Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовых концентраций формальдегида в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом

Методические указания
МУК 4.1.2469—09

Издание официальное

Москва • 2009

gost.e-ecolog.ru

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовых концентраций формальдегида в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом

Методические указания
МУК 4.1.2469—09

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** массовых концентраций формальдегида в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009.—20 с.

1. Разработаны НИЦ «Экос» ЗАО «Алгама» (В. А. Смирнов) и центральной научно-исследовательской лабораторией (ЦНИЛ ВГСЧ) филиала «Военизированная горноспасательная часть Урала» (филиал «ВГСЧ Урала») ФГУП «Специализированное производственное объединение по обеспечению противоаварийной защиты предприятий «Металлургбезопасность» (ФГУП «СПО «Металлургбезопасность») (С. М. Росляков – начальник ЦНИЛ, С. А. Каграманян – главный метролог ЦНИЛ, Л. С. Цизман – районный инженер филиала «ВГСЧ Урала»).

2. Подготовлены ГУ НИИ МТ РАМН (Л. Г. Макеева, Г. В. Муравьёва).

3. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-гигиеническому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 25 декабря 2009 г. № 3).

4. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 2 февраля 2009 г.

5. Вводятся в действие с 29 апреля 2009 г.

6. Введены взамен МУ № 4524-87 «Методические указания по фотометрическому измерению концентраций формальдегида в воздухе рабочей зоны», утв. 21.12.1987 зам. Главного государственного санитарного врача СССР А. И. Заиченко.

ББК 51.21

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,25

Тираж 200 экз.

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18/20

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2009
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
2 февраля 2009 г.
Дата введения: 29 апреля 2009 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовых концентраций формальдегида в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом

Методические указания МУК 4.1.2469—09

1. Общие положения и область применения

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного химического анализа воздуха рабочей зоны для определения в нем формальдегида методом фотометрии в диапазоне массовых концентраций от 0,25 до 3,00 мг/м^3.

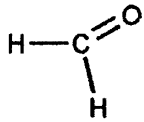
Погрешность измерений соответствует характеристикам, приведенным в таблице 1.

Методические указания разработаны и подготовлены в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.016—79 «Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ» (с изм. 1), ГОСТ 12.1.005—88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны» (с изм. 1), ГОСТ Р 8.563—96 «ГСИ. Методики выполнения измерений» (с изм. 1 и 2) и ГОСТ Р ИСО 5725—2002 (части 1—6) «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

Методические указания по измерению массовых концентраций формальдегида в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом предназначены для лабораторий «ФГУЗ ЦГиЭ», санитарных лабораторий промышленных предприятий при осуществлении контроля за содержанием формальдегида в воздухе рабочей зоны, а также научно-исследовательских институтов и других заинтересованных министерств и ведомств.

2. Характеристика вещества

2.1. Структурная формула



2.2. Эмпирическая формула CH_2O.

2.3. Молекулярная масса 30,03.

2.4. Регистрационный номер CAS 50-00-0.

2.5. Физико-химические свойства

Формальдегид (муравьиный альдегид) – бесцветный газ с резким запахом, температура кипения минус 15 °С, плотность 0,815 г/см^3, хорошо растворим в воде, спирте, эфире. 30—40 % раствор – формалин.

Агрегатное состояние в воздухе – пары.

2.6. Токсикологическая характеристика

Формальдегид обладает раздражающим действием на оболочки глаз, кожные покровы и верхние дыхательные пути, является сильным аллергеном.

Предельно допустимая концентрация ($ПДК_м$) формальдегида в воздухе рабочей зоны 0,5 мг/м^3.

Формальдегид относится к веществам второго класса опасности.

3. Метрологические характеристики методики выполнения измерений

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой значение погрешности и ее составляющих не превышают значений, приведенных в табл. 1, для соответствующих диапазонов измерений (при $P = 0,95$).

Таблица 1

Метрологические характеристики методики выполнения измерений

Диапазон измерений массовых концентраций формальдегида, мг/м^3	Доверительные границы относительной погрешности, ±δ, % отн.	Предел повторяемости, r_δ, % отн.	Предел воспроизводимости, R_δ, % отн.
От 0,25 до 3,00 вкл.	25	18	20

4. Метод измерений

Метод основан на реакции взаимодействия формальдегида с ацетилацетоном в среде уксуснокислого аммония и последующем фотометрическом измерении оптической плотности окрашенного в желтый цвет продукта реакции.

Измерение проводят на фотоэлектроколориметре при длине волны 400 нм с использованием синего светофильтра или на спектрофотометре при длине волны 412 нм.

Отбор проб проводят с концентрированием в поглотительные приборы, заполненные поглотительным раствором.

Нижний предел измерения концентрации формальдегида в анализируемом объёме пробы 0,2 мкг/см^3.

Нижний предел измерения массовой концентрации формальдегида в воздухе 0,25 мг/м^3 (при отборе 4 дм^3 воздуха).

Измерению формальдегида не мешают ацетальдегид, пропионовый и трихлоруксусный альдегиды, эпихлоргидрин, толуол, ксилол, фенол, ацетон, аммиак, хлороформ, муравьиная кислота, изобутилен, изопрен, диметилдиоксан, спирты: метиловый, этиловый, изопропиловый, бутиловый, диацетоновый.

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

5.1. Средства измерений

Колориметр фотоэлектрический типа КФК-3 или спектрофотометр СФ- 56	ТУ 3-31766, Госреестр № 11598-02 ГОСТ 15150, Госреестр № 12862-06
Весы лабораторные высокого класса точности с пределом взвешивания 200 г	ГОСТ 24104, Госреестр № 19874-02
Секундомер	ТУ 25-1819.0021, Госреестр № 11519-06
Термометр с ценой деления 1 °С	ГОСТ 27544, Госреестр № 251-90
Барометр-анероид	ГОСТ 6359
Психрометр аспирационный МВ-4М	ТУ 25.1607.054, Госреестр № 10069-01
Колбы мерные 2-50-2; 2-100-2; 2-500-2; 2-1000-2	ГОСТ 1770
Пипетки с одной отметкой 2-2-2; 2-2-5; 2-2-10; 1-2-20; 1-2-25	ГОСТ 29169

Пипетки градуированные 1-1-1-0,5; 1-2-2-2; 1-2-2-5; 1-2-2-25	ГОСТ 29227
Цилиндр мерный 1-50; 1-100; 1-500	ГОСТ 1770
Бюретка 1-2-2-50-0,1	ГОСТ 29251
Прибор для отбора проб воздуха типа ПА-40 М-1	ГОСТ Р 51945; ТУ 4215-008-39906142, Госреестр № 21456-06
Гири, набор (1—100) г	ГОСТ 7328
ГСО № 7347 формальдегид в воде ($C_{атт}$ = 1 мг/см^3)	

5.2. Вспомогательные устройства

Поглотительные приборы (Зайцева, Петри)	ТУ 25-11-1081
Зажим медицинский	МРТУ 42964
Трубка резиновая медицинская	ГОСТ 3399
Пробирки П-2-10-14/23 ХС	ГОСТ 1770
Фильтр обезоленный «синяя лента» или бумага фильтровальная для беззольных фильтров ФО-ФС 15	ТУ 6-09-1678 ТУ 2642-001-42624157
Заглушки стеклянные	ГОСТ 25336
Колбы конические Кн-1-100-29/32 ТХС; Кн-1-250-24/29 ТХС; Кн-1-500-29/32-ТХС	ГОСТ 19908
Баня водяная	ТУ 46-22-608-75
Резиновая груша	

5.3. Реактивы и материалы

Формалин, ч	ГОСТ 1625
Натрий гидроксид, чда	ГОСТ 4328
Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия), стандарт-титр	ТУ 6-09-2540
Йод, стандарт-титр	ТУ 6-09-2540
Крахмал растворимый	ГОСТ 10163
Аммоний уксуснокислый, чда	ГОСТ 3117
Кислота соляная, ч, уд. вес 1,19 г/см^3	ГОСТ 3118
Ацетилацетон, чда	ГОСТ 10259
Калий двухромовокислый, стандарт-титр	ТУ 6-09-2540
Калий йодистый, хч	ГОСТ 4232
Кислота серная, ч, уд. вес 1,84г/см^3	ГОСТ 4204

Допускается применение иных средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов с техническими и метрологическими характеристиками и квалификацией не хуже приведенных в разделе 5.

6. Требования безопасности

При выполнении измерений необходимо соблюдать:

6.1. Требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12. 1.007 и ГОСТ 12.1.005—88;

6.2. Требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019;

6.3. Требования, изложенные в эксплуатационной документации на средства измерений и вспомогательное оборудование.

6.4. Работы, связанные с формальдегидом, следует проводить в соответствии с правилами безопасной работы в химической лаборатории и инструкцией по технике безопасности для работников химических лабораторий конкретного предприятия.

При работе с формальдегидом требуется специальная защита кожи и глаз.

6.5. При работе с горючими и вредными веществами необходимо соблюдать меры противопожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

6.6. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать ПДК, установленных ГН 2.2.5.1313—03.

6.7. Работающие должны быть обучены правилам безопасности труда согласно ГОСТ 12.0.004.

7. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие высшее или специальное химическое образование, прошедшие обучение и владеющие техникой проведения анализа, освоившие метод анализа в процессе тренировки и уложившиеся в нормативы контроля при проведении процедуры контроля погрешности анализа и имеющих стаж и опыт работы в химической лаборатории не менее 1 года.

8. Условия измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура окружающего воздуха, °С	20 ± 5;
атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.)	84,0—106,7 (630—800);
относительная влажность воздуха, %, не более	80;

напряжение питания, В	220^{+22}_{-33};
частота, Гц	50 ± 1.

9. Подготовка к выполнению измерений

9.1. Приготовление растворов

9.1.1. Стандартный раствор № 1 с массовой концентрацией формальдегида 0,5 мг/см^3 готовят одним из двух способов.

I способ. Стандартный раствор формальдегида № 1.

Стандартный образец формальдегида с массовой концентрацией 500 мкг/см^3 готовят из ГСО № 7343 (C_{amm} = 1 мг/см^3) методом объёмного разбавления. Для этого вскрывают 5 ампул, содержимое выливают в сухой стакан, отбирают пипеткой вместимостью 10 см^3 25,0 см^3 стандартного образца (C_{amm} = 1 мг/см^3), переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят объём раствора дистиллированной водой до метки.

II способ. Стандартный раствор формальдегида № 1.

Стандартный раствор № 1 с массовой концентрацией формальдегида примерно 500 мкг/см^3 (соответствует 0,05 % раствору формалина) готовят из 1 % раствора формалина соответствующим разбавлением дистиллированной водой. Для этого 10,0 см^3 1 % раствора формалина разбавляют 200,0 см^3 дистиллированной воды в колбе вместимостью 250 см^3 и хорошо перемешивают.

Стандартный раствор № 1 устойчив в течение 6 месяцев.

9.1.2. Стандартный раствор формальдегида № 2.

Стандартный раствор № 2 с массовой концентрацией формальдегида 100 мкг/см^3 готовят из стандартного раствора № 1 с массовой концентрацией формальдегида 500 мкг/см^3. Для этого 10,0 см^3 стандартного раствора № 1 с помощью пипетки вместимостью 10 см^3 помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят раствор до метки дистиллированной водой.

9.1.3. Рабочий стандартный раствор формальдегида № 3.

Рабочий стандартный раствор № 3 с массовой концентрацией формальдегида 5 мкг/см^3 готовят из стандартного раствора № 2. При этом 5,0 см^3 стандартного раствора формальдегида № 2 с помощью пипетки на 5 см^3 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и раствор доводят до метки дистиллированной водой. Стандартные растворы готовят перед применением.

9.1.4. Формалин 1 % раствор.

1 % раствор формалина готовят из (10—40) % раствора формалина путем разбавления дистиллированной водой. Количество исходного раствора формалина ($V_ф$, см^3), необходимое для приготовления требуемого объема 1 % (получаемого) раствора формалина рассчитывают по формуле:

$$V_ф = \frac{V}{d \cdot \left(\frac{\omega_{исх.}}{\omega_{получ.}} - 1 \right)}, \text{ где} \qquad (1)$$

V – заданный объем 1 % раствора формалина, см^3;

d – плотность исходного раствора формалина, г/см^3;

$\omega_{исх.}$ – массовая доля формалина в исходном растворе, % (зависит от плотности согласно табл. 2);

$\omega_{получ}$ – массовая доля формалина в получаемом растворе, %.

Таблица 2

Плотность водных растворов формалина

Плотность раствора, г/см^3	1,002	1,014	1,028	1,043	1,056	1,071	1,085	1,090
Массовая доля формалина, %	1	5	10	15	20	25	30	32
Плотность раствора, г/см^3	1,096	1,102	1,106	1,111	1,116	1,124	1,139	
Массовая доля формалина, %	34	36	38	40	42	45	50	

Точное содержание формальдегида в приготовленном стандартном растворе № 1 устанавливают йодометрическим титрованием.

Приготовленный стандартный раствор № 1 объемом 25,0 см^3 переносят в коническую колбу (с пришлифованной пробкой) вместимостью 250 см^3, содержащую точно 25,0 см^3 0,1 н раствора йода, добавляют 2,0 см^3 20 % раствора гидроксида натрия, закрывают пробкой и оставляют смесь на 10 мин при комнатной температуре. После этого добавляют 5,0 см^3 10 % раствора соляной кислоты и выдерживают снова 10 мин при комнатной температуре. Выделившийся йод титруют 0,1 н раствором тиосульфата натрия, перед окончанием титрования добавляют 0,5 см^3 1 % раствора крахмала (когда титруемый раствор приобретает светло-желтую окраску).

Одновременно в таких же условиях и в том же порядке проводят контрольное титрование с 25,0 см^3 дистиллированной воды.

Количество йода, израсходованного на реакцию с формальдегидом, определяют по разности объемов растворов тиосульфата натрия, израсходованных на контрольное титрование и на титрование стандартного раствора № 1.

Массу формальдегида (*а*, мг), содержащегося в 1 см^3 стандартного раствора № 1 рассчитывают по формуле:

$$a = \frac{\left[(25 - V_2) - (25 - V_1)\right]}{V_3} \cdot 1,5015 = \frac{V_1 - V_2}{V_3} \cdot 1,5015, \text{ где} \qquad (2)$$

V_1 – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на контрольное титрование, см^3;

V_2 – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование стандартного раствора № 1, см^3;

V_3 – объем стандартного раствора № 1, взятый на титрование (в данном случае 25,0 см^3), см^3;

25 – объем 0,1 н раствора йода, взятый на титрование контрольной и анализируемой проб, см^3;

1,5015 – масса формальдегида, соответствующая 1 см^3 точно 0,1 н раствора йода, мг.

9.1.5. Тиосульфат натрия 0,1 Н раствор.

0,1н раствор тиосульфата натрия готовится из стандарт-титра. Раствор неустойчив и требует определения коэффициента поправки, который устанавливают перед каждым применением. Коэффициент поправки устанавливается по 0,1 н раствору двухромовокислого калия.

В коническую колбу вносят пипеткой 10,0 см^3 0,1 н раствора двухромовокислого калия, прибавляют 20,0 см^3 25 % раствора серной кислоты и 20,0 см^3 10 % раствора йодида калия. Хорошо перемешивают, закрывают часовым стеклом и дают постоять (10—15) мин, добавляют 100,0 см^3 воды и титруют выделившийся йод 0,1 н раствором тиосульфата натрия. Когда бурая окраска выделившегося йода перейдет в лимонно-желтую, прибавляют (1—2) см^3 1 % раствора крахмала (раствор окрашивается в голубой цвет) и продолжают титрование до перехода голубой окраски в светло-зеленую.

Титрование проводят три раза.

Поправочный коэффициент рассчитывают по формуле:

$$K_{Na_2S_2O_3} = \frac{V_{K_2Cr_2O_7}}{V_{Na_2S_2O_3}}, \text{ где} \quad (3)$$

$V_{K_2Cr_2O_7}$ – объем 0,1 н раствора двухромовокислого калия, см^3;

$V_{Na_2S_2O_3}$ – объем 0,1 н раствора тиосульфата натрия, см^3.

Коэффициент поправки вычисляют с точностью до четвертого десятичного знака по каждому объему раствора двухромовокислого калия. Из вычисленных значений коэффициентов берут среднее арифметическое. Это значение должно быть равным 1,0000 ± 0,0300.

Раствор хранят в склянке из темного стекла.

9.1.6. Йод 0,1 н раствор.

0,1 н раствор йода готовится из стандарт-титра. Раствор неустойчив.

Коэффициент поправки устанавливают по 0,1 н раствору тиосульфата натрия.

В коническую колбу вносят пипеткой 10,0 см^3 0,1 н раствора йода и титруют тиосульфатом натрия. Крахмал приливают, когда раствор приобретет бледно-желтую окраску и титруют до исчезновения синей окраски.

Коэффициент поправки рассчитывают по формуле:

$$K_{J_2} = \frac{V_{Na_2S_2O_3} \cdot K_{Na_2S_2O_3}}{V_{J_2}}, \text{ где} \quad (4)$$

$V_{Na_2S_2O_3}$ – объем 0,1 н раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование раствора йода, см^3;

$K_{Na_2S_2O_3}$ – коэффициент поправки тиосульфата натрия;

V_{J_2} – объем 0,1 н раствора йода, см^3.

Коэффициент поправки вычисляют с точностью до четвертого десятичного знака по каждому объему раствора тиосульфата натрия. Из вычисленных значений коэффициентов берут среднее арифметическое. Это значение должно быть равным 1,0000 ± 0,0300.

Раствор хранят в склянке из темного стекла с пришлифованной пробкой. Коэффициент поправки устанавливают не реже одного раза в 10 дней.

9.1.7. Двухромовокислый калий 0,1 Н раствор.

0,1 н раствор двухромовокислого калия готовят из стандарт-титра согласно инструкции по применению стандарт-титра. Раствор применяют свежеприготовленным.

9.1.8. Крахмал 1 % раствор.

1 % раствор крахмала готовят следующим образом. 1,0 г растворимого крахмала размешивают с 10 $см^3$ воды до получения однородной смеси. Медленно вливают, перемешивая, в 90 $см^3$ кипящей воды и кипятят 2—3 мин. Раствор фильтруют через плотный обеззоленный фильтр «синяя лента», трижды промытый горячей водой. Раствор применяют свежеприготовленным.

9.1.9. Калий йодистый, 10 % раствор.

В колбу вместимостью 250 $см^3$ вносят 10,00 г йодистого калия и 90,00 $см^3$ дистиллированной воды.

9.1.10. Серная кислота, 25 % раствор.

В колбу вместимостью 1 000 $см^3$ вносят 800 $см^3$ дистиллированной воды, приливают 167,7 $см^3$ серной кислоты удельного веса 1,84. После перемешивания раствор доливают до метки дистиллированной водой и повторно перемешивают.

9.1.11. Ацетилацетон, 0,4 % раствор.

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 0,40 $см^3$ ацетилацетона и доводят до метки дистиллированной водой. Ацетилацетон и раствор ацетилацетона должны быть бесцветными. При появлении желтой окраски реактив следует предварительно перегнать при $t_{кип} = (139 \pm 1)$ °С при (746 ± 10) мм рт.ст.

9.1.12. Аммоний уксуснокислый, 20 % раствор.

В колбу вместимостью 250 $см^3$ вносят 20,00 г аммония уксуснокислого и 80,0 $см^3$ дистиллированной воды.

9.1.13. Раствор А.

Раствор А готовят путём смешивания равных объёмов 0,4 % раствора ацетилацетона и 20 % раствора аммония уксуснокислого. Раствор готовят в день применения.

9.1.14. Поглотительный раствор.

Поглотительный раствор готовят в день применения путём смешивания равных объёмов раствора А и дистиллированной воды.

9.1.15. Натрий гидроксид, 20 % раствор.

20,00 г гидроксида натрия растворяют в 80,0 $см^3$ охлажденной дистиллированной воды. Раствор готовят в фарфоровом стакане.

9.1.16. Соляная кислота, 10 % раствор.

24,0 $см^3$ соляной кислоты (уд. вес 1,19 $г/см^3$) доводят до 1 000 $см^3$ дистиллированной водой.

9.2. Подготовка прибора

Подготовку фотоэлектроколориметра проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

9.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности раствора от массовой концентрации формальдегида, устанавливают по шести сериям растворов из пяти параллельных определений в каждой серии согласно табл. 3.

Таблица 3

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении формальдегида

Номер градуировочного раствора	Объем рабочего стандартного раствора формальдегида № 3 с массовой концентрацией 5 мкг/см^3, см^3	Объем раствора А, см^3	Объем дистиллированной воды, см^3	Массовая концентрация формальдегида в градуировочном растворе, мкг/см^3
1	0	25,0	25,0	0
2	2	25,0	23,0	0,2
3	5	25,0	20,0	0,5
4	10	25,0	15,0	1,0
5	15	25,0	10,0	1,5
6	20	25,0	5,0	2,0
7	25	25,0	0	2,5

Градуировочные растворы устойчивы в течение двух суток.

Подготовленные градуировочные растворы перемешивают, 5 см^3 помещают в пробирки и кипятят на водяной бане в течение 10 минут.

После охлаждения растворов до комнатной температуры проводят измерение их оптических плотностей при длине волны 412 нм на спектрофотометре или при длине волны 400 нм на фотоэлектроколориметре с использованием синего светофильтра. Измерение проводят в кювете с толщиной оптического слоя 10 мм по отношению к раствору сравнения, не содержащему определяемого вещества (табл. 3, раствор № 1).

Результаты измерений заносят в табл. 4.

Таблица 4

Результаты измерений градуировочных растворов

Массовая концентрация формальдегида, x_i, мкг/см^3	Оптическая плотность растворов (m параллельных измерений)					$\bar{y}_m = \frac{\sum_{i=1}^{m} y_i}{m}$	$x_i \cdot \bar{y}_m$	x_i^2
	y_1	y_2	y_3	...	y_m			
x_1								
...								
x_n								
$\sum_{i=1}^{n} x_i$						$\sum_{i=1}^{n} \bar{y}_m$	$\sum_{i=1}^{n} x_i \cdot \bar{y}_m$	$\sum_{i=1}^{n} x_i^2$

9.3.1. Построение градуировочной характеристики.

Градуировочная характеристика представляет собой прямую линию, строится по методу наименьших квадратов (для достижения требуемой точности МВИ) и выражается уравнением:

$$y = a + в \cdot x, \text{ где} \qquad (5)$$

y – измеренное значение оптической плотности градуировочного раствора;

a и $в$ – коэффициенты регрессии;

x – массовая концентрация формальдегида в градуировочном растворе, мкг/см^3.

Коэффициенты a и $в$ рассчитывают по формулам:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i^2 \cdot \sum_{i=1}^{n} \bar{y}_m - \sum_{i=1}^{n} x_i \cdot \sum_{i=1}^{n} x_i \cdot \bar{y}_m}{n \cdot \sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2}, \qquad (6)$$

$$в = \frac{n \cdot \sum_{i=1}^{n} x_i \cdot \bar{y}_m - \sum_{i=1}^{n} x_i \cdot \sum_{i=1}^{n} \bar{y}_m}{n \cdot \sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2}, \text{ где} \qquad (7)$$

n – количество градуировочных растворов;

m – количество параллельных измерений для одной концентрации градуировочного раствора формальдегида;

$\overline{y}_m$ – среднее арифметическое значение оптической плотности m измерений.

Полученные коэффициенты a и $в$ подставляют в формулу (5) и рассчитывают

$$\left.\begin{aligned} y_1^{теор} &= a + в \cdot x_1 \\ y_n^{теор} &= a + в \cdot x_n \end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

На основании полученных данных строят градуировочную характеристику.

Для этого на оси абсцисс откладывают значения x, мкг/см^3, – массовые концентрации формальдегида в градуировочном растворе, указанные в табл. 4, а на оси ординат – $y^{теор}$ – значения оптической плотности растворов, найденные по формуле (8).

9.3.2. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводится при смене основных реактивов, используемых для анализа, при освоении методики новым исполнителем, при неудовлетворительных результатах внутрилабораторного оперативного контроля или внешнего контроля качества, но не реже 1 раза в три месяца.

Периодичность построения градуировочной характеристики устанавливается по результатам контроля её стабильности, но не реже одного раза в год.

Для контроля стабильности используют градуировочные растворы, приготовленные по п. 9.3 с концентрацией формальдегида 0,2; 1,0; 2,5 мкг/см^3. Измерение каждого градуировочного раствора проводят не менее трёх раз.

Стабильность градуировочной характеристики признают удовлетворительной, если для каждого градуировочного раствора выполняется условие:

$$\left|\overline{X} - C\right| \le 1{,}64 \cdot \frac{\sigma_r}{\sqrt{\kappa}}, \text{ мкг, } P = 0{,}90, \text{ где} \qquad (9)$$

$\overline{X}$ – среднеарифметический результат определения концентрации формальдегида в градуировочном растворе, по имеющейся градуировочной характеристике, мкг/см^3;

C – концентрация формальдегида в градуировочном растворе, установленная при его приготовлении, мкг/см^3;

$\sigma_Г$ – предел воспроизводимости, обусловленный нестабильностью градуировочной характеристики, мкг/см^3, который рассчитывают по формуле:

$$\sigma_Г = \frac{\delta \cdot 0{,}84}{1{,}96} = \frac{\delta \cdot C \cdot 0{,}84}{1{,}96}, \text{ где} \qquad (10)$$

δ – доверительные границы относительной погрешности ($\delta = 0{,}25$), отн. единицы;

$к$ – число измерений градуировочного раствора определенной концентрации при контроле стабильности градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики может быть выполнен только для того диапазона измерений, в котором реализуется данная методика анализа в конкретной лаборатории.

Если условие стабильности не выполняется только для одного образца, то выполняют повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую ошибку.

Если градуировка не стабильна, выясняют причины нестабильности и повторяют контроль стабильности с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики её устанавливают заново.

9.4. Подготовка поглотительных приборов к отбору проб воздуха

В два поглотительных прибора вводят по 5,00 см^3 поглотительного раствора, приготовленного по п. 9.1.14 и закрывают их заглушками.

9.5 Отбор проб воздуха

Отбор проб проводят с учетом требований ГОСТ 12.1.005 и Р 2.2.2006—05 (прилож. 9, обязательное).

Воздух с объемным расходом 0,5 дм^3/мин аспирируют через два последовательно соединенных поглотительных прибора, содержащих по 5,00 см^3 поглотительного раствора. Для определения ½ ПДК формальдегида необходимо отобрать 4 дм^3 воздуха.

Отобранные пробы устойчивы в течение двух суток при хранении в холодильнике.

10. Выполнение измерений

Поглотительные приборы с отобранными пробами, с которых предварительно сняты заглушки и подготовленный раствор сравнения (5,00 см^3 поглотительного раствора) помещают на 10 мин в кипящую водяную баню, охлаждают до комнатной температуры и проводят измерение при длине волны 412 нм на спектрофотометре или 400 нм на фотоэлектроколориметре с использованием синего светофильтра в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

По измеренному значению оптической плотности, используя градуировочную характеристику, определяют массовую концентрацию формальдегида в анализируемом растворе.

11. Вычисление результатов измерений

Массовую концентрацию формальдегида в воздухе (C, мг/м^3) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{(x_1 + x_2) \cdot в}{V_{20}}, \text{ где} \qquad (11)$$

x_1, x_2 – концентрация формальдегида в каждом из поглотительных приборов, найденная по градуировочной характеристике, мкг/см^3;

$в$ – объём поглотительного раствора в каждом поглотительном приборе (в данном случае $в$ = 5,00 см^3), см^3.

V_{20} – объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям, дм^3.

Приведение объема воздуха к стандартным условиям при температуре 293 К (20 °С) и атмосферном давлении 101,33 кПа (760 мм рт. ст.) производят по формуле:

$$V_{20} = \frac{V_t \cdot 293 \cdot P}{(273 + t) \cdot 101{,}33}, \text{ где} \qquad (12)$$

V_t – объем воздуха, отобранный для анализа, дм^3;

P – барометрическое давление в месте отбора проб, кПа (101,33 кПа =760 мм рт. ст.);

t – температура воздуха в месте отбора пробы, °С.

12. Оформление результатов анализа

Результат измерения по настоящей МВИ в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$C \pm 0{,}01 \cdot \delta \cdot C \text{ при } (P = 0{,}95), \text{ где} \qquad (13)$$

C – среднее арифметическое значение результатов n определений, мг/м^3;

δ – границы относительной погрешности, % (табл. 1).

Результат измерений округляют до трех значащих цифр после запятой в диапазоне измерений (0,250—0,500) мг/м^3; до двух значащих цифр – в диапазоне (0,50—3,00) мг/м^3.

Результаты измерений оформляют записью в журнале.

В случае, если концентрация формальдегида в воздухе рабочей зоны ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, то производят следующую запись в журнале: «массовая концентрация формальдегида в воздухе рабочей зоны менее 0,25 мг/м^3 (более 3,0 мг/м^3)».

13. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений, используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности по 6.2.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

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

14. Нормы затрат времени на анализ

Для проведения серии анализов из 6 проб требуется 2 ч 30 мин.

Библиография

1. ГОСТ 24104—2001. Весы лабораторные. Общие технические требования.

2. ГОСТ 7328—82. Меры массы общего назначения и образцовые. Технические условия.

3. ГОСТ 27544—87. Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические условия.

4. ГОСТ 6359—75. Барографы метеорологические анероидные.

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

6. ГОСТ 29169—91 (ИСО 648-77). Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой.

7. ГОСТ 29227—93. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Ч. 1. Общие требования.

8. ГОСТ 29251—91. Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Ч. 1. Общие требования.

9. ГОСТ 3399—76. Трубки резиновые медицинские. Технические условия.

10. ГОСТ 25336—82. Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.

11. ГОСТ 19908-80. Тигли, чаши, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия.

12. ГОСТ 15150—69. Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды.

13. ГОСТ 1625—89. Формалин технический. Технические условия.

14. ГОСТ 3118—77. Кислота соляная. Технические условия.

15. ГОСТ 3117—77. Аммоний уксуснокислый. Технические условия.

16. ГОСТ 4204—77 (с изм. 1, 2). Кислота серная. Технические условия.

17. ГОСТ 4328—77. Натрия гидроокись. Технические условия.

18. ГОСТ 10163—76 (с изм. 1). Крахмал растворимый. Технические условия.

19. ГОСТ 10259—78. Ацетилацетон. Технические условия.

20. ГОСТ 12.1.004—91. ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования.

21. ГОСТ 12.1.005—88 (с изм. 1). ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

22. ГОСТ 12.1.007—76. ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

23. ГОСТ 12.4.009—89. ССБТ. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

24. ГОСТ Р 8.563—96 (с изм. 1, 2). ГСИ. Методики выполнения измерений.

25. ГОСТ Р 51945—2002. Аспираторы. Общие технические условия.

26. ГН 2.2.5.1313—03. Химические факторы производственной среды. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы.

27. Р 2.2.2006—05. Гигиена труда. Руководство по гигиенической оценке факторов рабочей среды и трудового процесса. Критерии и классификация условий труда.

28. ГОСТ 12.1.019—79. Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования.

29. ГОСТ 12.4.021—75. ССБТ. Системы вентиляционные. Общие требования.

30. ТУ 3-3.1766—82. Колориметр фотоэлектрический.

31. ТУ 25-11-1081—75. Поглотители.

32. ТУ 25-1819.0021—90. Секундомер.

33. ТУ 25.1607.054—85. Психрометр аспирационный.

34. МРТУ 42964—64. Зажим медицинский.

35. ТУ 6-09-1678—77. Фильтры обеззоленные «белая лента», «Синяя лента».

36. ТУ 6-09-2540—87. Стандарт-титры. Технические условия.

37. ТУ 2642-001-42624157—98. Бумага фильтровальная для беззольных фильтров.

38. ТУ 4215-008-39906142—02. Прибор для отбора проб воздуха ПА-40 М-1.

39. ГОСТ Р ИСО 5725—2002 (части 1—6). Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений.

40. ГОСТ 12.1.016—79 (с изм. 1). Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ.

41. МУ № 4524—87. Методические указания по фотометрическому измерению концентраций формальдегида в воздухе рабочей зоны.

gost.e-ecolog.ru