспиратора к отбору проб

10.4.1 Если для отбора проб используют не электроаспиратор УОПВ 4-40 со встроенным газовым счетчиком, а электроаспиратор другой модели, например ОП-412 ТЦ, подготовка его к отбору заключается в проверке показаний ротаметра по газовому счетчику. При помощи газового счетчика определяют действительное значение величины расхода воздуха при установлении по ротаметру расхода 1,0 дм^3/мин. Для этого к входу ротаметра с расходом от 0,2 до 2 дм^3/мин присоединяют обычно используемый при отборе проб поглотитель Рыхтера. К входу этой системы присоединяют газовый счетчик, включают аспиратор, устанавливают по ротаметру расход 1,0 дм^3/ мин и пропускают воздух в течение 20 мин.

10.4.2 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 1,0 дм^3/мин. Разница между объемом, измеренным счетчиком и при помощи ротаметра, не должна превышать 2000 см^3 (10 %).

Уточненная величина расхода воздуха должна быть указана на этикетке, прикрепленной к проверенному каналу электроаспиратора.

Рекомендуемая частота проверки при постоянной работе – один раз в месяц.

10.5 Отбор проб

10.5.1 Для определения разовых концентрации формальдегида исследуемый воздух аспирируют через поглотительный прибор Рыхтера, содержащий 6 см^3 поглотительного раствора, с расходом 1,0 дм^3/мин в течение 20 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 закрываются заглушками.

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

Пробы в процессе отбора и при хранении необходимо защищать от прямого солнечного света. Отобранные пробы анализируют в день отбора, при хранении в холодильнике в течение 2-3 дней.

11 Порядок выполнения измерений

В лаборатории доводят уровень в поглотительном приборе водой до 6 $см^3$ и перемешивают. Затем переносят жидкость из поглотительного прибора в пробирку и отбирают 5 $см^3$ раствора для анализа. Проводят анализ, как описано в 10.2, измерение проводят в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 20 мм при длине волны 520 нм. Аналогично анализируют три нулевых пробы, в качестве которых используют по 5 $см^3$ поглотительного раствора. Время от добавления последнего реактива до измерения оптической плотности должно быть для всех проб одинаково. Температура при анализе и градуировке не должна различаться более чем на 5 ^0C.

Массу формальдегида в каждой пробе находят по градуировочной характеристике по разности оптических плотностей растворов пробы и нулевого раствора.

12 Обработка результатов измерений

12.1 Массовую концентрацию формальдегида в исследуемом объеме воздуха С находят по формуле

$$C=\frac{m\cdot V_P}{V_0\cdot V_a}, \qquad (4)$$

где m – масса формальдегида в анализируемом объеме пробы, найденная по градуировочной характеристике мкг;

V_P – общий объем раствора, $см^3$;

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

V_0 – объем отобранной пробы воздуха, приведенной к нормальным условиям, дм^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 Объем взятого на анализ воздуха приводят к нормальным условиям по формуле

$$V_0 = \frac{V_t \cdot 273 \cdot P}{(273 + t) \cdot P_0}, \quad (5)$$

где V_t – объем взятого на анализ воздуха при температуре t и давлении P в месте отбора пробы, дм^3;

P – атмосферное давление в месте отбора, гПа (мм рт. ст.);

t – температура воздуха, пропущенного через ротаметр, ^{0}C;

P_0 – атмосферное давление при нормальных условиях (760 мм рт. ст. или 1013 ГПа).

Примечание – 1 мм рт. ст. = 1,33 гПа.

12.3 Среднесуточную концентрацию рассчитывают как среднеарифметическое значение концентраций разовых проб, полученных через равные промежутки времени в течение суток (не менее четырех раз).

13 Оформление результатов измерений

13.1 Результаты измерений приводят в виде

$$C_{НСОН} \pm 0{,}01 \cdot \delta \cdot C_{НСОН}, \quad (6)$$

где $C_{НСОН}$ – массовая концентрация формальдегида в воздухе, мг/м^3; при P = 0,95;

δ – относительная погрешность, указанная в таблице 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 -

$$C_{HCOH} = (0{,}0350 \pm 0{,}0088)\ мг/м^3.$$

13.3 Если массовая концентрация формальдегида ниже нижней границы измерений, то 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 приведены в приложении А.

Эти нормативы рассчитаны на основании показателей, полученных в лаборатории в условиях внутрилабораторной прецизионности, и представлены в таблице 8.

Т а б л и ц а 8 – 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 0,2 до 10,0	3	6	14

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 3 в соответствии с таблицей 8.

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.

4.1.2 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 прецизионности в условиях повторяемости, при этом используют контрольные карты Шухарта, которые строят с учетом рекомендаций РМГ-76. Пример построения контрольной карты приведен в приложении Б.

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

14.1.4 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 стабильности 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.

14.2.2 Для обеспечения достоверности результатов анализов регулярно проводят проверку градуировочного графика и оперативный контроль показателей качества, нормативы которого приведены в приложении А. Проверку градуировочного графика следует проводить при каждой смене партии реактивов, но не реже одного раза в квартал.

14.2.3 Контроль проводят по растворам, приготавливаемым аналогично растворам для градуировки № 2 и № 7 в соответствии с таблицей 6. Каждый раствор готовят в трех сериях; одновременно готовят нулевой раствор. Измерения оптической плотности растворов проводят по 10.2. Проверку приемлемости трех результатов измерений оптической плотности растворов проводят по условию (1) с нормативом для формальдегида r_3' равным 10 % в соответствии с приложением А.

14.2.4 Градуировочную характеристику признают стабильной при выполнении условия (3) с нормативом для формальдегида δ', равным 14 % в соответствии с приложением А.

Если условие не выполняется, необходимо установить новую градуировочную характеристику по 10.2.

14.3 Оперативный контроль повторяемости результатов измерений оптической плотности формальдегида в растворе

14.3.1 Оперативный контроль повторяемости проводят один раз в день, анализируя вместе с отобранными пробами две одинаковые дозы раствора для установления градуировочной характеристики. Средством контроля служит раствор с массовой концентрацией 0,5 или 2,0 мкг формальдегида в 5 $см^3$ раствора. Используется свежеприготовленный

раствор. При контроле в две пробирки отбирают по 5 $см^3$ этого раствора, анализируют по 10.2.

14.3.2 Далее измеряют оптическую плотность растворов по 11. Результат контроля признают удовлетворительным при выполнении условия (1) с нормативом контроля для формальдегида r_2', равным 8 % в соответствии с приложением А.

14.3.3 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 проводят один раз в неделю. Для оценки точности результатов измерений могут быть использованы результаты, полученные при контроле повторяемости. Результаты контроля точности считают удовлетворительными при выполнении условия (3).

14.5 Оперативный контроль повторяемости и точности измерений массовой концентрации формальдегида в газовых смесях

14.5.1 Контроль повторяемости измерений может быть реализован при наличии в лаборатории источника микропотока формальдегида. При контроле проводят отбор и анализ двух проб газовой смеси одинаковой концентрации. Контролируют повторяемость и точность результатов измерений.

14.5.2 Результаты контроля повторяемости признают удовлетворительными при выполнении следующего условия

$$\frac{2\cdot(X_{max}-X_{min})}{X_{max}+X_{min}}\cdot 100 \leq r_{HCOH}, \qquad (7)$$

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 фазы, при Р = 0,95 этот норматив составляет 24 % в соответствии с приложением А.

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

$$\frac{|X-C|}{C}100 \leq K \qquad (8)$$

где X – результат измерения массовой концентрации формальдегида в смеси на выходе из генератора, мг/м^3, приведенный к нормальным условиям.

С – значение массовой концентрации формальдегида, приписанное газовой смеси на выходе генератора (при 0 ^{0}С и 101,3 гПа), мг/м^3;

Если по паспортным данным значение массовой концентрации формальдегида, приписанное газовой смеси на выходе генератора, указано при 20 ^{0}С, то для приведения к 0 ^{0}С это значение умножают на 1,07.

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

Примечание – К = δ.

Приложение А

(обязательное)

Нормативы для проведения внутреннего контроля

Нормативы для проведения внутреннего контроля получены на основе показателей точности, приведенных в таблице 8, и представлены в таблице А.1.

Таблица А.1

Наименование операции	Номер пункта настоящей методики	Способ расчета	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 14.2	Размах результатов n измерений оптической плотности раствора, проанализированного на содержание формальдегида, отнесенный к среднему арифметическому, вычисляют по формуле (1)	(для P = 0,95) $r_5' = 12$ % $r_3' = 10$ %
Проверка приемлемости градуировочной характеристики	10.3	Вычисляют по формуле (3)	$\delta' = 14$ %
Контроль стабильности градуировочной характеристики	14.1	Вычисляют по формуле (3)	$\delta' = 14$ %
Оперативный контроль повторяемости результатов измерений оптической плотности раствора, анализируемого на содержание формальдегида	14.3	Разность результатов двух измерений, отнесенная к среднему арифметическому значению по формуле (1)	(для P = 0,95) $r_2' = 8$ %
Оперативный контроль точности результатов измерений содержания формальдегида в анализируемом растворе	14.4	Модуль относительного отклонения результатов измерения от приписанного значения массовой концентрации формальдегида в растворе вычисляют по формуле (3)	$\delta' = 14$ %

Окончание таблицы А.1

Наименование операции	Номер пункта настоящей методики	Способ расчета	Норматив
Контроль точности измерений объема пробы воздуха	10.4.2	Разность между объёмом пробы воздуха, который должен отбирать аспиратор, и объёмом, измеренным газовым счётчиком, отнесенная к показаниям газового счётчика	2000 см^3 10 %
Контроль точности результатов измерений массовой концентрации формальдегида в газовой смеси	14.5.3	Модуль относительного отклонения результатов измерения от приписанного значения массовой концентрации формальдегида в газовой смеси вычисляют по формуле (8)	(для P = 0,95) $\delta_{нсон}$=25 %
Оперативный контроль повторяемости результатов измерений концентрации формальдегида в газовой смеси	14.5.2	Разность результатов измерения двух проб, последовательно отобранных из поверочной газовой смеси вычисляют по формуле (7)	(для P = 0,95) r = 24 %

Приложение Б

(рекомендуемое)

Контрольные карты Шухарта

Б.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.

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

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

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 $\sigma'_r = 3$ (см. таблицу 8).

Расчет предела предупреждения UCL и предела действия LCL выполняется по формулам

$$UCL = D \cdot \sigma_r', \qquad (Б.2)$$

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

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.

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

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

где r' – значение предела повторяемости;

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

Б.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, чистоту кювет и посуды, проверяют работу оператора, качество реактивов и дистиллированной воды.

Б.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 концентрацией 2 мкг формальдегида в 5 $см^3$ пробы. Результаты контроля приведены в таблице Б.1.

Таблица Б.1

X_1, мкг/5 $см^3$	X_2, мкг/5 $см^3$	$\lvert X_1 - X_2 \rvert$, мкг/5 $см^3$	$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$, мкг/5 $см^3$	$r' = 100 \cdot \frac{\lvert X_1 - X_2 \rvert}{\overline{X}}$, %
2,10	1,90	0,200	2,00	10,0
2,20	2,10	0,100	2,15	4,7
2,20	1,95	0,25	2,075	12,0
2,05	2,00	0,050	2,00	2,5
2,10	2,00	0,100	2,05	4,9
1,90	1,85	0,050	1,90	2,6
2,05	1,95	0,100	2,00	5,0
2,00	1,95	0,050	2,00	2,5
1,85	1,95	0,100	1,90	5,3
2,15	2,05	0,100	2,10	4,8
2,20	2,15	0,050	2,20	2,3
2,00	1,950	0,050	2,00	2,5
1,95	2,000	0,050	2,00	2,5
2,00	2,000	0,000	2,00	0,0

Окончание таблицы Б.1

X_1, мкг/5 см^3	X_2, мкг/5 см^3	$\lvert X_1 - X_2 \rvert$, мкг/5 см^3	$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$, мкг/5 см^3	$r' = 100 \cdot \frac{\lvert X_1 - X_2 \rvert}{\overline{X}}$, %
2,10	2,000	0,100	2,05	4,9
1,90	1,850	0,050	1,90	2,6
1,85	1,800	0,050	1,80	2,8
1,95	1,850	0,100	1,90	5,3
2,00	2,100	0,100	2,05	4,9
2,20	2,000	0,200	2,10	9,5
1,95	1,800	0,150	1,90	7,9
2,05	1,850	0,200	2,00	10,0
2,00	1,950	0,050	2,00	2,5
1,85	1,800	0,050	1,80	2,8
2,50	2,520	0,020	2,50	0,8
2,48	2,485	0,005	2,50	0,2
2,47	2,480	0,010	2,50	0,4
2,00	1,950	0,050	2,00	2,5
1,95	1,900	0,050	1,90	2,6
2,05	2,100	0,050	2,10	2,4

Б.5 Находим: средняя линия 1,128·3 = 3,38 %, предел предупреждения 2,834·3 = 8,5 %, предел действия 3,686·3 = 11,06 %. Построенная карта Шухарта приведена на рисунке Б.1.

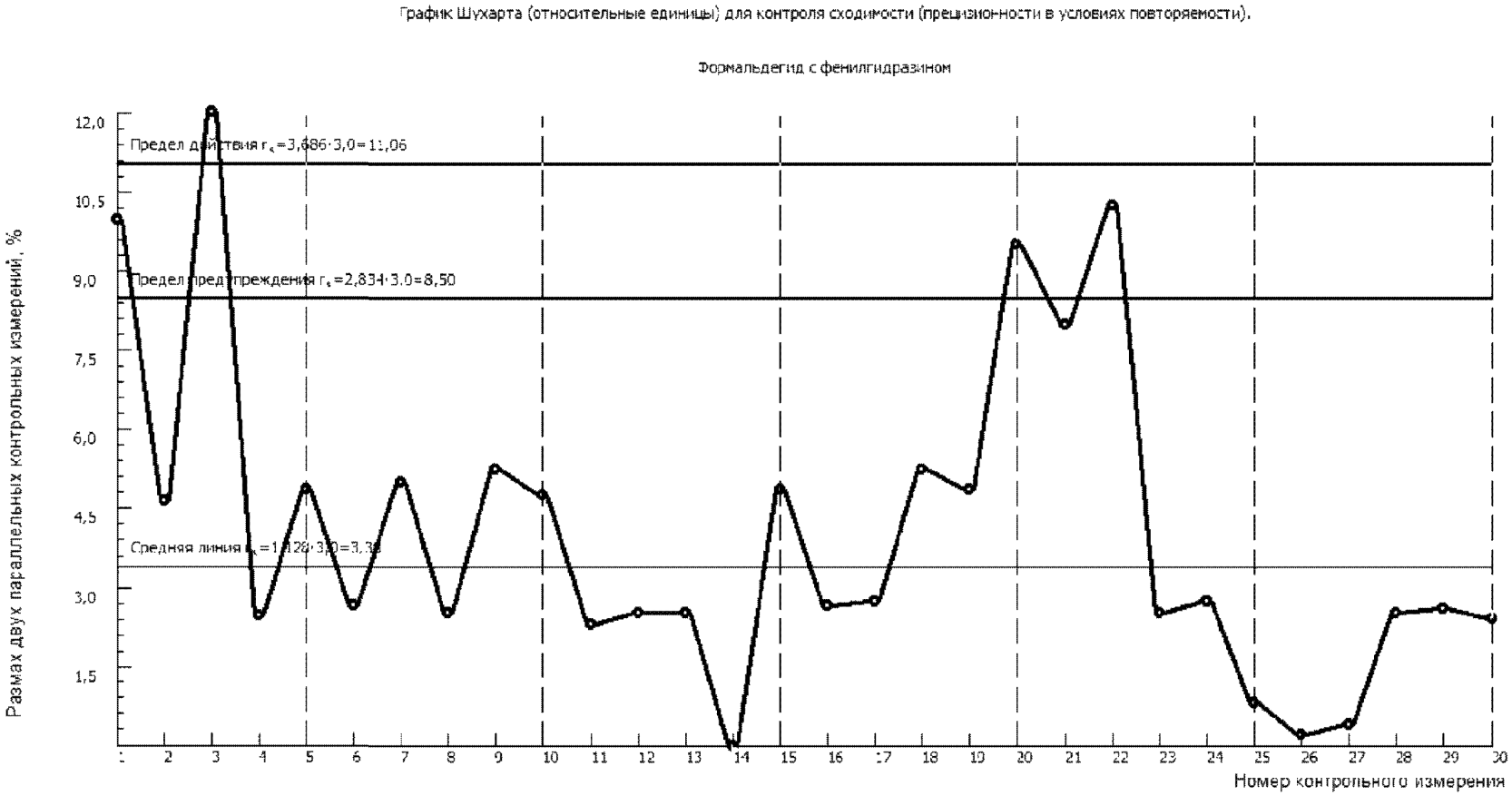

Рисунок Б.1 - Пример построения карты Шухарта для контроля прецизионности в условиях сходимости (повторяемости)

Приложение В

(обязательное)

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

В.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.

В.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 $см^3$ 20 %-го раствора серной кислоты, 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.

В.3 Проводят контрольное титрование, для чего к 20 $см^3$ дистиллированной воды прибавляют все реактивы и проводят титрование по В.2.

По результатам титрования рассчитывают коэффициент поправки К по формуле

$$K = \frac{20}{V - V_1}, \qquad (В.1)$$

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

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

Приложение Г

(обязательное)

Методика приготовления аттестованных растворов формальдегида АР1-CH_2O, АР2-CH_2O и АР3-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.1.

Таблица Г.1

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора		
	АР1-CH_2O	АР2-CH_2O	АР3-CH_2O
Аттестованное значение массовой концентрации формальдегида, мкг/см^3	1000	10	1
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации формальдегида, (Р=0,95), мкг/см^3	15,68	0,187	0,019

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

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.2.

Таблица Г.2 – Реактивы

Наименование реактива	Обозначение документа	Квалификация
Формальдегид, 35-40 %-й раствор (формалин)	ГОСТ1625-89	-
Йод	ТУ 6642-001-23164744-2002	Раствор 0,05 моль/дм^3 (0,1н) стандарт-титр
Натрия тиосульфат $Na_2S_2O_3$	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 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. В 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 бихромату 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 $см^3$ дистиллированной 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 и АР3-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 йода 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.4.3 Приготовление аттестованного раствора АР3- CH_2O

Раствор АР3-CH_2O с массовой концентрацией формальдегида 1 мкг/см^3 готовят путём разбавления 10 см^3 раствора АР2-CH_2O в мерной колбе вместимостью 100 см^3 дистиллированной водой. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию формальдегида 1 мкг/см^3.

Аттестованное значение массовой концентрации формальдегида в растворе АР3-CH_2O с массовой концентрации 1 мкг/см^3 рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{C_2 \cdot V_3}{V_4}, \qquad (Г.3)$$

где C_3 – значение массовой концентрации формальдегида, приписанное раствору АР3-CH_2O, мкг/см^3;

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

V_3 – номинальный объём раствора с концентрацией C_2, отбираемого пипеткой, см^3;

V_4 – вместимость мерной колбы, см^3.

Г.5 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованных растворов АР1-CH_2O, АР2-CH_2O и АР3-CH_2O

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

$$\Delta_1 = C_1\sqrt{\left(\frac{\Delta v_к}{V_к}\right)^2+\left(\frac{\Delta v_р}{V_р}\right)^2+\left(\frac{\Delta_т}{C_т}\right)^2+\left(\frac{\Delta_ф}{V_ф}\right)^2}, \qquad (Г.4)$$

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, израсходованного 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, см^3;

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

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-CH_2O равен

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

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

$$\Delta_2 = C_2\sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_1}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_2}{V_2}\right)^2}, \qquad (Г.5)$$

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.5.3 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР3-CH_2O Δ_3, мкг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta_3 = C_3\sqrt{\left(\frac{\Delta_2}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_3}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_4}{V_4}\right)^2}, \qquad (Г.6)$$

где C_3 – приписанное раствору АР3-CH_2O значение массовой концентрации формальдегида, мкг/см^3;

Δ_2 – погрешность приготовления раствора АР2-CH_2O, мкг/см^3;

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

Δv_3 – предельное значение возможного отклонения объёма V_3 от номинального значения, см^3;

V_3 – объём раствора АР2-CH_2O, отбираемый пипеткой, см^3;

Δv_4 – предельное значение вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3;

V_4 – номинальная вместимость мерной колбы, см^3.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР3-CH_2O равен

$$\Delta_3 = 1\sqrt{\left(\frac{0{,}187}{10}\right)^2 + \left(\frac{0{,}004}{10}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2} = 0{,}019 \quad \text{мкг/см}^3.$$

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.

Аттестованные растворы АР2-CH_2O и АР3-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, фотометрический метод с фенилгидразином

Лист регистрации изменений

Номер изме-нения	Номер страницы				Номер доку-мента (ОРН)	Подпись	Дата	
	изме-нен-ной	заме-нен-ной	новой	внесе-ния измене ния			внесе-ния измене ния	введе-ния изме-нения

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ
РД 52.04.824–2015

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

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