

**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Центр экологического контроля и анализа»

**М.В. Цветков**
2003 г.

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ**

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА
В ПРОБАХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ**

ПНД Ф 13.1.41-03

(ФР.1.31.2007.03825)

**Методика допущена для целей государственного
экологического контроля**

**МОСКВА 2003 г.
(издание 2008 г.)**

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает фотометрическую методику выполнения измерений массовой концентрации формальдегида в пробах промышленных выбросов в атмосферу (преимущественно пеномоющих препаратов, поливинилхлоридной пленки и тары, при переработке полиэтилена, при получении и использовании фенол- и карбаминоформальдегидных смол).

Диапазон измеряемых концентраций 0,25-10,0 мг/м³.

Определению не мешают жирные спирты (C₁-C₄), аммиак, толуол, ксилол, фенол, стирол, фурфурол, бензальдегид, метилметакрилат, изопрен, изобутилен, эпихлоргидрин.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

Таблица 1 - Диапазон измерений, относительные значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/м ³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	Показатель правильности, (границы относительной систематической погрешности), $\pm\delta_c, \%$	Показатель точности (границы относительной погрешности методики), $\pm\delta, \%$
От 0,25 до 10 вкл.	7	19	24

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлению результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1 Средства измерения

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны 412 нм	
Кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 мм	
Весы лабораторные общего назначения, например ВЛР-200	ГОСТ 24104-2001
Гири. Общие технические условия	ГОСТ 7328-2001
Колбы мерные вместимостью 25, 100, 1000 см ³ , 2-го класса точности	ГОСТ 1770-74
Цилиндры мерные вместимостью 50, 100 см ³ , 2-го класса точности	ГОСТ 1770-74
Бюретка вместимостью 10 см ³ , 2-го класса точности	ГОСТ 29251-91
Микропипетка вместимостью 0,1 см ³	
Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5, 10 см ³	ГОСТ 29227-91
Электроаспиратор	ТУ 25-11-1414-78
Пневмометрические трубки	ГОСТ 17.2.4.06-90
Манометр	ГОСТ 2405-88
Термометр лабораторный шкальный, цена деления 1°С	ГОСТ 28498-90
ГСО с аттестованным содержанием формальдегида 1 мг/см ³ и погрешностью не более 1% при P=0,95	

3.2 Вспомогательные устройства

Пробирки ПУ-25-14/23	ГОСТ 25336-82
Колбы конические Кн 2-250-18ТИ	ГОСТ 25336-82
Поглотительные приборы с пористой пластинкой	
Баня водяная любого типа	ТУ 25-11-1081-75

3.3 Реактивы

Формалин, 40% раствор формальдегида в воде	ГОСТ 1625-89
Натрия гидроксид, х.ч.	ГОСТ 4328-77
Ацетилацетон, ч.д.а.	ГОСТ 10259-78
Аммония ацетат, х.ч.	ГОСТ 3117-78
Кислота хлористоводородная (соляная), х.ч.	ГОСТ 3118-77
Йод, стандарт-титр 0,1 моль/дм ³	ТУ 6-09-2540-72
Натрия тиосульфат, стандарт-титр	ТУ 6-09-2540-72
Крахмал, ч.	ГОСТ 10163-76
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72

Примечание. Допускается использование средств измерения, оборудования, материалов и реактивов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже вышеуказанных.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Фотометрический метод определения массовой концентрации формальдегида основан на образовании окрашенного в желтый цвет комплексного соединения при взаимодействии формальдегида с ацетилацетоном в присутствии ацетата аммония. Оптическую плотность растворов измеряют при длине волны 412 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

5.1 Соблюдение требований техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76. Все работы, связанные с применением формальдегида, необходимо проводить в вытяжном шкафу.

5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

5.3 Организация обучения работников безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90

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

5.5 Работы на высоте следует проводить в соответствии с СНиП III - 4-80.

При отборе проб все исполнители должны быть проинструктированы по условиям безопасной работы на предприятии.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке результатов допускаются лица, имеющие высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшие соответствующий инструктаж и освоившего метод в процессе тренировки и уложившегося в нормативы контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

7 УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$;
- атмосферное давление $(84-106)$ кПа;
- влажность воздуха не более 80 % при температуре 25°C ;
- частота переменного тока (50 ± 1) Гц;
- напряжение в сети (220 ± 22) В.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка прибора

Подготовку спектрофотометра или фотоэлектроколориметра к работе и оптимизацию условий измерения проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

8.2 Приготовление растворов

8.2.1 Приготовление раствора йода и раствора тиосульфата натрия концентрации 0,1 моль/дм³

Раствор йода концентрации 0,1 моль/дм³ и раствор тиосульфата натрия концентрации 0,1 моль/дм³ готовят из стандарт-титров в соответствии с прилагаемой инструкцией.

Раствор йода хранят в темном месте. Растворы устойчивы в течение месяца.

8.2.2 Приготовление раствора ацетилацетона с массовой долей 0,4%

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 0,4 см³ ацетилацетона плотностью 0,976 г/см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор готовят перед анализом.

8.2.3 Приготовление раствора ацетата аммония с массовой долей 20%

В коническую колбу помещают навеску 20 г ацетата аммония и растворяют в 80 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят до внешних изменений.

8.2.4 Приготовление реактивного раствора

Смешивают равные объемы растворов ацетилацетона и ацетата аммония. Раствор готовят перед употреблением.

8.2.5 Приготовление поглотительного раствора

Смешивают равные объемы воды и реактивного раствора. Раствор готовят перед употреблением.

8.2.6 Приготовление раствора соляной кислоты с массовой долей 10%

Отмеряют цилиндром 22 см³ концентрированной соляной кислоты плотностью 1,190 г/см³ и 74 см³ дистиллированной воды. Приливают кислоту к воде, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

8.2.7 Приготовление раствора гидроксида натрия с массовой долей 20%

Навеску 20,0 г гидроксида натрия помещают в коническую колбу и растворяют в 80 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения - 2 месяца.

8.2.8 Приготовление раствора крахмала с массовой долей 1%

Смешивают 0,5 г крахмала с 10 см³ дистиллированной воды и приливают к 40 см³ кипящей дистиллированной воды. Раствор хранят не более трех суток.

8.3 Приготовление градуировочных растворов

8.3.1 Приготовление градуировочного раствора формальдегида с концентрацией 10 мкг/см³ из ГСО

В мерную колбу вместимостью 100 см³ с небольшим количеством дистиллированной воды пипеткой отмеряют 1 см³ ГСО формальдегида (1 мг/см³), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Используют свежеприготовленный раствор.

8.3.2. Приготовление исходного градуировочного раствора формальдегида концентрации 10 мг/см³ из формалина

В мерную колбу вместимостью 100 см³ пипеткой вносят 2,5 см³ формалина и доводят до метки дистиллированной водой.

При хранении в темноте раствор устойчив в течение одного месяца.

Точную концентрацию раствора формальдегида устанавливают йодометрическим титрованием. Для этого в коническую колбу вместимостью 200 см³ вносят пипеткой 1 см³ раствора формальдегида концентрации 10 мг/см³, добавляют 10-15 см³ дистиллированной воды, 10 см³ раствора йода и по каплям раствор гидроксида натрия до получения устойчивой светло-желтой окраски, закрывают пробкой и оставляют на 10 минут. Раствор подкисляют 5 см³ 10% раствора хлористоводородной (соляной) кислоты, 10 минут выдерживают в темноте и титруют раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски. Затем прибавляют несколько капель

крахмала и опять титруют раствором тиосульфата натрия до исчезновения синей окраски раствора. Записывают объем реактива, пошедший на титрование (V_1).

Предварительно устанавливают объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование 10 см^3 $0,1 \text{ моль/дм}^3$ раствора йода (V_x). По разности двух титрований ($V_x - V_1$) находят объем раствора тиосульфата натрия или, что то же, объем раствора йода, пошедший на окисление формальдегида.

Учитывая, что 1 см^3 раствора йода концентрации $0,1 \text{ моль/дм}^3$ соответствует $1,5 \text{ мг}$ формальдегида, рассчитывают концентрацию формальдегида в исходном растворе.

8.3.3 Приготовление градуировочных растворов формальдегида с концентрацией 100 мкг/см^3 и 10 мкг/см^3 из формалина

Из исходного градуировочного раствора, приготовленного по п.8.3.2, соответствующим разведением готовят градуировочные растворы формальдегида концентрации 100 мкг/см^3 (концентрацию раствора уточняют титриметрически) а затем готовят из него рабочий градуировочный раствор концентрации 10 мкг/см^3 .

Раствор с концентрацией 10 мкг/см^3 используют в день приготовления.

8.4 Построение градуировочного графика

Серию градуировочных растворов готовят в колориметрических пробирках, используя градуировочный раствор концентрации 10 мкг/см^3 . Состав и количество образцов для градуировки приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

РЕАКТИВЫ	НОМЕР ГРАДУИРОВОЧНОГО РАСТВОРА					
	0	1	2	3	4	5
Градуировочный раствор формальдегида, см ³	-	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0
Дистиллированная вода, см ³	2,5	2,25	2,0	1,5	1,0	0,5
Реактивный раствор, см ³	Во все пробирки по 2,5					
Содержание формальдегида, мкг	0	2,5	5,0	10,0	15,0	20,0

Растворы тщательно перемешивают, помещают на кипящую водяную баню и выдерживают в течение 10 минут. После охлаждения измеряют оптическую плотность при длине волны 412 нм по отношению к раствору сравнения в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочного графика каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

По полученным результатам строят градуировочную зависимость, откладывая на оси абсцисс введенное в градуировочные растворы количество формальдегида (мкг), а на оси ординат – значения оптической плотности соответствующих градуировочных растворов. Градуировочную зависимость строят по средним значениям из 5 результатов измерений.

8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал, а также при смене любого из реактивов, после поверки или замене фотоэлектроколориметра или спектрофотометра. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в таблице 1).

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

$$|X-C| \leq 0,01 \cdot C \cdot K_{гр}, \quad (1)$$

где X – результат контрольного измерения содержания формальдегида в образце для градуировки, мкг;

C – аттестованное содержание массовой концентрации формальдегида в образце для градуировки, мкг;

$K_{гр}$ – норматив оперативного контроля градуировочной характеристики, $K_{гр} = 12\%$, при $P=0,95$.

Если условие стабильности 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 ее нестабильности и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

9 ОТБОР ПРОБ

Отбор проб следует проводить в соответствии с ГОСТ Р 50820-95 «Оборудование газоочистное и пылеулавливающее. Методы определения запыленности газопылевых потоков» и ПНД Ф 12.1.1-99 «Методические рекомендации по отбору проб при определении концентрации вредных веществ (газов и паров) в выбросах промышленных предприятий» при установившемся технологическом режиме работы обследуемого источника выделения загрязняющих веществ в атмосферу.

Место для отбора проб выбирают на прямолинейном участке газохода. Прямолинейный участок должен иметь длину не менее 5-6 диаметров газохода до места отбора проб и 3-4 диаметра после места отбора проб. Не следует выбирать место отбора проб вблизи задвижек, дросселей, диффузоров, колен и вентиляторов. Собирают схему установки для отбора проб в соответствии с рис.1 Приложения А.

Проверяют схему на герметичность: включают электроаспиратор, устанавливают расход газового потока примерно 15 дм³/мин, закрывают входное отверстие пробоотборного зонда, при этом создается разрежение в установке. Если в течение 0,5 мин поплавок ротаметра достигает нулевой отметки, установка считается герметичной.

Анализируемый газ в течение 20 минут пропускают со скоростью 0,5 дм³/мин через два последовательно соединенных поглотительных сосуда, содержащих по 5 см³ поглотительного раствора.

В процессе отбора следят за показаниями ротаметра электроаспиратора, а также измеряют температуру и давление (разряжение) газа у ротаметра и атмосферное давление.

По окончании отбора закрывают вход и выход поглотителей резиновыми шлангами с пробками для предотвращения потерь поглотительного раствора.

Срок хранения отобранных проб не более двух суток.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Содержимое двух поглотительных приборов анализируют отдельно и результаты суммируют.

Растворы из поглотительных приборов переносят в колориметрические пробирки и помещают на 10 минут на кипящую водяную баню. После охлаждения измеряют оптическую плотность растворов, как при построении градуировочного графика (п.8.4).

11 ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 По градуировочному графику находят содержание формальдегида в каждом поглотительном сосуде (M_1 и M_2 , мкг) и рассчитывают его концентрацию в газовых выбросах, X в мг/м³ по формуле:

$$X = \frac{M_1 + M_2}{V_0}, \quad (2)$$

где V_0 – объем отобранной пробы газа, приведенный к нормальным условиям по формуле (3), дм³:

$$V_0 = \frac{273 \times V_1 \times (P \pm \Delta P)}{101,3 \times (273 + t)} \quad (3)$$

- где V_1 – объем исследуемой газовой смеси, дм^3 ;
 P – атмосферное давление, кПа;
 ΔP – разрежение перед аспиратором, кПа;
 t – температура газовой пробы перед аспиратором, $^{\circ}\text{C}$.

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

где Δ - показатель точности методики.

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

Допустимо результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm \Delta_{\text{н}}, P=0,95$, при условии $\Delta_{\text{н}} < \Delta$, где

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

$\pm \Delta_{\text{н}}$ - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Примечание. При представлении результата измерений в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

- количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата анализа;
- способ определения результата измерений (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

13 ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют в соответствии с требованиями раздела 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725-6. Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела повторяемости (r). Значения r приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Предел повторяемости результатов измерений

Диапазон измеряемых концентраций, мг/м ³	Предел повторяемости г, %
От 0,25 до 10,0 вкл.	20

14 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

14.1 Общие положения

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль стабильности результатов измерений путем контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, промежуточной прецизионности и погрешности;

- оперативный контроль процедуры измерений путем оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры.

Периодичность оперативного контроля процедуры измерений и алгоритмы контрольных процедур (с использованием метода добавок, с использованием образцов для контроля и т.п.), а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Ответственность за организацию проведения контроля стабильности результатов измерений возлагают на лицо, ответственное за систему качества в лаборатории.

Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с 5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

14.2 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = | \bar{X} - C | \quad (4)$$

где \bar{X} - результат контрольного измерения содержания формальдегида в образце для контроля - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости g .

Значение g приведено в таблице 3.

C - аттестованное значение образца для контроля.

В качестве образца для контроля используют раствор, аттестованный по процедуре приготовления и представляющий собой поглотительный раствор с введенным в него ГСО определяемого компонента.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_d \quad (5)$$

где Δ_d - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное в лаборатории при реализации методики, соответствующее аттестованному значению образца для контроля.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (6)$$

При невыполнении данного условия эксперимент повторяют. При повторном невыполнении - выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

Приложение А

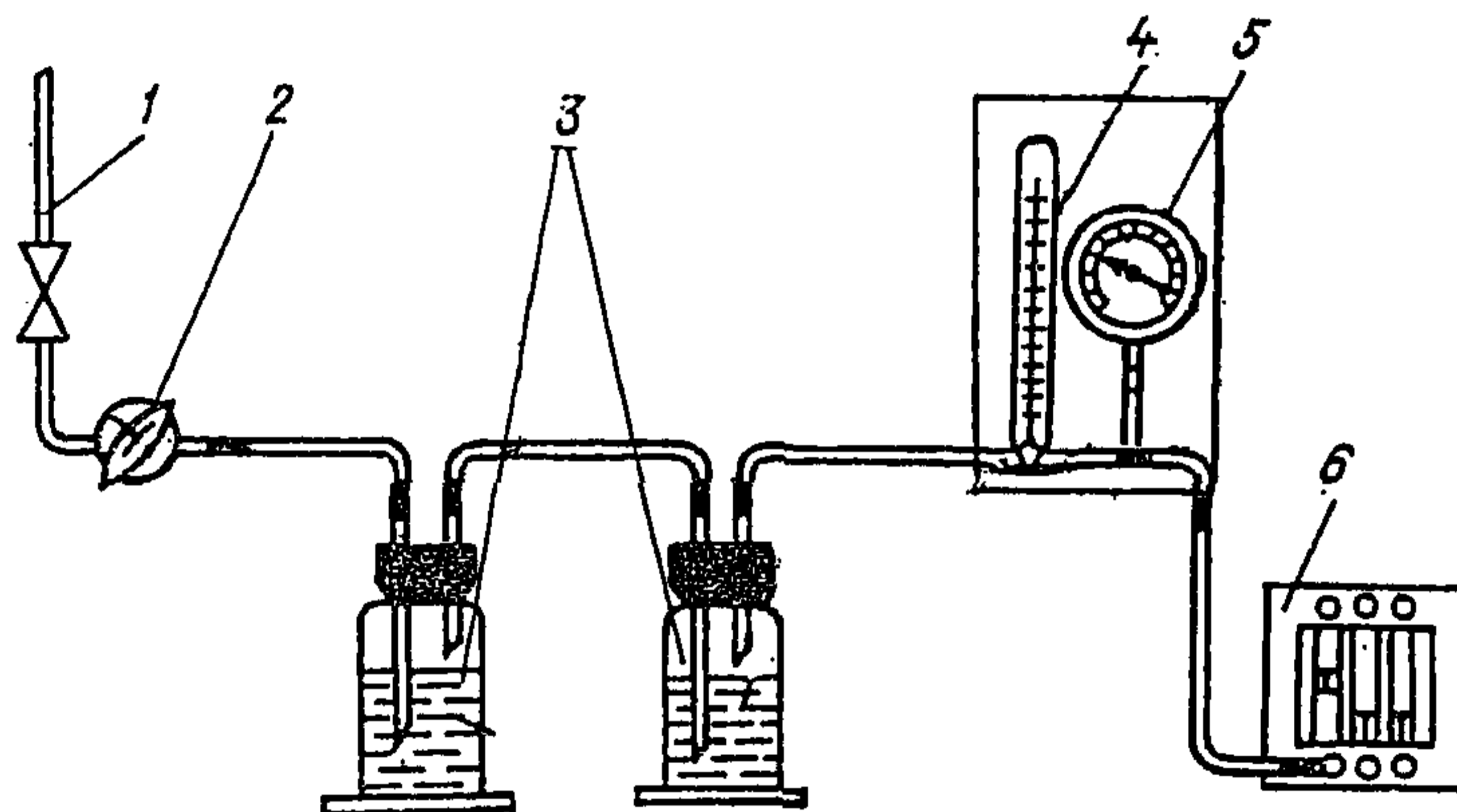


Рис 1 – Схема установки для отбора проб

1 – пробоотборная трубка; 2 – кран; 3 – поглотители; 4 – термометр;
5 – манометр вакуумметр; 6 – аспиратор.