

ООО «Научно-производственная и проектная фирма
«ЭКОСИСТЕМА»



НПК «АТМОСФЕРА»

УТВЕРЖДАЮ

Директор



ООО НПКФ «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 НПКФ «Экосистема»
Н.А. Анисенкова

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

Санкт-Петербург
2002 г.

1. Назначение и область применения методики

Методика предназначена для измерения массовой концентрации формальдегида в промышленных выбросах в атмосферу фотоколориметрическим методом в диапазоне от 0,05 мг/м³ до 50 мг/м³ 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	
Электроаспиратор (модель 822)	ГОСТ 215-73Е
Колбы мерные (2-25-2,2-50-2,2-100-2,2-250-2,2-500-2,2-1000-2)	ГОСТ 13478-75
Пипетки (4-2-1; 4-2-2; 6-2-5; 6-2-10; 6-2-25 см ³)	ГОСТ 1770-74Е
Пробирки колориметрические (П-1-10-0,1хс)	ГОСТ 29227-91
Бюретки (1-2-25-0,1)	ГОСТ 1770-74
Цилиндры (1-50; 1-100)	ГОСТ 29227-91
	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

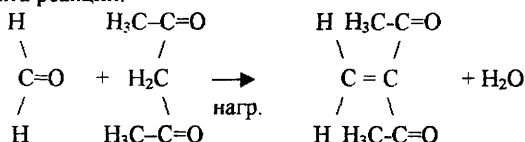
Натрий гидроксид
Крахмал растворимый
Ацетилацетон
Аммоний уксуснокислый

ГОСТ 4328-77
ГОСТ 10163-72
ГОСТ 10259-73
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 ($\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$) 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:

Температура	Ротаметр от 0°С до 40°С	Газоход от 2°С до 60°С
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°С + 5°С
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 2,5см³ 40% формальдегида растворяют в дистиллированной воде в колбе вместимостью 100см³. 1см³ такого раствора содержит приблизительно 10мг формальдегида. Из исходного раствора с концентрацией 10мг/см³ готовят промежуточный градуировочный раствор №1 с концентрацией формальдегида ~ 0,5 мг/см³. Для этого в мерную колбу вместимостью 100см³ вносят 5см³ исходного градуировочного раствора с концентрацией 10мг/см³ 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/дм³:

Содержимое ампулы с раствором стандарт-титра йода количественно переносят в мерную колбу объемом 500см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор хранить в темной посуде с притертой пробкой. Срок хранения 3 месяца.

8.1.1.2. Приготовление раствора натрия серноватистоокислого 5-ти водного $C(Na_2S_2O_3 \cdot H_2O) = 0,1$ моль/дм³.

Содержимое ампулы с раствором стандарт-титра натрия серноватистоокислого количественно переносят в мерную колбу объемом 1000 см³ 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 объемом 200-250см³ вносят точно 25см³ 0,1М (1/2 J₂) раствора йода и точно 25см³ градуировочного раствора №1, затем добавляют 2см³ 20% раствора гидроксида натрия, колбу закрывают пробкой и ставят в темное место на 10 мин. при комнатной температуре. После этого добавляют 5см³ 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 0,5 см³ 0,2% раствора крахмала (добавляется перед концом титрования). Одновременно в таких же условиях и в том же порядке проводят контрольное титрование 25 см³ 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 см³ промежуточного градуировочного раствора №1, рассчитывают по формуле:

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

- U₁-объём раствора натрия серноватистокислого, израсходованного на контрольное титрование, см³;
- U₂-объём раствора натрия серноватистокислого, израсходованного на титрование градуировочного раствора, см³;
- U₃-объём градуировочного раствора № 1, взятый на титрование (в данном случае – 25 см³);
- 25 - объём 0,1 М (1/2 I₂) раствора йода, взятого на титрование, см³;
- 1,5015 – масса формальдегида, соответствующая 1 см³ точно 0,1 М(1/2 I₂) раствора йода, мг

8.1.1.4. Приготовление рабочего градуировочного раствора № 2.

Рабочий градуировочный раствор №2 концентрацией 5 мкг/см³ готовят разбавлением промежуточного градуировочного раствора №1 с концентрацией А. Для этого в колбу объёмом 100 см³ приливают рассчитанное (после определения точного содержания формальдегида в промежуточном растворе) количество промежуточного градуировочного раствора №1 ≈ 1 см³ 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 см³ дистиллированной воды. Срок хранения 6 месяцев.

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

0,4 см³ ацетилацетона приливают в колбу вместимостью 100 см³ 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 см³ дистиллированной воды до получения равномерной взвеси. К 90 см³ дистиллированной воды, нагретой до 60-70°C прибавляют при непрерывном помешивании взвесь крахмала, кипятят 1 мин. и охлаждают. Срок хранения 1 неделя.

8.1.7. Соляная кислота, 10% раствор

22,6 см³ концентрированной соляной кислоты вносят в колбу объёмом 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор устойчив.

8.1.8. Натрия гидроксид 20% раствор.

К 20 г натрия гидроксида добавляют 80 см³ 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 5,0см³ 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 2,5см³.

Таблица 1

<i>N раствора</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
<i>Объём рабочего град.р-ра № 2, см³</i>	0,2	0,4	0,8	1,6	2,4
<i>Масса формальдегида в 5 см³ р-ра, мкг</i>	1,0	2,0	4,0	8,0	12,0

Затем во все пробирки добавляют 2,5см³ 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 "а" и "b" по методу наименьших квадратов по формулам:

$$a = \frac{\sum[m_i^2] \cdot \sum[D_{i\text{cp}}] - \sum[m_i] \cdot \sum[m_i \cdot D_{i\text{cp}}]}{n \cdot \sum[m_i^2] - [\sum m_i]^2} \quad (2)$$

$$b = \frac{n \cdot \sum[m_i \cdot D_{i\text{cp}}] - \sum[m_i] \cdot \sum[D_{i\text{cp}}]}{n \cdot \sum[m_i^2] - [\sum m_i]^2} \quad (3)$$

где,

$D_{i\text{cp}}$ - 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 2 см во взаимно перпендикулярных осях (рис 3), приваривают штуцеры длиной 3-5 см и внутренним диаметром 2 см с навинчивающейся крышкой. Собирают 2 одинаковые установки для отбора параллельных проб (рис.2).

Стеклянный пробоотборный зонд, носик которого заполнен стекловолокном на высоту 10 мм для устранения мешающего влияния взвешенных и смолистых веществ (рис.1) вставляют в отверстия штуцера. К концу пробоотборного зонда при помощи небольшого (≈ 5 см) 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 $1 \text{ дм}^3/\text{мин}$ в течение 20 минут. Одновременно проводят отбор 2-х параллельных проб. Срок хранения проб 3-е суток.

8.4. Выполнение измерений

В лаборатории содержащее 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 $5,0 \text{ см}^3$ раствора (таб.2). Данные в таблице приведены для 20-ти минутного отбора.

Таблица 2

Массовая концентрация формальдегида $\text{мг}/\text{м}^3$	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 10 мм.

Примечание: при отборе проб в газоход с температурой газо-воздушной смеси более 40°C и влажности 80% может образовываться конденсат. проба разбавляется. При разбавлении пробы конденсатом общий объем 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 бсм^3 поглотительного раствора (в $\mu\text{кг}$) по формуле (5)

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

где: D - оптическая плотность раствора относительно нулевой пробы, е.о.п.,
 “а” и “б” - 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 газоздушной смеси (в дм^3), приведённый к нормальным условиям ($0^\circ\text{C}, 101,3 \text{ кПа}$), по формуле (7)

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

где:

V - объём газоздушной смеси, отобранный на анализ, дм^3 , найденный по формуле

(8):

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

T - время пропускания газа через ротаметр, мин.;

W - расход газа, $\text{дм}^3/\text{мин.}$;

P - атмосферное давление при отборе проб, кПа ;

t_p - температура газоздушной смеси перед ротаметром, $^\circ\text{C}$.

9.3. Вычисляют массовую концентрацию формальдегида в газоздушной пробе (C $\text{мг}/\text{м}^3$) по формуле (9)

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

9.4.3а результат измерения массовой концентрации формальдегида в газовой 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, $\text{мг}/\text{м}^3$.

10. Контроль точности результатов измерения

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

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

где: $K_{\text{раз}}$ - норматив контроля, % ($K_{\text{раз}}=20\%$)
 $D_{i \max}$, $D_{i \min}$, $D_{i \text{ ср}}$ - 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:

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

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

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

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

m_i -масса формальдегида в 5,0 см³ i-того контрольного раствора (согласно таб.1), мкг;
 m_x -масса формальдегида в 5,0 см³ контрольного раствора, найденная по методике и рассчитанная по формуле (4), мкг. Значение m_x 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_{cp}). Контроль проводится при выполнении каждого измерения. Результат контроля признаётся положительным при выполнении условия:

$$\frac{C_{max} - C_{min}}{C_{cp}} * 100 \leq R \quad (14),$$

где: C_{max}, C_{min} - максимальное и минимальное значение массовой концентрации в параллельных определениях, мг/м³

R-норматив контроля, %

R = 30 %.

11. Оформление результатов измерений

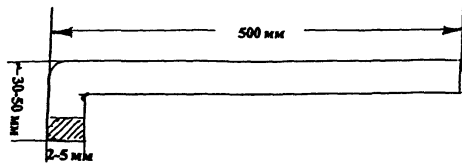
Результат измерения округляется до 2-х значащих цифр и записывается в виде:

$(C \pm 0,25 C), \text{ мг/м}^3$

Разработчик:

гл. специалист ООО НППФ «Экосистема» Н.А. Анисенкова

ПРИЛОЖЕНИЕ 1



Пробоотборная трубка с тампоном из стекловолокна.

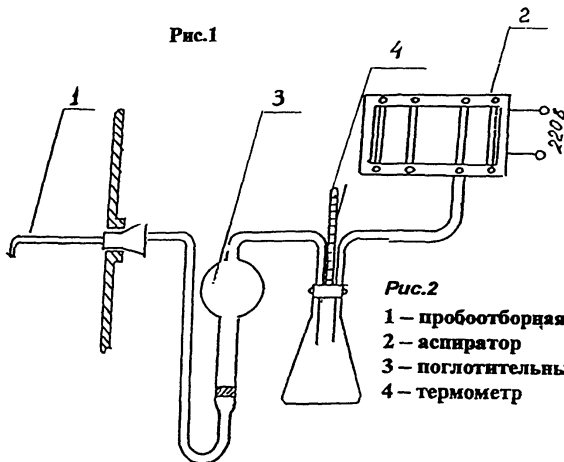


Рис.1

Рис.2

- 1 – пробоотборная трубка
- 2 – aspirатор
- 3 – поглотительный прибор.
- 4 – термометр

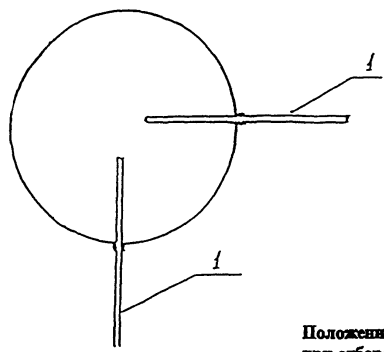


Рис.3

Положение пробоотборных трубок при отборе проб.

Метрологические характеристики МВИ:

Диапазон измерений массовой концентрации формальдегида: от 0,05 до 50 мг/м³.

Границы относительной погрешности результата измерений (при доверительной вероятности 0,95): $\pm 25\%$.

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 <ul style="list-style-type: none"> • при градуировке: $n=5$ • при контроле стабильности градуировочной характеристики: $n=2$ 	(для $P = 0,95$) $K_{раз} = 20\%$ $K_{раз} = 14\%$
Контроль погрешности построения градуировочной характеристики	10.2.	Модуль относительного отклонения среднего значения оптической плотности градуировочного раствора от соответствующего данному раствору значения оптической плотности по градуировочной характеристике	$K_{гр} = 10\%$
Периодический контроль стабильности градуировочной характеристики	10.3.	Модуль относительного отклонения результата измерений массы формальдегида в 5 см ³ контрольного раствора от расчётного значения	$K_{ст} = 15\%$
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.П.Нежиховский

Методика прошла с положительным результатом экспертизу во ВНИИ "Атмосфера" .

Минприроды РФ (Экспертное заключение № 167/33-09 от 25.04.2002 г.)

Научно-исследовательский
институт охраны
атмосферного воздуха
НИИ Атмосфера



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/м³.

Срок действия методики 5 лет.

Директор



В.Б. Миляев

Прокофьев М.Ю.
(812) 2473424



СОГЛАСОВАНО:



В.Б. Милев

УТВЕРЖДАЮ:



Директор
ООО НПФ «Экосистема»

П.А. Боговлянский

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): $0,25 C$, где C – результат измерений массовой концентрации формальдегида, $мг/м^3$.

Примечание: указанная неопределенность измерений соответствует границам относительной погрешности $\pm 25\%$ при доверительной вероятности 0,95

10. Контроль точности результатов измерений

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

$$\frac{D_{i\max} - D_{i\min}}{D_{i\text{ср}}} \cdot 100 \leq K_{\text{раз}} \quad (11)$$

где:

$D_{i\max}$, $D_{i\min}$, $D_{i\text{ср}}$ – максимальное, минимальное и среднее значение оптической плотности в i -том градуировочном растворе;

$K_{\text{раз}}$ – норматив контроля в относительной форме (допускаемое расхождение результатов n измерений), соответствующий вероятности 0,95, %;

$K_{\text{раз}}=20\%$ (при градуировке: $n=5$);

$K_{\text{раз}}=14\%$ (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:

$$\frac{|D_{\text{иср}} - D_{\text{рас}}|}{D_{\text{рас}}} \cdot 100 \leq K_{\text{гр}} \quad (12)$$

где:

$D_{\text{рас}}$ – оптическая плотность i - того градуировочного раствора, вычисленная по формуле (4) для соответствующего значения m_i ;

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

$K_{\text{гр}} = 10 \%$

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:

$$\frac{|m_k - m_i|}{m_i} \cdot 100 \leq K_{\text{ст}} \quad (13)$$

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

$K_{\text{ст}} = 15 \%$;

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

m_k - масса формальдегида в $5,0 \text{ см}^3$ 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 ($C_{\text{ср}}$). Контроль проводится при выполнении каждого измерения. Результат контроля признаётся приемлемым при выполнении условия:

$$\frac{C_{\text{max}} - C_{\text{min}}}{C_{\text{ср}}} \cdot 100 \leq R \quad (14)$$

где:

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

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"

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

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

194021, St. Petersburg, Russia,
Karbyshev st, 7
Phone.: (812) 297-8662
Fax: (812) 297-8662
E-mail: info@nii-atmosphere.ru

Исх. № 09-2/264 от 16.03.07
На № 29 от 12.03.07

Директору ООО НППФ
«Экосистема»
П.А. Богоявленскому

О продлении срока действия
экспертного заключения на МВИ

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

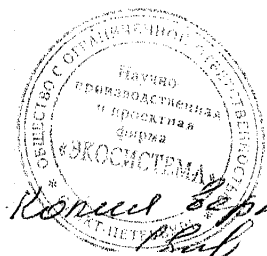
Настоящим письмом срок действия экспертного заключения НИИ Атмосфера №167/33-09 от 25.04.2002 года на «Методику выполнения измерений массовой концентрации формальдегида в промышленных выбросах в атмосферу фотоколориметрическим методом с ацетилацетоном (М-16)» продлен на 5 лет до 29.04.2012 года.

И.о. директора



А.Ю. Недре

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



Роман Верина



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: info@nii-atmosphere.ru, http://www.nii-atmosphere.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 за-
ключения 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



**КОПИЯ
ВЕРНА**





НИИ АТМОСФЕРА

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

194021, г. Санкт-Петербург, ул. Карбышева, 7, тел./факс: (812) 297-8662
E-mail: info@nii-atmosphere.ru, http://www.nii-atmosphere.ru
ОКПО: 23126426, ОГРН: 1097847184555, ИНН/КПП: 7802474128 / 780201001

Исх. № *09-2-203117-0* 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



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