ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия на окружающую среду»



_____ Цветков

"27" _____ 2005 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПРОБАХ ПОЧВ, ОСАДКАХ СТОЧНЫХ ВОД И ОТХОДОВ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ХРОМОТРОПОВОЙ КИСЛОТОЙ

ПНД Ф 16.1:2.3:3.45-05

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2005 г.

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит ФГУ «ФЦАО»

Методика рассмотрена и одобрена научно-техническим советом ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГУ «ФЦАО»).

НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений содержания формальдегида в пробах почв, осадков сточных вод и отходов фотометрическим методом.

Диапазон измерения массовой концентрации формальдегида для почв от 0,05 до 5,0 мг/кг, для отходов и осадков сточных вод – от 0,05 до 100 мг/кг.

Определению мешают диметилдиоксан и уротропин, т.к. в процессе загрязнения растворов в сильнокислой среде происходит их гидролиз, приводящий к образованию формальдегида. Поэтому данный метод позволяет определить лишь сумму свободного и связанного формальдегида. Определению мешает ацетальдегид (в концентрациях нескольких граммов в 1 $дм^3$), который извлекается при отгонке из почвы и реагирует с хромотроповой кислотой. Остальные альдегиды определению не мешают. Определению не мешает также глиоксаль, уксусная и щавелевые кислоты, ацетон и глицерин.

1 ПРИНЦИП МЕТОДА

Метод основан на извлечении формальдегида из почвы перегонкой с водяным паром в сильнокислой среде и определении при содержании в отгоне фотометрическим методом по цветной реакции с хромотроповой кислотой при длине волны 570 нм.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

– оценке возможности использования результатов анализа при реализации методики в конкретной лаборатории.

Таблица 1 - Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0.95$), $\pm\delta$, %
Почва			
От 0,05 до 5 вкл.	10	16	32
Отходы, осадки сточных вод			
От 0,05 до 5 вкл.	11	16	32
Св. 5 до 100 вкл.	9	12	24

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1 Средства измерений

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны 570 нм

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 50 мм

Весы лабораторные аналитические, общего назначения типа ВЛР-200	ГОСТ 24104-2001
Гири	ГОСТ 7328-2001
Пипетки градуированные вместимостью 2, 5, 10 $см^3$	ГОСТ 29227-91
Колбы мерные 1-250-2, 1-100-2	ГОСТ 1770-74

Цилиндры мерные вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 1770-74
Государственный стандартный образец (ГСО) состава раствора формальдегида 1 $мг/см^3$ с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1%	ГСО 1625-89
Пробирки термостойкие вместимостью 50 $см^3$ с меткой 20 $см^3$	ГОСТ 1770-74

3.2 Вспомогательное оборудование, посуда

Плитка электрическая с регулятором температуры и закрытой спиралью	ГОСТ 14919-83
Водяная баня	ТУ 46-22-606-75
Сушильный шкаф (до 200°С)	ТУ 50-239-84
Колбы конические Кн –1–200	ГОСТ 25336-82
Перегонный аппарат с колбой для перегонки ёмкостью 500 $см^3$, насадки с капельной воронкой и прямым холодильником, все соединения на шлифах	ГОСТ 25336-82

3.3 Реактивы и материалы

Кислота серная х.ч.	ГОСТ 4204-77
Соль натриевая хромотроповой кислоты ч.д.а.	ТУ 6-09-50-2312
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72

Примечание: Допускается применение иных средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным выше и обеспечивают нормируемую точность измерений.

Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

4.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

4.2 Электробезопасность при работе с электроустановками соблюдается по ГОСТ 12.1.019-79.

4.3 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

4.4 Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности в соответствии с инструкциями, прилагаемыми к приборам. Организация обучения работающих безопасности труда производится по ГОСТ 12.0.004-90.

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой фотометрического анализа и изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотоэлектроколориметра.

6 УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

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

атмосферное давление (84-106) кПа;

температура воздуха (20±5)°С;

относительная влажность воздуха не более 80 % при t = 25°С;

напряжение питания электросети (220 ± 22) В;

частота переменного тока (50 ± 1) Гц.

7 ОТБОР ПРОБ

Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб», ГОСТ

17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Метод отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа», ГОСТ 17.1.5.01-80 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность» или другими нормативными документами, утвержденными и применяемыми в установленном порядке.

Для определения формальдегида в почве взвешивают 50 г или 100 г в зависимости от ее структуры. Если почва легкая, то отбирают 50 г, иначе будет сильное вспенивание и выброс реакционной массы из колбы в отгон.

Для анализа отходов и осадков сточных вод отбирают от 2,5 до 50 г пробы в зависимости от предполагаемого содержания формальдегида.

Допускается хранение проб не более суток в холодильнике при температуре от 0°С до 5°С, но лучше приступать к анализу немедленно.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка прибора

Подготовку прибора к работе проводят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора.

8.2 Приготовление растворов

8.2.1 Натриевая соль хромотроповой кислоты, 2% раствор

Растворяют 1 г натриевой соли хромотроповой кислоты в дистиллированной воде, фильтруют через небольшой складчатый фильтр и фильтрат доводят дистиллированной водой до 50 $см^3$.

Применяют всегда свежеприготовленный раствор.

8.2.2 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочный раствор №1 с концентрацией 0,01 $мг/см^3$ формальдегида готовят соответствующим разбавлением ГСО раствора формальдегида дистиллированной водой.

Срок хранения раствора при температуре 2-5°С – 1 месяц.

Градуировочный раствор №2 с концентрацией 0,001 мг/см^3 формальдегида готовят соответствующим разбавлением градуировочного раствора №1 дистиллированной водой. Раствор используют свежеприготовленным.

При отсутствии ГСО градуировочные растворы можно приготовить из 40% раствора формальдегида (см. Приложение А).

8.3 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией формальдегида от 0 до 0,25 мг/дм^3. Условия проведения анализа должны соответствовать п. 6.

Состав и количество образцов для градуировки для построения градуировочного графика приведены в табл. 2.

Для всех градуировочных растворов погрешности, обусловленные процедурой приготовления, не превышают 3 % относительно приписанного значения массовой концентрации формальдегида.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки при определении формальдегида

N	Концентрация формальдегида, мг/250 см^3	Объем градуировочного раствора №1, см^3	Объем градуировочного раствора №2, см^3	Объем колбы, см^3
1	0,00	0,0	0,0	100
2	0,0125		5,0	100
3	0,025		10,0	100
4	0,050	2,0		100
5	0,100	4,0		100
6	0,150	6,0		100
7	0,200	8,0		100
8	0,250	10,0		100

Образцы для градуировки (табл.2) разбавляют свежеперегнанной дистиллированной водой до метки.

В ряд пробирок набирают по 5 $см^3$ стандартных растворов и далее поступают как при анализе пробы (п.9.2). По показаниям спектрофотометра строят калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации формальдегида при длине волны 570 нм.

Анализ градуировочных образцов проводят в порядке возрастания их концентрации. Каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

8.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в месяц или при смене основных реактивов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в табл. 2).

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

$$| X - C | \le 1{,}96 \cdot 0{,}01 \cdot C \cdot \sigma_{R_л},$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации формальдегида в образце для градуировки, мг;

C – аттестованное значение массовой концентрации формальдегида в образце для градуировки, мг;

$\sigma_{R_л}$ – среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

Примечание. Допустимо среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\sigma_{R_л} = 0{,}84 \cdot \sigma_R$, с

последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения σ_R приведены в таблице 1.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют ее контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

8.5 Определение влажности пробы

Определение влажности в пробе проводят по ГОСТ 28268-89 «Почвы. Методы определения влажности, максимально гигроскопичной влажности и влажности устойчивого завядания растений», и по ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.27-02 «Методика выполнения измерений массовой доли влаги (влажности) в осадках, шламах, донных отложениях, активном иле очистных сооружений гравиметрическим методом».

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Навеску пробы помещают в колбу вместимостью 500 $см^3$ и приливают 300 $см^3$ дистиллированной воды. Колбу помещают в колбонагреватель, присоединяют холодильник и проводят отгонку. Одновременно проводят определение влаги в почве. Содержимое колбы необходимо периодически перемешивать, чтобы почва в колбе не припекалась. Когда в приёмник отгонится 130-150 $см^3$ дистиллята, перегонную колбу охлаждают, добавляют ещё 100 $см^3$ дистиллированной воды и продолжают перегонку до тех пор, пока объём дистиллята не составит около 230 $см^3$. Дистиллят переносят в мерную колбу на 250 $см^3$ и разбавляют дистиллированной водой до метки.

9.2 В термостойкие пробирки наливают 5 $см^3$ дистиллята, 0,5 $см^3$ 2% раствора натриевой соли хромотроповой кислоты, постепенно добавляют 5 $см^3$ концентрированной серной кислоты и осторожно перемешивают. Пробирки помещают в кипящую водяную баню на 10 минут. Затем содержимое пробирок охлаждают и разбавляют водой до 20 $см^3$. Снова перемешивают раствор и фотометрируют в кюветах с толщиной оптического слоя 50 мм при длине волны 570 нм. Одновременно ставят холостой опыт, проводя его через все стадии анализа. Раствором сравнения служит свежеперегнанная дистиллированная вода.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию формальдегида в почве X (мг/кг) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(C - C_0) * 1000}{m},$$

где C – содержание формальдегида, найденное по градуировочному графику, мг;

C_0 – содержание формальдегида в холостом опыте, мг;

m – навеска пробы, взятая для анализа, в пересчете на абсолютно сухую, г;

1000-коэффициент пересчёта на 1 кг почвы (отхода).

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Значения предела воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/кг	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R, %
Почвы	
От 0,05 до 5 вкл.	45
Отходы, осадки сточных вод	
От 0,05 до 5 вкл.	45
Св. 5 до 100 вкл.	34

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

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Результат анализа X в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm \Delta$, P=0,95,

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X$. Значение δ приведено в таблице 1.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где

X – результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа.

12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

– оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с использованием метода варьирования навески

Образцами для контроля являются рабочие пробы.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = | X' - X |,$$

где X' – результат измерения массовой концентрации формальдегида в исходной (рабочей) пробе;

X – результат измерения массовой концентрации формальдегида в рабочей пробе, полученной путем варьирования навески.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{л,X'}^2 + \Delta_{л,X}^2},$$

где $\Delta_{л,X'}$, $\Delta_{л,X}$ - установленные в лаборатории при реализации методики значения характеристики погрешности результатов измерений массовой концентрации формальдегида в исходной (рабочей) пробе и в рабочей пробе, полученной путем варьирования навески, соответственно.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_д = 0{,}84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq K \quad (1)$$

При невыполнении условия (1) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (1) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Приготовление градуировочных растворов из 40% раствора формальдегида

А.1 Реактивы

- Формалин (40% раствор формальдегида)
- Йод, ГОСТ 4159-79 или
- стандарт-титр 0,05 моль/дм^3 эквивалента
- Натрий гидроксид, ГОСТ 4328-77
- Кислота соляная, ГОСТ 3118-77
- Натрия тиосульфат, ГОСТ 27068-86 или
- стандарт-титр, 0,1 моль/дм^3 эквивалента, ТУ-6-09-01-313
- Крахмал растворимый, ГОСТ 10163-76

А.2 Приготовление. Установление истинного содержания Формальдегида

В мерную колбу вместимостью 250 см^3 вносят 5 см^3 формалина и доводят дистиллированной водой до метки. Истинное содержание формальдегида в основном растворе устанавливают следующим образом: 5 см^3 раствора помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3 с притёртой пробкой, приливают 20 см^3 0,05 моль/дм^3 раствора йода и по каплям вносят 30% раствор натрия гидроксида до появления устойчивой бледно-жёлтой окраски. Колбу оставляют на 10 минут, затем осторожно добавляют 2,5 см^3 соляной кислоты (1:5), оставляют на 10 минут в темноте и оттитровывают избыток йода 0,1 моль/дм^3 раствором тиосульфата натрия.

Когда раствор станет светло-жёлтым, прибавляют несколько капель крахмала. Предварительно устанавливают количество тиосульфата натрия, расходуемое на титрование 20 см^3 0,05 моль/дм^3 раствора йода. По разности количества тиосульфата, израсходованного на контрольное титрование, и избытка йода устанавливают количество йода, которое пошло на окисление формальдегида. 1 см^3 0,05 моль/дм^3 раствора йода соответствует 1,5 мг формальдегида. Определив концен-

трацию формальдегида в растворе, соответствующим разбавлением дистиллированной водой готовят исходный градуировочный раствор, содержащий 100 мкг/ $см^3$ вещества.

Срок хранения раствора не более 10 дней при температуре 4°С.

Рабочий градуировочный раствор концентрацией 0,001 мг/$см^3$ готовят соответствующим разбавлением исходного раствора. Раствор используют свежеприготовленным.

0173

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 224.03.03.105 / 2005

Методика выполнения измерений массовой доли формальдегида в пробах почв, осадков
наименование измеряемой величины; объекта
сточных вод и отходов фотометрическим методом с хромотроповой кислотой
и метода измерений
разработанная Сетевой лабораторией анализа и мониторинга МПР России по Новгородской области
наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ
и регламентированная в ПНД Ф 16.1:2.3:3.45-05
обозначение и наименование документа
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.
Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов
по разработке методики выполнения измерений
вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

диапазон измерений, характеристики погрешности измерений (неопределенность измерений) и (или) характеристики составляющих погрешности (при необходимости – нормативы контроля)

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам.директора по научной работе [illegible] Медведевских

Зав.лабораторией [illegible] Панев

Дата выдачи: 27.06.2005г.

Срок действия: –

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

Приложение к свидетельству № 224.03.03.105 /2005
об аттестации методики выполнения измерений
массовой доли формальдегида в пробах почв, осадков сточных вод и отходов
фотометрическим методом с хромотроповой кислотой

1. Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), ±δ, %
Почвы			
От 0.05 до 5 вкл.	10	16	32
Отходы, осадки сточных вод			
От 0.05 до 5 вкл.	11	16	32
Св. 5 до 100 вкл.	9	12	24

2. Значения предела воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/кг	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R, %
Почвы	
От 0.05 до 5 вкл.	45
Отходы, осадки сточных вод	
От 0.05 до 5 вкл.	45
Св. 5 до 100 вкл.	34

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

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории

gost.e-ecolog.ru