ООО “Научно-производственная и проектная фирма “ЭКОСИСТЕМА”

НПК «АТМОСФЕРА»

УТВЕРЖДАЮ

Директор
ООО НППФ «Экосистема»
/ П.А. Богоявленский/

Председатель
НПК «Атмосфера»
/В.Н. Кашерцев/

МЕТОДИКА

выполнения измерений массовой концентрации формальдегида в промышленных выбросах в атмосферу фотоколориметрическим методом с ацетилацетоном

М-16

Исполнитель

Главный специалист
ООО НППФ “Экосистема”
Н.А. Анисёнкова

Аттестована ГП “ВНИИМ им. Менделеева”
Свидетельство N2420/38-2002
от «29» апреля 2002 года

Санкт-Петербург
2002 г.

gost.e-ecolog.ru

1.Назначение и область применения методики

Методика предназначена для измерения массовой концентрации формальдегида в промышленных выбросах в атмосферу фотоколориметрическим методом в диапазоне от 0,05мг/м^3 до 50мг/м^3 при производстве и переработке строительных материалов: рубероида, пергамина, пластмасс, а также при работе дизельных двигателей, копчении пищевых продуктов, дезинфекции помещений и др.

Фенол в концентрациях до 100 мкг/проба, ацетальдегид в концентрациях до 50 мкг/проба не мешают определению формальдегида. Влияние взвешенных и смолистых устраняется использованием тампона из стекловолокна в носике пробоотборного зонда

2. Характеристика погрешности измерений

Границы относительной погрешности измерений массовой концентрации формальдегида - ± 25 % (при доверительной вероятности 0,95).

3. Средства измерения, реактивы, материалы

3.1 Средства измерения

Фотоэлектроколориметр КФК-3	ГОСТ 15150-69
Секундомер класс 3,цена деления 0,2с	ГОСТ 5072-79Е
Барометр-анероид М-67	ГОСТ 23696-79Е
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2,цена деления 1^{0}С, предел 0-100^{0}С	ГОСТ 215-73Е
Электроаспиратор (модель 822)	ГОСТ 13478-75
Колбы мерные (2-25-2,2-50-2,2-100-2,2-250-2,2-500-2,2-1000-2)	ГОСТ 1770-74Е
Пипетки (4-2-1; 4-2-2; 6-2-5; 6-2-10;6-2-25 см^3)	ГОСТ 29227-91
Пробирки колориметрические (П-1-10-0,1хс)	ГОСТ 1770-74
Бюретки (1-2-25-0,1)	ГОСТ 29227-91
Цилиндры (1-50; 1-100)	ГОСТ 1710-74Е

3.2 Вспомогательные устройства

Зонд пробоотборный	Рис.1
Поглотительные приборы с пористой пластинкой типа ПП	ТУ-25-11-1136-75
Колбы стеклянные лабораторные (ПКШ-250-29/32 ТС)	ГОСТ 10394-72
Трубка резиновая	ГОСТ 5496-77
Баня водяная	ТУ 10-23-103
Плитка электрическая	ГОСТ 14419

3.3 Реактивы.

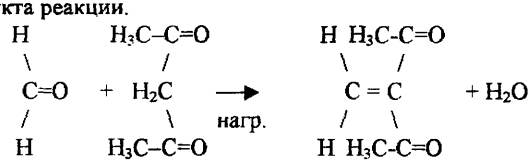
ГСО состава формальдегида в воде	ГСО 6263-91
Формалин (40 % формальдегид)	ГОСТ 1625-89
Дистиллированная вода	ГОСТ 6709-72
Йод, (стандарт-титр)	ТУ 6-09-2540-72
Натрий серноватистокислый 5-ти водный (стандарт-титр)	ТУ 6-09-2540-72
Кислота соляная	ГОСТ 3118-77

Натрий гидроксид	ГОСТ 4328-77
Крахмал растворимый	ГОСТ 10163-72
Ацетилацетон	ГОСТ 10259-73
Аммоний уксуснокислый	ГОСТ 3117-78

Все реактивы должны быть квалификации х.ч. или ч.д.а.

4. Метод измерения

Метод основан на реакции взаимодействия формальдегида (H_2CO) с ацетилацетоном (CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3) в среде уксуснокислого аммония при нагревании и последующем фотометрическом измерении оптической плотности окрашенного в лимонно-жёлтый цвет продукта реакции.



5. Условия безопасного проведения работ

5.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.4.021.

5.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 2.1.019.

5.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

5.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5.5. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005 -88.

5.6. Работы при анализе проб газа должны выполняться с соблюдением требований техники безопасности, регламентируемых «Основными правилами безопасной работы в лаборатории».

5.7. Работы, связанные с отбором проб на высоте, допускается проводить только при наличии прочных и устойчивых площадок, ограждённых перилами.

Обязательным является ознакомление со следующими инструкциями:

"Общие правила по технике безопасности при работе в химической лаборатории".

"Правила пожарной безопасности на предприятиях газовой или химической промышленности".

"Правила пользования спецодеждой и предохранительными приспособлениями".

"Оказание помощи при несчастных случаях".

6.Требования к квалификации оператора

К работе допускаются лица не моложе 18 лет, прошедшие инструктаж по технике безопасности ,имеющие квалификацию инженера-химика или техника-химика, имеющие опыт работы и владеющие техникой анализа, прошедшие инструктаж по правилам работы с токсичными газами.

7. Условия измерений

7.1 При отборе проб
должны быть соблюдены условия:

	Ротаметр	*Газоход*
Температура	от 0^0С до 40^0С	от 2^0С до 60^0С
Давление	от 82,5кПа до 106,7кПа	от 82,5кПа до 106,7кПа
Относительная влажность	от 30 до 80%	от 30 до 80%

7.2 При выполнении измерений в лаборатории
должны быть соблюдены следующие условия (по ГОСТ 15150-89):

Температура	20^0С + 5^0С
Давление	101,3 кПа + 3кПа
Относительная влажность	до 80%.

8. Подготовка и проведение измерений.

8.1.Приготовление растворов

8.1.1.Приготовление градуировочного раствора.

Градуировочный раствор готовят или разбавлением ГСО, или из формалина.

Приготовление градуировочного раствора из формалина (40% водный раствор формальдегида).Сначала готовят 1% исходный раствор формальдегида. Для этого 2,5см^3 40% формальдегида растворяют в дистиллированной воде в колбе вместимостью 100см^3. 1см^3 такого раствора содержит приблизительно 10мг формальдегида. Из исходного раствора с концентрацией 10мг/см^3 готовят промежуточный градуировочный раствор №1 с концентрацией формальдегида ~ 0,5 мг/см^3. Для этого в мерную колбу вместимостью 100см^3 вносят 5см^3 исходного градуировочного раствора с концентрацией 10мг/см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

Точное содержание формальдегида в полученном растворе определяют йодометрическим титрованием:

8.1.1.1. Приготовление раствора йода C(1/2 J_2) = 0,1 моль/дм^3:

Содержимое ампулы с раствором стандарт-титра йода количественно переносят в мерную колбу объёмом 500см^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор хранить в тёмной посуде с притёртой пробкой. Срок хранения 3 месяца.

8.1.1.2. Приготовление раствора натрия серноватистокислого 5-ти водного C($Na_2S_2O_3$*H_2O)=0,1 моль/дм^3.

Содержимое ампулы с раствором стандарт-титра натрия серноватистокислого количественно переносят в мерную колбу объёмом 1000 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения 3 месяца.

8.1.1.3.Определение точного содержания формальдегида в промежуточном градуировочном растворе №1.

В коническую колбу объёмом 200-250см^3 вносят точно 25см^3 0,1М (1/2 J_2) раствора йода и точно 25см^3 градуировочного раствора №1, затем добавляют 2см^3 20% раствора гидроксида натрия, колбу закрывают пробкой и ставят в тёмное место на 10 мин. при комнатной температуре. После этого добавляют 5см^3 10% раствора соляной кислоты и

снова ставят на 10 мин в тёмное место. Затем выделившийся йод титруют 0,1 М раствором натрия серноватистокислого в присутствии 0,5см^3 0,2% раствора крахмала (добавляется перед концом титрования). Одновременно в таких же условиях и в том же порядке проводят контрольное титрование 25 см^3 дистиллированной воды.

Количество йода, израсходованное на реакцию с формальдегидом определяют по разности объёмов растворов натрия серноватистокислого, пошедшее на контрольное титрование и титрование градуировочного раствора №1.

Массу формальдегида (А, мг), содержащуюся в 1 см^3 промежуточного градуировочного раствора №1, рассчитывают по формуле:

$$A = \frac{[(25-U_2)-(25-U_1)]^* 1{,}5015}{U_3} = \frac{U_1-U_2}{U_3} * 1{,}5015 \qquad (1)$$

где,

- U_1-объем раствора натрия серноватистокислого, израсходованного на контрольное титрование, см^3;
- U_2-объём раствора натрия серноватистокислого, израсходованного на титрование градуировочного раствора, см^3;
- U_3-объём градуировочного раствора № 1, взятый на титрование (в данном случае – 25см^3);
- 25 - объём 0,1 М (1/2 J_2) раствора йода, взятого на титрование, см^3;
- 1,5015 – масса формальдегида, соответствующая 1 см^3 точно 0,1 М(1/2 J_2) раствора йода, мг

8.1.1.4. Приготовление рабочего градуировочного раствора № 2.

Рабочий градуировочный раствор №2 концентрацией 5 мкг/см^3 готовят разбавлением промежуточного градуировочного раствора №1 с концентрацией А. Для этого в колбу объёмом 100 см^3 приливают рассчитанное (после определения точного содержания формальдегида в промежуточном растворе) количество промежуточного градуировочного раствора №1 ≈1 см^3 с концентрацией А и доводят до метки дистиллированной водой.

Градуировочный раствор №1 устойчив 6 месяцев.

Градуировочный раствор №2 должен быть свежеприготовленным.

8.1.2. Аммоний уксуснокислый 20% раствор

К 20 г аммония уксуснокислого добавляют 80 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения 6 месяцев.

8.1.3. Ацетилацетон, 0,4% раствор (по объёму)

0,4 см^3 ацетилацетона приливают в колбу вместимостью 100 см^3 и разводят дистиллированной водой до метки. Раствор хорошо перемешивают. Раствор устойчив в течении 2-х недель.

8.1.4. Поглотительный раствор №1 для построения градуировочной характеристики.

Смешивают равные объёмы раствора аммония уксуснокислого п.8.1.2 и раствора ацетилацетона п.8.1.3. Раствор устойчив 3-е суток.

8.1.5. Поглотительный раствор №2 для отбора проб

Смешивают равные объёмы поглотительного раствора №1 п.8.1.4 и дистиллированной воды. Раствор устойчив 3-е суток.

8.1.6. Крахмал водорастворимый, 0,2% раствор

0.2 г крахмала смешивают с 10 $см^3$ дистиллированной воды до получения равномерной взвеси. К 90 $см^3$ дистиллированной воды, нагретой до 60-70^{0}С прибавляют при непрерывном помешивании взвесь крахмала, кипятят 1 мин. и охлаждают. Срок хранения 1 неделя.

8.1.7. Соляная кислота, 10% раствор

22,6 $см^3$ концентрированной соляной кислоты вносят в колбу объёмом 100 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор устойчив.

8.1.8. Натрия гидроксид 20% раствор.

К 20 г натрия гидроксида добавляют 80 $см^3$ дистиллированной воды Хранить в полиэтиленовой посуде. Срок хранения 6 месяцев.

8.2. Построение градуировочной характеристики (ГХ)

Градуировочная характеристика выражает зависимость оптической плотности от массы формальдегида в 5,0$см^3$ раствора. Для построения ГХ используют 5 рабочих градуировочных растворов (согласно таб.1), каждый градуировочный раствор приготавливают в 5 параллелях соответствующим разбавлением объёма рабочего градуировочного раствора №2 (таб.1) дистиллированной водой до 2,5$см^3$.

Таблица1

N раствора	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*
Объём рабочего град.р-ра № 2, $см^3$	0,2	0,4	0,8	1,6	2,4
Масса формальдегида в 5 $см^3$ р-ра, мкг	1,0	2,0	4,0	8,0	12,0

Затем во все пробирки добавляют 2,5$см^3$ поглотительного раствора № 1 (п 8 1.4). Одновременно готовят нулевые пробы (не менее 2-х), не содержащие определяемое вещество. Растворы перемешивают и ставят в кипящую водяную баню на 10 мин. После этого вынимают, охлаждают и измеряют оптическую плотность при длине волны 400 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Размах значений оптической плотности в каждой серии градуировочных растворов не должен превышать 20 % (п.10.1). На основании полученных данных находят коэффициенты градуировочной характеристики "a" и "b" по методу наименьших квадратов по формулам:

$$a = \frac{\Sigma[m_i^2]\cdot\Sigma[D_{i\,ср}] - \Sigma[m_i]\cdot\Sigma[m_i\cdot D_{i\,ср.}]}{n\cdot\Sigma[m_i^2] - [\Sigma m_i]^2} \qquad (2)$$

$$b = \frac{n\cdot\Sigma[m_i\cdot D_{i\,ср.}] - \Sigma[m_i]\cdot\Sigma[D_{i\,ср.}]}{n\cdot\Sigma[m_i^2] - [\Sigma m_i]^2} \qquad (3)$$

где,

$D_{iср.}$-среднее значение оптических плотностей i-го рабочего градуировочного раствора (среднее арифметическое 5-ти определений.) относительно нулевой пробы, единица оптической плотности (далее-е.о.п.);

n- количество градуировочных растворов;

m_i- масса формальдегида в 5 $см^3$ i-го рабочего градуировочного раствора, мкг.

Полученные коэффициенты используются при выражении градуировочной характеристики:

$$D = a + bm \quad (4)$$

где,

D- оптическая плотность раствора, е.о.п.;

m-масса формальдегида в пробе, мкг.

8.3. Отбор проб

На прямолинейном участке газохода делают 2 отверстия диаметром 2см во взаимно перпендикулярных осях (рис 3), приваривают штуцеры длиной 3-5см и внутренним диаметром 2см с навинчивающейся крышкой Собирают 2 одинаковые установки для отбора параллельных проб (рис.2).

Стеклянный пробоотборный зонд, носик которого заполнен стекловолокном на высоту 10мм для устранения мешающего влияния взвешенных и смолистых веществ (рис.1) вставляют в отверстия штуцера. К концу пробоотборного зонда при помощи небольшого (≅5см) резинового шланга встык присоединяют поглотительный прибор, заполненный 6$см^3$ поглотительного раствора №2. С другой стороны поглотительный прибор присоединен к аспиратору. Аспирируют газовоздушную смесь с оптимальной скоростью 1$дм^3$/мин в течение 20 минут. Одновременно проводят отбор 2-х параллельных проб. Срок хранения проб 3-е суток.

8.4. Выполнение измерений

В лаборатории содержимое поглотительного прибора переливают в пробирку. На исследование отбирают аликвоту от 1$см^3$ до 5$см^3$ раствора. Если предполагаемое содержание формальдегида не укладывается (больше) в градуировочный график, то аликвоту можно разбавить поглотительным раствором №2 в мерных колбах вместимостью 10, 100$см^3$, после чего из них отбирают на анализ 5,0$см^3$ раствора (таб.2). Данные в таблице приведены для 20-ти минутного отбора.

Таблица 2

Массовая концентрация формальдегида мг/$м^3$	*Масса формальдегида в пробе, мкг*	*Аликвота для разбавления, $см^3$*	*Объем колбы для разбавления, $см^3$*	*Аликвота для анализа, $см^3$*	*Кратность разбавления*
0,05-0,6	1-12	5,0		5	1
0,6-6,0	12-120	1,0	10	5	10
6,0-60,0	120-1200	1,0	100	5	100

Одновременно готовят нулевые пробы, не содержащие определяемого вещества (не менее 2-х) с 5$см^3$ поглотительного раствора №2. Пробирки с пробами и нулевые пробы ставят в кипящую водяную баню на 10 минут. Затем растворы охлаждают и сразу измеряют оптическую плотность при длине волны 400 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 10мм.

Примечание: при отборе проб в газоходе с температурой газо-воздушной смеси более 40^{0}С и влажности 80% может образовываться конденсат. проба разбавляется. При разбавление пробы конденсатом общий объём пробы доводят до 10$см^3$ поглотительным раствором №2 и используют при расчёте соответствующий коэффициент разбавления (таб. 2).

9.Обработка результатов измерения

9.1. Вычисляют m -массу формальдегида в 6см^3 поглотительного раствора (в мкг) по формуле (5)

$$m = \frac{(D - a) * 6 * K}{b * 5} \quad (5)$$

где: D - оптическая плотность раствора относительно нулевой пробы, е.о.п.,

"a" и "b"- коэффициенты, найденные по формулам (2,3) при построении градуировочной характеристики;

6 – общий объём пробы, см^3

5 – аликвота пробы, см^3.

K - коэффициент, учитывающий разбавление пробы; вычисляется по формуле (6)

$$K = \frac{U_p}{U_a} \quad (6),$$

где: U_p- объём раствора после разбавления, см^3;

U_a -объём аликвоты раствора, взятый для разбавления, см^3.

9.2. Вычисляют V_0-объём отобранной газовоздушной смеси (в дм^3), приведённый к нормальным условиям (0^{0}С,101,3кПа), по формуле (7)

$$V_0 = \frac{V *\cdot 273 *\cdot P}{101,3 * (273 \pm t_p)} \quad (7),$$

где:

V-объём газовоздушной смеси, отобранный на анализ, дм^3, найденный по формуле (8):

$$V = T *\cdot W \quad (8)$$

T- время пропускания газа через ротаметр, мин.;

W - расход газа, дм^3/мин.;

P - атмосферное давление при отборе проб, кПа;

t_p - температура газовоздушной смеси перед ротаметром, ^{0}С.

9.3. Вычисляют массовую концентрацию формальдегида в газовоздушной пробе (С мг/м^3) по формуле (9)

$$C = \frac{m}{V_0} \quad (9)$$

9.4.3а результат измерения массовой концентрации формальдегида в газовоздушной смеси принимают вычисленное по формуле (9) среднее арифметическое 2-х определений, удовлетворяющих условию по п.10.4:

$$C = \frac{C_1 + C_2}{2} \quad (10),$$

где: C_1 и C_2 - результаты определения массовой концентрации формальдегида в параллельных пробах, мг/м^3.

10. Контроль точности результатов измерения

10.1. Контроль размаха значений оптической плотности градуировочного раствора- проводится при построении градуировочной характеристики:

$$\frac{D_{i\,max} - D_{i\,min}}{D_{i\,ср}} * 100 \le K_{раз.} \quad (11),$$

где: $K_{раз}$ - норматив контроля, %($K_{раз.}$=20 %)

$D_{i\ max}$, $D_{i\ min}$, $D_{i\ ср}$ - максимальное, минимальное и среднее значение оптической плотности в i-м градуировочном растворе.

10.2. Контроль погрешности построения градуировочной характеристики проводится при каждом построении градуировочной характеристики. Результат контроля признаётся положительным при выполнении условия:

$$\frac{|D_{i\,ср} - D_{рас.}|}{D_{рас.}} * 100 \le K_{гр.} \quad (12),$$

где: $K_{гр}$ - норматив контроля, % ($K_{гр}$=10 %)

$D_{рас.}$ - оптическая плотность i-го градуировочного раствора, вычисленная по формуле (4) для соответствующего значения m_i

10.3. Периодический контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводится не реже 1 раза в квартал, а также при смене реактивов. Контроль проводится по градуировочным растворам начала, середины и конца диапазона ГХ. Контрольные растворы готовят согласно таб.1., каждый раствор приготавливают и исследуют 2 раза. Результат контроля признаётся положительным при выполнении условия:

$$\frac{|m_k - m_i|}{m_i} * 100 \le K_{ст.} \quad (13),$$

где: $K_{ст.}$-норматив контроля,($K_{ст.}$= 15 %)

m_i-масса формальдегида в 5,0 $см^3$ i-того контрольного раствора (согласно таб.1), мкг;

m_k-масса формальдегида в 5,0 $см^3$ контрольного раствора, найденная по методике и рассчитанная по формуле (4), мкг. Значение m_k вычисляется как среднее арифметическое 2-х определений, расхождение между которыми не должно превышать 15%.

Примечание: Если в лаборатории анализ проводится эпизодически, то рекомендуется проводить данный контроль перед каждой серией проб. В этом случае контроль проводят по одной концентрации, значение которой приближается к ожидаемому.

10.4. Контроль сходимости результатов определения массовой концентрации формальдегида в параллельных пробах

Контролируемым параметром является относительный размах результатов 2-х параллельных определений, отнесённый к среднему арифметическому ($C_{ср}$). Контроль проводится при выполнении каждого измерения. Результат контроля признаётся положительным при выполнении условия:

$$\frac{C_{max.} - C_{min}}{C_{ср}} * 100 \le R \qquad (14),$$

где: $C_{max.}$,$C_{min.}$-максимальное и минимальное значение массовой концентрации в параллельных определениях, $мг/м^3$

R-норматив контроля, %

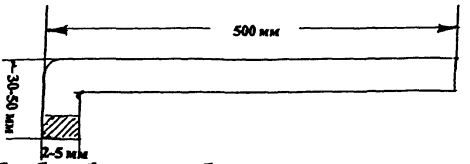
R = 30 %.

11.Оформление результатов измерений

Результат измерения округляется до 2-х значащих цифр и записывается в виде:

$(C \pm 0{,}25\ C)$, $мг/м^3$

Разработчик: гл. специалист ООО НППФ «Экосистема» Н.А. Анисёнкова



Пробоотборная трубка с тампоном из стекловолокна.

Рис.1

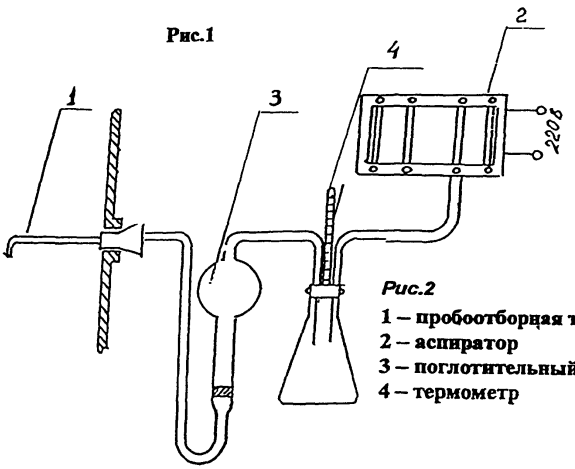


Рис.2

1 – пробоотборная трубка
2 – аспиратор
3 – поглотительный прибор.
4 – термометр

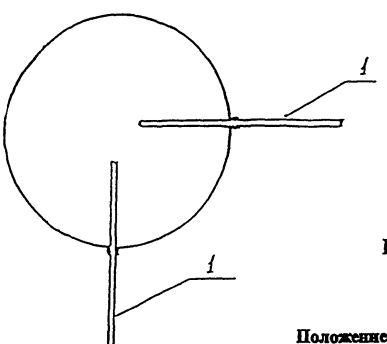


Рис.3

Положение пробоотборных трубок при отборе проб.

КОМИТЕТ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ

D.I.MENDELEYEV INSTITUTE FOR METROLOGY (VNIIM)

State Centre for Measuring Instrument Testing and Certification

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"

Государственный сертификационный испытательный центр средств измерений

19 Moskovsky pr.
St.Petersburg
198005, Russia

Fax (812) 113 01 14
Phone (812) 251 76 01
(812) 259 97 59
E-mail hal@onti.vniim.spb.su

198005
Санкт-Петербург
Московский пр., 19

Факс (812) 113 01 14
Телефон (812) 251 76 01
(812) 259 97 59
Телетайп 821 788
E-mail hal@onti.vniim.spb.su

СВИДЕТЕЛЬСТВО

SERTIFICATE

OF COMPLIANCE

№ _____

об аттестации МВИ

№ 2420 / 38 - 2002

Методика выполнения измерений массовой концентрации формальдегида в промышленных выбросах в атмосферу фотоколориметрическим методом с ацетилацетоном, разработанная ООО «Научно-производственная и проектная фирма "ЭКОСИСТЕМА" » (197342, Санкт-Петербург, наб. Чёрной речки, 41) и НПК «Атмосфера» (194021, Санкт-Петербург, ул. Карбышева,7) и регламентированная в документе М-16 (СПб,2002), аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ.

В результате аттестации МВИ установлено, что МВИ соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на оборотной стороне свидетельства.

Дата выдачи свидетельства 29 апреля 2002 г.

Руководитель лаборатории
Государственных эталонов в
области аналитических измерений Л.А.Конопелько

тел. (812)-315-11-45

Метрологические характеристики МВИ:

Диапазон измерений массовой концентрации формальдегида: **от 0,05 до 50 мг/м^3.**

Границы относительной погрешности результата измерений (при доверительной вероятности 0,95): **± 25 % .**

Нормативы контроля точности результатов измерений:

Наименование операции	№ пункта в документе на МВИ	Контролируемая характеристика	Норматив контроля
Контроль размаха значений оптической плотности градуировочного раствора	10.1. 10.3.	Размах результатов измерений оптической плотности градуировочного раствора, отнесённый к среднему арифметическому • при градуировке: n=5 • при контроле стабильности градуировочной характеристики: n=2	(для P = 0,95) $К_{раз}$= 20 % $К_{раз}$= 14 %
Контроль погрешности построения градуировочной характеристики	10.2.	Модуль относительного отклонения среднего значения оптической плотности градуировочного растворе от соответствующего данному раствору значения оптической плотности по градуировочной характеристике	$К_{гр}$= 10 %
Периодический контроль стабильности градуировочной характеристики	10.3.	Модуль относительного отклонения результата измерений массы формальдегида в 5 см^3 контрольного раствора от расчётного значения	$К_{ст}$= 15 %
Контроль сходимости результатов определений массовой концентрации формальдегида в параллельных пробах	10.4.	Размах двух результатов определений, отнесённый к среднему арифметическому	(для P=0,95) R=30 %

Руководитель сектора Г.Р.Нежиховский

Методика прошла с положительным результатом экспертизу во ВНИИ "Атмосфера" Минприроды РФ (Экспертное заключение № 167/33-09 от 25.04.2002 г.)

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ
РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**Научно-исследовательский
институт охраны
атмосферного воздуха
НИИ Атмосфера**

RUSSIAN FEDERATION
MINISTRY OF NATURAL RESOURCES

**Scientific Research Institute
for Atmospheric Air
Protection
SRI Atmosphere**

194021, С.-Петербург,
ул.Карбышева, д.7
Тел.: (812) 2478662
Факс: (812) 2478661. Телекс: 122612

194021, St.-Petersburg, Russia
Karbyshev st., 7.
Phone: (812) 2478662
Fax: (812) 2478661

ЭКСПЕРТНОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

№ 167/33-09
от 25.04.2002 г.

В НИИ Атмосфера рассмотрена «Методика выполнения измерений массовой концентрации формальдегида в промышленных выбросах в атмосферу фотоколориметрическим методом с ацетилацетоном (М-16)», представленная ООО НППФ «Экосистема».

По результатам экспертизы методика соответствует требованиям действующих ГОСТов и других нормативных документов и может быть использована для выполнения измерений массовой концентрации формальдегида в промышленных выбросах в диапазоне концентраций от 0,05 до 50 мг/м^3.

Срок действия методики 5 лет.

Директор В.Б. Миляев

Прокофьев М.Ю.
(812) 2473424

СОГЛАСОВАНО:
Директор
ГНЦ РФ «Атмосфера»
В.Б. Миляев
3 июня 2005 г.

УТВЕРЖДАЮ:
Директор
ООО НППФ «Экосистема»
П.А. Богоявленский
3 июня 2005 г.

Дополнения и изменения

к «Методике выполнения измерений массовой концентрации формальдегида в промышленных выбросах в атмосферу фотоколориметрическим методом с ацетилацетоном» М-16

В соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725 - 2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений» ниже перечисленные разделы МВИ читать в следующей редакции:

1.Характеристики погрешности измерений

Расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата 2): **0,25 С**, где С – результат измерений массовой концентрации формальдегида, мг/м^3.
Примечание: указанная неопределенность измерений соответствует границам относительной погрешности ± 25 % при доверительной вероятности 0,95

10. Контроль точности результатов измерений

10.1 Контроль размаха значений оптической плотности градуировочного раствора – проводится при построении градуировочной характеристики:

$$\frac{D_{i\max} - D_{i\min}}{D_{icp}} \cdot 100 \le K_{раз} \qquad (11)$$

где:
D_{imax}, D_{imin}, $D_{icp.}$ – максимальное, минимальное и среднее значение оптической плотности в i - том градуировочном растворе;
Краз. – норматив контроля в относительной форме (допускаемое расхождение результатов n измерений), соответствующий вероятности 0,95, %;
Краз.=20 % (при градуировке: n=5);
Краз.=14 % (при контроле стабильности градуировочной характеристики: n=2).

10.2 Проверка приемлемости (контроль погрешности построения) градуировочной характеристики, полученной в условиях повторяемости.
Контроль проводится при каждом построении градуировочной характеристики.
Результат контроля признаётся приемлемым при выполнении условия:

$$\frac{|D_{ucp} - D_{puc}|}{D_{puc.}} \cdot 100 \le K_{zp} \qquad (12)$$

где:

Dрас. – оптическая плотность i - того градуировочного раствора, вычисленная по формуле (4) для соответствующего значения m_i;

$K_{гр.}$ - норматив контроля в относительной форме, %;

$K_{гр.}$= 10 %

10.3 Периодический контроль стабильности градуировочной характеристики в условиях повторяемости.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводится не реже одного раза в квартал, а так же при смене реактивов. Контроль проводится по градуировочным растворам начала, середины и конца диапазона ГХ. Контрольные растворы готовят согласно табл. 1, каждый раствор приготавливают и исследуют 2 раза. Результат контроля признаётся приемлемым при выполнении условия:

$$\frac{|m_k - m_i|}{m_i} \cdot 100 \le K_{cm} \qquad (13)$$

где: $K_{ст.}$ - норматив контроля в относительной форме (допустимое расхождение результата измерения с опорным значением), соответствующий вероятности 0,95, %

$K_{ст}$=15 %;

m_i - масса формальдегида в 5,0 см^3 i - того контрольного раствора (согласно таб. 1), мкг;

m_k - масса формальдегида в 5,0 см^3 контрольного раствора, найденная по методике и рассчитанная по формуле (4), мкг. Значение m_k вычисляется как среднее арифметическое 2-х определений, расхождение между которыми не должно превышать 15 %.

Примечание: Если в лаборатории анализ проводится эпизодически, то рекомендуется проводить данный контроль перед каждой серией проб. В этом случае контроль проводят по одной концентрации, значение которой приближается к ожидаемому.

10.4 Проверка приемлемости (контроль сходимости) результатов измерений массовой концентрации формальдегида в параллельно отобранных пробах, в условиях повторяемости

Контролируемым параметром является относительный размах результатов 2-х параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому ($C_{ср}$). Контроль проводится при выполнении каждого измерения. Результат контроля признаётся приемлемым при выполнении условия:

$$\frac{C_{max} - C_{min}}{C_{ср}} \cdot 100 \le R \qquad (14)$$

где:

C_{max}, C_{min} – максимальное и минимальное значение массовой концентрации в параллельных определениях, мг/м^3.

R-норматив контроля в относительной форме (допустимый размах значений результатов измерений в относительной форме, соответствующий вероятности 0,95), %;

R = 30 %.

При постоянной работе рекомендуется регистрировать результаты контроля на контрольных картах (карте средних значений и карте размахов), руководствуясь ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. В этом случае нормативы, указанные в МВИ, используют в качестве первоначальных пределов действия, которые затем корректируют по накопленным в лаборатории данным.

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

Федеральное государственное унитарное предприятие "Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха" ФГУП "НИИ Атмосфера"

194021, г.Санкт-Петербург.
ул.Карбышева. 7
тел.: (812) 297-8662
факс: (812) 297-8662
E-mail: info@nii-atmosphere ru
ОКПО: 23126426 ОКОГУ: 13376
ОГРН. 1027801575724 ИНН: 7802038234

Federal State Unitary Enterprise "Scientific Research Institute of Atmospheric Air Protection" FSUE "SRI Atmosphere"

194021, St.Petersburg. Russia.
Karbyshev st, 7
Phone.: (812) 297-8662
Fax: (812) 297-8662
E-mail: gost.e-ecolog.ru

Исх. № 09-2/264 от 16.03.07

На № 29 от 12.03.07

Директору ООО НППФ
«Экосистема»
П.А. Богоявленскому

197342, г. Санкт-Петербург,
наб. Черной речки, д. 41

О продлении срока действия
экспертного заключения на МВИ

Настоящим письмом срок действия экспертного заключения НИИ Атмосфера №167/33-09 от 25.04.2002 года на «Методику выполнения измерений массовой концентрации **формальдегида** в промышленных выбросах в атмосферу фотоколориметрическим методом с ацетилацетоном (М-16)» продлен на 5 лет до **29.04.2012** года.

И.о. директора А.Ю. Недре

Исп. Цибульский В.В.
Тел/факс (812) 2973618

НИИ АТМОСФЕРА

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
“Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха”
ОАО “НИИ Атмосфера”

194021, г.Санкт-Петербург, ул.Карбышева, 7, тел./факс: (812) 297-86-62
E-mail: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
ОКПО: 23126426, ОГРН: 1097847184555, ИНН/КПП: 7802474128 / 780201001

Исх № 09-2-121/20 от 5.03.2012 г.

На № 24 от 29.02.2012 г.

Директору
ООО "Научно-производственная и проектная фирма "ЭКОСИСТЕМА"
П.А. Богоявленскому
197046, г. Санкт-Петербург,
Петровская наб., д. 4, а/я 513

О продлении срока действия экспертного заключения на МВИ

Настоящим письмом срок действия экспертного заключения НИИ Атмосфера № 166/33-09 от 25.04.2002 г. на «Методику выполнения измерений массовой концентрации **формальдегида** в промышленных выбросах в атмосферу фотоколориметрическим методом с ацетилацетоном (М-16). ФР.1.31.2011.11278» продлен до **25.04.2017** года.

Генеральный директор **А.Ю. Недре**

Открытое акционерное общество * Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха * Санкт-Петербург *

КОПИЯ ВЕРНА

Общество с ограниченной ответственностью * Научно-производственная и проектная фирма «ЭКОСИСТЕМА» * Санкт-Петербург *

Исп. Л.И.Короленко
Тел/факс: (812) 380-92-41

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
“Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха”
АО “НИИ Атмосфера”

НИИ АТМОСФЕРА

194021, г.Санкт-Петербург, ул.Карбышева, 7, тел./факс: (812) 297-8662
E-mail: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
ОКПО: 23126426, ОГРН: 1097847184555, ИНН/КПП: 7802474128 / 780201001

Исх. № 09-2-203/17-0 от 22.03.2017 г.

На № 91 от 10.03.2017 г.

Директору
ООО НПФ «Экосистема»
А.Н. Лавриненко

197046, г. Санкт-Петербург,
Петровская набережная, 4, а/я 513

О продлении срока действия экспертного заключения на МВИ

Настоящим письмом срок действия экспертного заключения НИИ Атмосфера №. 166/33-09 от 25.04.2002 года на «Методику выполнения измерений массовой концентрации **формальдегида** в промышленных выбросах в атмосферу фотоколориметрическим методом с ацетилацетоном (М-16). ФР.1.31.2011.11278» продлен до **25.04.2022** года.

Генеральный директор **О.А.Марцынковский**

АО «НИИ АТМОСФЕРА»
КОПИЯ ВЕРНА
Марцынковский О.А.

Исп. В.В. Цибульский
Тел/факс: (812) 372-57-82

gost.e-ecolog.ru