МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ **РД 52.04.894-2020**



МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФТОРИДА ВОДОРОДА И ТВЕРДЫХ РАСТВОРИМЫХ ФТОРИДОВ ИЗ ОДНОЙ ПРОБЫ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

Методика измерений фотометрическим методом с использованием ксиленолового оранжевого

Санкт-Петербург

2020

gost.e-ecolog.ru

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

ВНИИМС

На метрологической службе с 1939 года

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

119361, Москва, ул. Озерная, 46 Факс: 8 (495) 437 56 66 E-mail: office@vniims.ru

ФГУП «ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 205-15/RA.RU.311787-2016/2018

Методика измерений «Массовая концентрация фторида водорода и твердых растворимых фторидов из одной пробы атмосферного воздуха. Методика измерений фотометрическим методом с использованием ксиленолового оранжевого», разработанная Федеральным государственным бюджетным учреждением «Главная геофизическая обсерватория им. А.И. Воейкова»

(194021, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Карбышева, д. 7)

и регламентированная в документе: «Массовая концентрация фторида водорода и твердых растворимых фторидов из одной пробы атмосферного воздуха. Методика измерений фотометрическим методом с использованием ксиленолового оранжевого»,

обозначение и наименование документа

утвержденном в 2018 г. и содержащем 45 стр.

аттестована в соответствии с Приказом Минпромторга России от 15.12.2015 N 4091, ГОСТ Р 8.563-2009 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений», ГОСТ Р ИСО 5725–2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

Аттестация осуществлена по результатам теоретических и экспериментальных

вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке методики измерений, исследований методики измерений.

теоретическое или экспериментальное исследование Методики измерений, др. виды работ

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на оборотной стороне настоящего свидетельства.

Первый заместитель директора по науке Ф.В. Булыгин

Начальник отдела 205 С.В. Вихрова

« 28 » сентября 2018 г.

МС16/ 11908

РЕЗУЛЬТАТЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений массовой концентрации компонента, мг/м^3	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm\delta$, % при Р=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %
Фторид водорода	От 0,0020 до 2,0 включ.	24	6	9
Твердые фториды	От 0,0030 до 20 включ.	25	8	12

Начальник отдела 205 С.В. Вихрова

Ведущий инженер отдела 205 Л.Е. Якутенко

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Главная геофизическая обсерватория им. А.И. Воейкова» (ФГБУ «ГГО»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ О.П. Шарикова (руководитель разработки), А.В. Степаков, канд. хим. наук (ответственный исполнитель)

3 СОГЛАСОВАН:

- с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 25.12.2019;

- с Управлением мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды (УМЗС) Росгидромета 13.02.2020

4 УТВЕРЖДЕН Руководителем Росгидромета 14.02.2020
ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ с 1 января 2021 г. приказом Росгидромета от 03.07.2020 № 246

5 АТТЕСТОВАНА ФГУП «ВНИИМС». Свидетельство об аттестации методики измерений № 205-15/RA.RU.311787-2016/2018 от 28.09.2018

6. ЗАРЕГИСТРИРОВАН головной организацией по стандартизации Росгидромета ФГБУ «НПО «Тайфун» 26.02.2020
ОБОЗНАЧЕНИЕ РУКОВОДЯЩЕГО ДОКУМЕНТА РД 52.04.894-2020

7 ВЗАМЕН РД 52.04.186–89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы». Часть 1 «Загрязнение атмосферы в городах и других населенных пунктах», раздел 5 «Лабораторный анализ атмосферного воздуха для определения уровня загрязнения», подраздел 5.2 «Методики определения концентрации неорганических веществ», пункт 5.2.3 «Галогенсодержащие соединения», подпункт 5.2.3.3 «Фторид водорода и твердые фториды из одной пробы воздуха» в части отбора и анализа разовых проб

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2030 ГОД
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 10 ЛЕТ

Содержание

1 Область применения 1

2 Нормативные ссылки 2

3 Термины, определения 5

4 Метрологические характеристики 5

5 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам и реактивам 6

6 Метод измерений 9

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды 10

8 Требования к квалификации операторов 10

9 Требования к условиям измерений 11

10 Подготовка к выполнению измерений 12

10.1 Приготовление растворов и реактивов 12

10.2 Установление градуировочной характеристики 13

10.3 Построение градуировочного графика 16

10.4 Подготовка сорбционных трубок к отбору проб 17

10.5 Подготовка электроаспиратора к отбору проб 18

10.6 Отбор проб 18

11 Порядок выполнения измерений 20

12 Обработка результатов измерений 21

13 Оформление результатов измерений 22

14 Контроль точности результатов измерений 23

14.1 Требования к контролю качества 23

14.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики..... ...24

14.3 Оперативный контроль повторяемости результатов измерений оптической плотности фторидов в растворе 25

14.4 Оперативный контроль точности результатов измерений..... ...25

14.5 Контроль повторяемости и точности измерений массовой концентрации фторида водорода в газовых смесях 26

Приложение А (обязательное) Установка титра раствора соляной кислоты (3,5 моль/дм^2) по тетраборату натрия..... ...28

Приложение Б (обязательное) Методика приготовления аттестованных растворов фторид-ионов АР1-F^- и АР2-F^-..... ...30

Приложение В (обязательное) Определение эквивалентного соотношения между рабочими растворами цирконила азотнокислого и ксиленолового оранжевого..... ...35

Приложение Г (обязательное) Нормативы для проведения внутреннего контроля..... ...37

Приложение Д (рекомендуемое) Контрольные карты Шухарта 39

Приложение Е (рекомендуемое) Рекомендации по снижению завышенной оптической плотности нулевых проб 42

Приложение Ж (обязательное) Фильтродержатель используемый при анализе 43

Библиография 44

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФТОРИДА ВОДОРОДА И ТВЕРДЫХ РАСТВОРИМЫХ ФТОРИДОВ ИЗ ОДНОЙ ПРОБЫ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

Методика измерений фотометрическим методом с использованием ксиленолового оранжевого

Дата введения – 2021-01-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений разовых и среднесуточных массовых концентраций фторида водорода и твердых растворимых фторидов из одной пробы атмосферного воздуха. Диапазон измерений разовых массовых концентраций фторида водорода от 0,002 до 2,0 мг/м^3, твердых фторидов – от 0,003 до 20,0 мг/м^3 при объеме пробы воздуха 60 дм^3.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования при проведении работ в области мониторинга и контроля загрязнения атмосферного воздуха.

1.3 В соответствии с ГН 2.1.6.3492 максимальная разовая предельно допустимая концентрация фторида водорода в атмосферном воздухе населенных мест равна 0,02 мг/м^3, среднесуточная концентрация составляет 0,005 мг/м^3; для неорганических плохо растворимых фторидов максимальная разовая концентрация – 0,2 мг/м^3, среднесуточная концентрация – 0,03 мг/м^3; для неорганических хорошо растворимых фторидов максимальная разовая концентрация – 0,03 мг/м^3, среднесуточная концентрация – 0,01 мг/м^3.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.0.004-2015 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования

ГОСТ 12.1.019-2017 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты безопасности объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 17.2.1.03-84 Охрана природы. Атмосфера. Термины и определения контроля загрязнения

ГОСТ 17.2.3.01-86 Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов

ГОСТ 17.2.4.02-81 Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязнения веществ

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

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

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29169-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29251-91 Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие

ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4199-76 Реактивы. Натрий тетраборнокислый 10-водный. Технические условия

ГОСТ 4221-76 Реактивы. Калий углекислый. Технические условия

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия требования

ГОСТ 4463-76 Реактивы. Натрий фтористый. Технические условия

ГОСТ 5962-2013 Спирт этиловый ректификованный. Технические условия

ГОСТ 6259-75 Глицерин. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ Р 52361–2005 Контроль объекта аналитический. Термины и определения

ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизион-ность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 8.563-2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений

ГН 2.1.6.3492-17 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений

РМГ 61–2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

РМГ 60-2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

РМГ 76-2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.

Примечание - При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверять действие ссылочных документов:

- стандартов – в информационной системе общего пользования – на официальном сайте федерального органа исполнительной власти в сфере стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячно издаваемого информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год;

- межгосударственных рекомендаций (РМГ) – по информационному указателю «Руководящие документы, рекомендации и правила», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года;

- нормативных документов Росгидромета – по РД 52.18.5 «Перечень нормативных документов (по состоянию на 01.08.2012)» и ежегодно издаваемому информационному указателю нормативных документов, опубликованному по состоянию на 1 января текущего года.

Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться замененным (изменённым) нормативным документом. Если ссылочный нормативный документ отменен без замены, то по-

ложение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины, определения

3.1 В настоящем руководящем документе применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1.1 **разовая концентрация**: Концентрация примеси в атмосфере, определяемая в пробе, отобранной в течение времени от 20 до 30 мин.

3.1.2 **среднесуточная концентрация:** Концентрация, измеренная в пробе воздуха, отобранной непрерывно в течение суток или дискретно четыре раза в сутки через равные промежутки времени в одну и ту же сорбционную трубку с продолжительностью каждого отбора от 20 до 30 мин.

3.1.3 **среднемесячная концентрация**: Концентрация примеси, определяемая как среднее арифметическое значение всех разовых или среднесуточных концентраций, полученных в течение месяца.

3.1.4 **среднегодовая концентрация:** Концентрация примеси, определяемая как среднее арифметическое значение разовых или среднесуточных.

4 Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значение погрешности (и ее составляющих) результатов измерений для соответствующих диапазонов измерений не превышает значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 Диапазон измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости, точности при принятой вероятности P = 0,95

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений массовой концентрации компонента, мг/м^3	Показатель точности (границы относительной погрешности, $\pm\delta$, %)	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, %
Фторид водорода	От 0,0020 до 2,0 включ.	24	6	9
Твердые растворимые фториды	От 0,0030 до 20,0 включ.	25	8	12

5 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам и реактивам

5.1 При выполнении измерений применяют средства измерений, указанные в таблице 2.

Таблица 2

Наименование средств измерения	Обозначение документа	Метрологические характеристики
Весы высокого (II) класса точности	ГОСТ Р 53228	Наибольший предел взвешивания 220 г дискретностью 0,1 мг
Весы среднего (III) класса точности	ГОСТ Р 53228	Наибольший предел взвешивания 510 г с дискретностью 0,1 мг
Секундомер механический	по [1]	Класс точности второй, абс. погрешность ± 0,1 с
Термометр лабораторный шкальный тип ТЛ-2	по [2]	Пределы от 0 °С до 55 °С, цена деления 1 °С
Электроаспиратор типа ОП-412ТЦ	по [3]	Количество каналов 4. Задание расхода газа в диапазоне от 0.2 до 5 дм^3/мин. Время отбора пробы 0-99 мин. Погрешность измерения 5 %.

Продолжение таблицы 2

Наименование средств измерения	Обозначение документа	Метрологические характеристики
Спектрофотометр типа ЮНИКО-1201	Государственный реестр № 24795-03	Пределы погрешности по коэффициенту пропускания ±1 % при длине волны 540 нм
Газовый счетчик типа ВК G1,6	Государственный реестр № 140080-01	Пределы допускаемой погрешности ± 3 %
Электронный таймер	-	Должен обеспечивать автоматическое включение и отключение электроаспиратора через заданные промежутки времени, дискретность – не менее 12 раз в 1 сут, погрешность установки времени срабатывания таймера не более ± 1 мин, общий период работы таймера не менее 24 ч, период единичного включения (20±1) мин
Колбы мерные исполнения 2, класс точности 2	ГОСТ 1770	Вместимость 50 $см^3$ – 2 шт.; вместимость 100 $см^3$ – 10 шт.; вместимость 1000 $см^3$ – 1 шт.
Пипетки градуированные исполнения 1, класс точности 2	ГОСТ 29227	Вместимость 1 $см^3$ – 2 шт.; вместимость 2 $см^3$ – 2 шт.; вместимость 5 $см^3$ – 2 шт; вместимость 10 $см^3$ – 1 шт.
Пипетка с одной меткой, исполнения 2, класс точности 2	ГОСТ 29169	Вместимость 10 $см^3$ – 1 шт.
Бюретки типа I, исполнения 3, класс точности 2	ГОСТ 29251	Вместимость 25 $см^3$ с ценой деления 0,1 $см^3$ – 2 шт.
Цилиндры исполнения 1, класс точности 2	ГОСТ 1770	Вместимость 100 $см^3$ – 1 шт.; вместимость 250 $см^3$ -1 шт.
Государственный стандартный образец (ГСО) состава водного раствора фторид ионов с массовой концентрацией 1 $г/дм^3$	ГСО 7188	Пределы допускаемой погрешности (при P = 0,95) ± 1 %

Примечание – Допускается применение средств измерения другого типа с метрологическими характеристиками не хуже указанных.

5.2 При выполнении измерений применяют вспомогательные устройства, указанные в таблице 3.

Таблица 3

Наименование вспомогательного устройства	Обозначение документа	Характеристика вспомогательного устройства
Плитка электрическая	-	Бытовая
Холодильник	-	Бытовой, любого типа
Фильтродержатели*	по [4]	Изготовлены из фторопласта
Стаканы тип В исполнения ТХС	ГОСТ 25336	Вместимость 600 $см^3$ – 1 шт.; вместимость 1000 $см^3$ – 2 шт.
Сорбционные трубки СТ 212	по [5]	-
Пробирки П4-15-14/23 ХС, исполнения 2, класса точности 2	ГОСТ 25336	Вместимость 15 или 20 $см^3$ – 20 шт
Баня водяная	-	-
Груша резиновая	-	-
Заглушки	-	Отрезки полихлорвиниловой или резиновой трубки длиной 30 мм, внутренним диаметром 12 мм, закрытые с одной стороны стеклянной пробкой.
* Схема используемого в анализе фильтродержателя приведена в приложении Ж.		

5.3 При выполнении измерений используют вспомогательные материалы, указанные в таблице 4.

Таблица 4

Наименование материала	Обозначение документа	Характеристика материала
Трубка силиконовая	по [6]	Внутренний диаметр 5-7 мм
Аэрозольные фильтры типа АФА или материал фильтрующий ФПП-15-1,5	по [7] или [8]	Диаметр 15 мм
Фильтровальная бумага	-	-

5.4 При выполнении измерений используют реактивы, указанные в таблице 5.

Таблица 5

Наименование реактива	Обозначение документа	Квалификация
Глицерин	ГОСТ 6259	ч.д.а.
Калий углекислый	ГОСТ 4221	х.ч.
Кислота соляная	ГОСТ 3118	ρ = 1,19 г/см^3; х.ч.
Ксиленоловый оранжевый	по [9]	«индикатор», ч.д.а.
Цирконил азотнокислый, 2-водный	по [10]	ч.д.а.
Метиловый оранжевый	по [11]	«индикатор»
Натрий тетраборнокислый 10-водный	ГОСТ 4199	х.ч.
Натрий фтористый	ГОСТ 4463	ч.д.а. или ч.
Спирт этиловый	ГОСТ 5962	не менее 96 %
Натрия гидроокись	ГОСТ 4328	х.ч.
Фенолфталеин	по [12]	«индикатор»
Дистиллированная вода	ГОСТ 6709	-

Примечание - Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже, указанной в 5.4.

6 Метод измерений

6.1 Измерение массовой концентрации фтористого водорода основано на улавливании фторида водорода из воздуха пленочным хемосорбентом на основе калия углекислого и фотометрическом определении его массы по ослаблению фторид-ионами окраски комплекса циркония с ксиленоловым оранжевым [13].

6.2 Твердые фториды улавливают при помощи аэрозольных фильтров. После перевода в раствор накопившихся на фильтре твердых растворимых фторидов, проводят измерение массовой концентрации твердых фторидов фотометрическим методом аналогично определению фторида водорода.

Марганец, железо, хром, никель, медь, кальций (в количестве до 0,4 мг в анализируемом объеме) и алюминий (в количестве до 0,15 мг в анализируемом объеме) не мешают определению [14], [15].

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды

7.1 При выполнении измерений массовой концентрации фторида водорода и твердых фторидов из одной пробы атмосферного воздуха необходимо соблюдать правила по технике безопасности (ТБ) на сети наблюдений Росгидромета [16], а также:

– ТБ при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007;

– электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

7.2 Помещение должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и быть обеспечено средствами пожаро-тушения по ГОСТ 12.4.009.

7.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций по ГОСТ 12.1.005.

7.4 Организацию обучения работников безопасности труда осуществлять по ГОСТ 12.0.004.

8 Требования к квалификации операторов

8.1 К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним или высшим профессиональным образованием освоившие настоящую методику.

8.2 Оператор, занимающийся отбором проб, должен уметь правильно собрать систему, состоящую из поглотительного устройства (сорбционную

трубку или систему сорбционных трубок согласно настоящей методике измерений) и фильтродержателя с аэрозольным фильтром, подсоединить ее к электроаспиратору, установить показания ротаметра на величине расхода воздуха, рекомендуемой настоящей методикой измерений, и снять показания счетчика в начале и в конце отбора.

8.3 Оператор, проводящий анализ отобранных проб, должен установить градуировочную характеристику и провести измерения в трех пробах контрольного раствора с заданными концентрациями фторид-ионов.

8.4 Если результаты, полученные оператором, будут соответствовать нормативам, изложенным в разделе 14, оператор может быть допущен к проведению измерений.

9 Требования к условиям измерений

9.1 При выполнении измерений в химической лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха.....от 15 °С до 30 °С;
- атмосферное давление .....от 840 до 1067 гПа;
(от 630 до 800 мм рт.ст.);
- относительная влажность воздуха.....не более 80 % при 25 °С.

9.2 Отбор проб атмосферного воздуха осуществляется при следующих его параметрах в помещении поста наблюдения:

- температура воздуха.....от 5 °С до 40 °С;
- атмосферное давление.....от 840 до 1067 гПа;
(от 630 до 800 мм рт.ст.);
- относительная влажность воздуха .....не более 90 %.

9.3 Отбор проб в полевых условиях возможен при температуре воздуха от минус 10 °С до 40 °С.

9.4 Электропитание при выполнении измерений в лаборатории и проведении отбора проб - частота 50 Гц, напряжение (220±10) В.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор для обработки сорбционных трубок готовят путем растворения 1,5 г калия углекислого (K_2CO_3) в 42 $см^3$ дистиллированной воды и добавлением 7,5 $см^3$ глицерина. Раствор тщательно перемешивают.

10.1.2 Раствор соляной кислоты (соотношение 1:1) готовят из концентрированной соляной кислоты, с добавлением равного объема дистиллированной воды.

10.1.3 Для приготовления раствора соляной кислоты концентрацией (3,50±0,05) моль/$дм^3$ вносят 305 $см^3$ концентрированной соляной кислоты (ρ = 1,19 г/$см^3$) в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Точный титр приготовленной соляной кислоты устанавливают по натрию тетраборнокислому в соответствии с приложением А.

10.1.4 Раствор цирконила азотнокислого готовят путем растворения 0,080 г реактива в 1 $дм^3$ соляной кислоты концентрацией 3,50 моль/$дм^3$. Раствор устойчив в течение 6 мес.

10.1.5 Для приготовления 0,2 %-го раствора ксиленолового оранжевого 0,200 г ксиленолового оранжевого вносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят дистиллированной водой до метки. Раствор устойчив при хранении в холодильнике не более недели.

10.1.6 Раствор ксиленолового оранжевого концентрацией 0,02 % готовят непосредственно перед анализом. Для этого 10 $см^3$ 0,2 %-го раствора индикатора вносят в мерную колбу объемом 100 $см^3$ и доводят дистиллированной водой до метки.

10.1.7 Водный раствор метилового оранжевого концентрацией 0,1 % готовят путем растворения 0,100 г метилового оранжевого в 100 $см^3$ дистиллированной воды.

10.1.8 Исходный раствор натрия фтористого для градуировки с массовой концентрацией фторид-ионов 100 $мкг/см^3$ готовят путем разбавления 10 $см^3$ ГСО 7188-95 с массовой концентрацией 1 $г/дм^3$ в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Примечание – В случае отсутствия ГСО аттестованные растворы готовят из фторида натрия в соответствии с приложением Б.

10.1.9 Рабочий раствор для градуировки с массовой концентрацией 10 $мкг/см^3$ получают разбавлением исходного раствора в 10 раз. Раствор готовят перед измерениями.

10.1.10 Водный раствор натрия гидроокиси для обработки аэрозольных фильтров концентрацией 0,1 $моль/дм^3$ готовят путем растворения 0,400 г натрия гидроокиси в 100 $см^3$ дистиллированной воды.

10.1.11 Раствор фенолфталеина, 0,1%-ный в 60 %-ом спирте: 0,100 г фенолфталеина растворяют в 78 $см^3$ 96 %-ного этилового спирта и доводят дистиллированной водой до 100 $см^3$.

10.2 Установление градуировочной характеристики

10.2.1 Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности от массы фторид-ионов в жидкой пробе объемом 5 $см^3$, устанавливают по растворам для градуировки, приготовленным в пяти сериях. Каждую серию, состоящую из девяти растворов для градуировки, готовят из свежеприготовленного рабочего раствора по 10.1.9 в мерных колбах вместимостью 100 $см^3$. Для этого в каждую колбу вносят от 30 до 50 $см^3$ дистиллированной воды, 4 $см^3$ раствора для обработки сорбционных трубок по 10.1.1, рабочий раствор согласно таблице 6, доводят уровень раствора дис

тиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Для приготовления нулевого раствора в колбу вместимостью 100 см^3 вносят 4 см^3 раствора для обработки сорбционных трубок и доводят уровень раствора дистиллированной водой до метки.

Таблица 6 – Растворы натрия фтористого для установления градуировочной характеристики

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем рабочего раствора натрия фтористого, (с=10 мкг/см^3), см^3	0,25	0,50	1,00	2,00	4,00	8,00	12,00	16,00	20,00
Масса фторид-ионов в 5 см^3 раствора, мкг	0,125	0,25	0,50	1,00	2,00	4,00	6,00	8,0	10,0

10.2.2 Для установления градуировочной характеристики в отдельные пробирки отбирают по 5 см^3 каждого раствора для градуировки, а также нулевого раствора. В каждую пробирку приливают по 1,6 см^3 раствора цирконила азотнокислого по 10.1.4, тщательно перемешивают и выдерживают раствор 30 мин. Затем во все пробы, включая нулевую, приливают по 1,6 см^3 0,02 %-ного раствора ксиленолового оранжевого по 10.1.6 и снова тщательно перемешивают содержимое пробирок. Через 5 мин, используя спектрофотометр, определяют оптическую плотность растворов при длине волны 540 нм в кюветах с толщиной слоя 2 см по отношению к дистиллированной воде.

Примечание – При смене партий цирконила азотнокислого и ксиленолового оранжевого необходимо установить соотношение между концентрациями рабочих растворов этих реактивов в соответствии с приложением В.

10.2.3 В связи с тем, что с увеличением содержания фторид-ионов в градуировочных растворах наблюдается ослабление окраски, оптическую

плотность, соответствующую точке шкалы, находят по разности оптической плотности нулевого и градуировочного растворов (D_0-$D_{пр}$). Градуировочную характеристику устанавливают по девяти точкам, на основании средних арифметических значений результатов измерений из пяти серий растворов для градуировки каждой концентрации.

В качестве результатов наблюдений при построении градуировочного графика используют величины, определяемые как разность величин оптической плотности нулевого раствора и раствора для градуировки.

Пример записи данных измерения оптической плотности растворов для градуировки приводится в таблице 7.

Т а б л и ц а 7 - Пример записи данных измерения оптической плотности растворов для градуировки

Номер раствора для градуировки (i)	Масса фторид-ионов в 5 см^3 раствора для градуировки, мкг	Оптическая плотность растворов для градуировки					
		единичное измерение (i=1,...,5)					среднее значение $\overline{D}_i$
		1	2	3	4	5	
0	0	$D_{0,1}$	...	...	...	$D_{0,5}$	$\overline{D}_0$
1	0,125	$D_{1,1}$	...	...	...	$D_{1,5}$	$\overline{D}_1$
2	0,25	$D_{2,1}$	...	...	...	$D_{2,5}$	...
3	0,50	$D_{3,1}$	...	...	...	$D_{3,5}$	...
4	1,0	$D_{4,1}$	...	...	...	$D_{4,5}$	...
5	2,0	$D_{5,1}$	...	...	...	$D_{5,5}$	...
6	4,0	$D_{6,1}$	...	...	...	$D_{6,5}$	...
7	6,0	$D_{7,1}$	...	...	...	$D_{7,5}$	...
8	8,0	$D_{8,1}$	...	...	...	$D_{8,5}$	...
9	10,0	$D_{9,1}$	...	...	...	$D_{9,5}$	$\overline{D}_9$

10.2.4 Результаты измерений оптической плотности каждого из растворов признают приемлемыми, если они удовлетворяют условию

$$\frac{D_{i\,max} - D_{i\,min}}{\overline{D}_i} \cdot 100 \le r_n^*, \qquad (1)$$

где $D_{i\,max}$ и $D_{i\,min}$ – максимальное и минимальное значение оптической плотности i-го раствора;

$\overline{D}i$ – среднее значение оптической плотности i-го раствора;

i – номер раствора для градуировки;

r_n* – предел повторяемости результатов измерений оптической плотности раствора (соответствует вероятности P = 0,95), %. Для числа измерений n = 5 предел повторяемости r^*_5 = 13,8 % (см. приложение Г).

10.3 Построение градуировочного графика

10.3.1 В качестве аналитического сигнала Y при построении градуировочного графика используют величины, определяемые как разность средних значений оптической плотности нулевого раствора и растворов для градуировки

$$Y_i = \overline{D}_0 - \overline{D}_i , \qquad (2)$$

где $\overline{D}_0$ – среднее значение оптической плотности нулевого раствора;

$\overline{D}_i$ – среднее значение оптической плотности i-го раствора для градуировки.

При построении градуировочной характеристики в виде графика по оси абсцисс X откладывают массу m, мкг фторид-ионов в 5 см^3 раствора, а по оси ординат Y – единицы оптической плотности.

10.3.2 Проверку приемлемости градуировочной характеристики проводят по исходным данным, которые использовались для ее построения.

Для этого используют значения аналитических сигналов всех растворов, применявшихся для её построения (см. таблицу 6), с максимальным отклонением (по модулю) от среднего значения. По их величине и по градуировочной характеристике определяют массу фторид-ионов в 5 см^3 раствора m_i, мкг.

Установленную градуировочную характеристику признают приемлемой при выполнении для каждого из значений условия

$$\frac{\left|m_i^* - m_i\right|}{m_i} \cdot 100 \le K^*, \qquad (3)$$

где m_i^* – значение массы фторид-ионов в 5 см^3 i-го раствора для градуировки, найденное по градуировочной характеристике для соответствующего аналитического сигнала Y_i, мкг;

m_i – значение массы фторид-ионов в 5 см^3 i-го раствора для градуировки, приписанное этому раствору при его приготовлении, мкг (см. таблицу 6).

$K^* = \delta^*$ – норматив приемлемости градуировочной характеристики, равный 10 % (см. приложение Г).

Если условие не выполняется, необходимо установить новую градуировочную характеристику по 10.2.

10.4 Подготовка сорбционных трубок к отбору проб

10.4.1 Новые сорбционные трубки заливают дистиллированной водой и кипятят, меняя дистиллированную воду два-три раза. Затем сорбционные трубки промывают ещё два-три раза дистиллированной водой и сушат при температуре от 100 °С до 120 °С. После каждого анализа сорбционные трубки тщательно промывают дистиллированной водой.

10.4.2 Чистые сорбционные трубки, предназначенные для отбора проб, и те, которые используют в качестве нулевых, обрабатывают абсорбирующим раствором по 10.1.1.

В чистую сухую сорбционную трубку СТ 212 заливают со стороны сорбента 0,2 см^3 раствора по 10.1.1. При помощи резиновой груши раствор

осторожно перемещают по слою гранул, добиваясь их равномерного смачивания. Избыток раствора выдувают. Затем сорбционные трубки тщательно вытирают снаружи чистой фильтровальной бумагой, сразу же закрывают заглушками и упаковывают в полиэтиленовые пакеты. Срок хранения обработанных сорбционных трубок в герметичной упаковке не более 7 сут. При хранении сорбционные трубки следует защищать от воздействия воздуха, загрязненного фторидными соединениями.

Примечание - Сорбционные трубки следует использовать для обработки одними и теми же растворами.

10.5 Подготовка электроаспиратора к отбору проб

Операция подготовки электроаспиратора к отбору проб заключается в проверке показаний ротаметра по газовому счетчику. Для этого к входу ротаметра со шкалой от 0,25 до 5,0 дм^3/мин присоединяют фильтродержатель с фильтром для улавливания твердых фторидов и используемую при отборе проб сорбционную трубку. К входу системы присоединяют газовый счетчик, включают электроаспиратор, устанавливают по ротаметру расход 3 дм^3 /мин и пропускают воздух в течение 20 мин. Фиксируют начальные и конечные показания газового счётчика. Расхождение между объёмом воздуха, рассчитанным по продолжительности отбора и показаниям ротаметра, и объёмом, измеренным газовым счётчиком, не должно превышать 8 %. Рекомендуемая частота проведения проверки при постоянной работе – один раз в месяц.

10.6 Отбор проб

10.6.1 Подготовку к отбору проб атмосферного воздуха населенных мест осуществляют согласно ГОСТ 17.2.3.01 и РД 52.04.186 [13].

Место для отбора проб необходимо выбирать на открытой, проветриваемой со всех сторон площадке с непылящим покрытием: асфальте, твер-

дом грунте, газоне - таким образом, чтобы были исключены искажения результатов измерений наличием зеленых насаждений, зданий и т.д.

Отбор проб проводят с помощью электроаспиратора ОП-412ТЦ. Объем пробы – 60 дм^3. Отбор проводят одновременно в два канала.

10.6.2 При определении разовых концентраций фторида водорода и твердых растворимых фторидов из одной пробы воздух аспирируют с расходом 3,0 дм^3/мин в течение 20 мин через последовательно установленные фильтродержатель (см. приложение Ж) и сорбционную трубку, обработанную по 10.4.2 раствором, приготовленным по 10.1.1. На фильтре накапливаются твердые фториды. Фторид водорода проходит через фильтр и улавливается в сорбционной трубке.

При отборе проб сорбционная трубка должна быть укреплена в вертикальном положении, слоем сорбента вниз. Перед отбором пробы слой сорбента в сорбционной трубке уплотняют легким постукиванием нижним концом трубки о деревянную поверхность. Воздух должен идти снизу вверх. Отбор проб можно проводить при температуре атмосферного воздуха от минус 10 °С до 40 °С. Перед сорбционной трубкой, с помощью переходника, изготовленного из силиконовой трубки, устанавливают фильтродержатель с фильтром для улавливания твердых фторидов. Сорбционная трубка и фильтродержатель должны быть соединены встык. Отобранные пробы (в поглотительных трубках и на фильтрах) в герметичной упаковке могут храниться не более 7 сут.

10.6.3 При определении суточных концентраций отбирают не менее четырех разовых проб через равные промежутки времени.

Для проведения суточных отборов используют электронный таймер и газовый счетчик, установленные в системе отбора между сорбционной трубкой и электроаспиратором.

11 Порядок выполнения измерений

11.1 В лаборатории сорбционную трубку извлекают из упаковки, тщательно вытирают фильтровальной бумагой наружную поверхность, помещают в стеклянные пробирки и заливают их 6 $см^3$ дистиллированной воды. Путем 8-10-кратного прокачивания дистиллированной воды через слой сорбента при помощи резиновой груши переводят пробу в раствор, выдувают его остатки и вынимают сорбционную трубку. При прокачивании дистиллированной воды желательно, чтобы столбик промывающей жидкости поднимался на 1-2 см над слоем сорбента. Из пробирки отбирают для анализа 5 $см^3$ раствора. К 5 $см^3$ раствора добавляют 1,6 $см^3$ раствора цирконила азотнокислого, тщательно перемешивают раствор и выдерживают 30 мин. Одновременно готовят три нулевые пробы. С этой целью сорбционные трубки, подготовленные для отбора, помещают в пробирки, приливают 6 $см^3$ дистиллированной воды и проводят все операции согласно ходу анализа. Через 30 мин во все пробы, в том числе нулевые, приливают по 1,6 $см^3$ 0,02 %-ного раствора ксиленолового оранжевого и снова тщательно перемешивают содержимое пробирок.

11.2 Сливают вместе нулевые пробы и через 5 мин измеряют оптическую плотность. Измерения проводят при длине волны 540 нм в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 20 мм. Массу фторид-ионов в пробах находят с помощью установленной градуировочной характеристики по разности среднего значения оптической плотности нулевого раствора и оптической плотности проб.

11.3 Фильтр с помощью пинцета вынимают из пакета, помещают в пробирку, смачивают 0,1 $см^3$ спирта, заливают 6 $см^3$ раствора гидроксида натрия концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ и выдерживают на кипящей водяной бане 30 мин. После охлаждения отбирают 5 $см^3$ раствора, нейтрализуют его по фенолфталеину соляной кислотой концентрацией 3,5 моль/$дм^3$, приливают 1,6 $см^3$ цирконила азотнокислого, тщательно перемешивают и вновь нагревают

на кипящей водяной бане 30 мин. После охлаждения к пробе приливают 1,6 см^3 0,02 %-ного раствора ксиленолового оранжевого, перемешивают и через 5 мин измеряют оптическую плотность (см. 11.2).

Массовую концентрацию фторида водорода и твердых растворимых фторидов в воздухе (по фторид-иону) рассчитывают по формуле (5).

12 Обработка результатов измерений

12.1 Для получения сравнимых результатов объем взятой на анализ пробы атмосферного воздуха приводят к нормальным условиям по формуле

$$V_0 = \frac{V_t \cdot 273 \cdot P}{(273+t) \cdot P_0}, \qquad (4)$$

где V_t – объем взятого на анализ воздуха при температуре t и давлении P в месте отбора пробы, дм^3;

P_0 – атмосферное давление при нормальных условиях (1013 гПа или 760 мм рт. ст.);

P – атмосферное давление во время отбора, гПа или мм рт. ст.;

t – температура воздуха на входе в ротаметр, °С.

Примечание – 1 мм рт. ст. равен 1,33 гПа.

12.2 Массовую концентрацию фторида водорода и твердых растворимых фторидов в исследуемом объеме атмосферного воздуха C, мг/м^3, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m \cdot V_p \cdot K^*}{V_0 \cdot V_a}, \qquad (5)$$

где m – масса фторид ионов в анализируемом объеме пробы, найденная по градуировочной характеристике, мкг;

V_p – общий объём раствора пробы, см^3;

K^* – коэффициент для пересчета массы фторид-ионов на массу фторида водорода, равен 1,05;

V_0 – объем пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм^3;

V_a – объём анализируемого раствора, см^3.

Расчеты по фториду водорода и твердым растворимым фторидам проводятся отдельно, с получением двух наборов данных.

12.3 Среднесуточную концентрацию рассчитывают как среднеарифметическое значение концентраций разовых проб, отобранных в течение суток.

Примечание – Концентрация, выраженная в единицах величины мкг/дм^3, численно равна концентрации, выраженной в единицах величины мг/м^3.

13 Оформление результатов измерений

13.1 Результаты анализа представляют в виде

$$C_{HF} \pm 0{,}01 \cdot \delta \cdot C_{HF},\ \text{мг/м}^3 \text{ при } P=0{,}95 \qquad (6)$$

где δ - границы относительной погрешности (см. таблицу 1);

C_{HF} - измеренная массовая концентрация определяемого компонента в атмосферном воздухе, мг/м^3.

13.2 Численное значение результата измерения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение относительной погрешности, которая приводится со знаком «±» после результата измерения.

Пример – C_{HF} = (0,04±0,01) мг/м^3.

13.3 Если массовая концентрация фторида водорода (или твердых растворимых фторидов) ниже нижней границы диапазона измерений, то делают следующую запись в протоколе измерений: «Массовая концентрация фтори-

да водорода (или твердых растворимых фторидов) менее 0,002 (или 0,003) мг/м^3».

14 Контроль точности результатов измерений

14.1 Требования к контролю качества

14.1.1 Для обеспечения достоверности результатов измерений регулярно проводят контроль стабильности градуировочной характеристики и оперативный контроль показателей качества, нормативы которого представлены в приложении Г.

Эти нормативы рассчитаны на основании показателей, полученных по результатам межлабораторного эксперимента с участием 8 лабораторий, и представлены в таблице 8.

Т а б л и ц а 8 – Характеристики погрешности и её составляющих на стадии анализа жидких проб фторида водорода

Диапазон измерений, мкг/5 см^3	Показатель повторяемости σ_r^*, %	Показатель воспроизводимости σ_R^*, %	Показатель точности δ^*, %
От 0,125 до 10	5	6	14

14.1.2 Периодичность контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в «Руководстве по качеству лаборатории».

14.1.3 Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя методы контроля стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности ГОСТ Р ИСО 5725-6 (пункт 6.2.3). Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта по РМГ 76 в соответствии с приложением Д.

14.1.4 Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от двадцати до тридцати.

14.1.5 При неудовлетворительных результатах контроля, например, превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют работу оператора, качество дистиллированной воды и чистоту посуды.

14.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики

14.2.1 Контроль градуировочной характеристики следует проводить при каждой смене партии реактивов, а также периодически – в соответствии с планами внутрилабораторного контроля. Рекомендуемая частота контроля при постоянной работе – один раз в квартал.

14.2.2 Контроль проводят по растворам, приготавливаемым аналогично растворам для градуировки № 3, № 5 и № 7 (см. таблицу 6). Каждый раствор готовят в трех сериях; одновременно готовят нулевой раствор. Измерения оптической плотности растворов проводят в соответствии с разделом 11. Проверку приемлемости трёх результатов измерений оптической плотности растворов проводят по условию (3) с нормативом для фторида водорода: r_3 = 8 % (см. приложение Г). Градуировочную характеристику признают стабильной при выполнении условия (3).

14.2.3 Если условие не выполняется, необходимо установить новую градуировочную характеристику по 10.2.

14.3 Оперативный контроль повторяемости результатов измерений оптической плотности фторидов в растворе

14.3.1 Оперативный контроль повторяемости результатов измерений проводят один раз в день, анализируя вместе с отобранными пробами две одинаковые дозы раствора для установления градуировочной характеристики. Средством контроля служит раствор № 4 с содержанием 1,0 мкг фторид-ионов в 5 $см^3$ раствора. Используется свежеприготовленный раствор. При контроле в две пробирки отбирают по 5 $см^3$ этого раствора, анализируют по 10.2.

14.3.2 Далее измеряют оптическую плотность растворов по 11.1. Результат контроля признают удовлетворительным при выполнении условия (1) с нормативом контроля для фторид-ионов $r^*_2 = 6$ % (см. приложение Г).

14.3.3 Результаты измерения оптической плотности контрольного раствора постоянно сравнивают с данными за прошлые дни. Резкие изменения средних значений оптической плотности свидетельствуют о нежелательных отклонениях в нормальном ходе анализа.

14.4 Оперативный контроль точности результатов измерений

14.4.1 Оперативный контроль точности результатов измерений проводят один раз в неделю. Для оценки точности результатов измерений могут быть использованы результаты, полученные при контроле повторяемости. Результаты оперативного контроля точности считаются удовлетворительными при выполнении условия (3).

14.5 Контроль повторяемости и точности измерений массовой концентрации фторида водорода в газовых смесях

14.5.1 Контроль повторяемости и точности измерений массовой концентрации фторида водорода в газовых смесях может быть реализован при наличии в лаборатории источника микропотока фторида водорода. При кон-

троле проводят отбор и анализ двух проб газовой смеси одинаковой концентрации. Контролируют повторяемость и точность результатов измерений.

14.5.2 Результаты контроля повторяемости признают удовлетворительными при выполнении следующих условий

$$\frac{2\cdot(X_{max}-X_{min})}{X_{max}+X_{min}}100 \le r_2, \qquad (7)$$

где X_{max} - максимальный результат измерения массовой концентрации фторида водорода, мг/м^3;

X_{min} - минимальный результат измерения массовой концентрации фторида водорода, мг/м^3;

r_2 - норматив контроля повторяемости результатов измерений при анализе проб, отобранных из газовой фазы при P = 0,95, r_2 = 17 %.

14.5.3 Результаты контроля точности измерений признают удовлетворительными при выполнении для каждой контрольной пробы условий

$$\frac{|X-C|}{C}100 \le K, \qquad (8)$$

где X – результат измерения массовой концентрации фторида водорода в газовой смеси на выходе из генератора, мг/м^3, приведенный к нормальным условиям;

C – значение массовой концентрации фторида водорода, приписанное газовой смеси на выходе генератора (при 0 °С и 101,3 гПа), мг/м^3.

Если по паспортным данным значение массовой концентрации фторида водорода, приписанное газовой смеси на выходе генератора, указано при 20 °С, то для приведения к 0 °С это значение умножают на 1,07.

K – норматив контроля точности результатов измерений массовой концентрации фторида водорода (для P = 0,95), равный 23 %.

Примечание - $K = \delta$.

Приложение А

(обязательное)

Установка титра раствора соляной кислоты (3,50 моль/дм^3) по натрию тетраборнокислому

А.1 Точный титр приготовленной соляной кислоты устанавливают по натрию тетраборнокислому. Для этого берут от 2 до 2,5 г тетрабората натрия, взвешенного с точностью до 1 мг, помещают в коническую колбу, растворяют при слабом нагревании в 25 см^3 дистиллированной воды, добавляют две капли раствора метилового оранжевого и теплый раствор титруют приготовленной соляной кислотой по 10.1.3 до перехода желтой окраски индикатора в розовую. Концентрацию соляной кислоты C_{HCl}, моль/дм^3, определяют по трем навескам и берут среднее значение. Расчет производят по формуле

$$C_{HCl} = 5,25 \cdot \frac{m}{V}, \qquad (А.1)$$

где C_{HCl} – концентрация приготовленной соляной кислоты, моль/дм^3;

5,25 – коэффициент пересчета;

m – масса натрия тетраборнокислого, г;

V – объем соляной кислоты, затраченный на титрование навески соли, см^3.

А.2 Если в результате проверки получается, что концентрация соляной кислоты больше или меньше (3,50±0,05) моль/дм^3, то ее доводят до нужного значения путем добавления дистиллированной воды или концентрированной соляной кислоты, объем которых рассчитывают исходя из концентрации, полученной при титровании, и объема приготовленного раствора.

Примеры

1 Случай, когда концентрация приготовленной соляной кислоты больше требуемого значения, например 3,60 моль/дм³. Остаток этого раствора после титрования составил 800 см³. Рассчитаем, какой объем соляной кислоты нужной концентрации можно приготовить из него

$$V' = \frac{3,60 \cdot 800}{3,50} = 824 \text{ см}^3,$$

т.е. к 800 см³ соляной кислоты концентрацией 3,60 моль/дм³ необходимо добавить 824 – 800 = 24 см³ дистиллированной воды.

2 Случай, когда концентрация приготовленной солянной кислоты меньше требуемого значения, например 3,40 моль/дм³. Остаток этого раствора после титрования – 800 см³. Для получения, например, 1000 см³ соляной кислоты концентрацией 3,50 моль/дм³ необходимо добавить к нему определенный объем концентрированной соляной кислоты (С = 12,50 моль/дм³) и дистиллированной воды. Для расчета объемов добавляемых реактивов вычисляют количество молей соляной кислоты, которые необходимо добавить. В 1000 см³ соляной кислоты (С = 3,50 моль/дм³) должно содержаться 3,50 моль соляной кислоты. В 800 см³ соляной кислоты (С = 3,40 моль/дм³) будет содержаться

$$\frac{3,4 \cdot 800}{1000} = 2,72 \text{ моль},$$

следовательно, необходимо добавить соляной кислоты 3,50 – 2,72 = 0,78 моль. Объем соляной кислоты (С = 12,50 моль/дм³), в котором содержится 0,78 моль соляной кислоты, составляет

$$\frac{0,78 \cdot 1000}{12,5} = 62,4 \text{ см}^3,$$

Для получения 1000 см³ соляной кислоты (С = 3,50 моль/дм³) к 800 см³ кислоты (С = 3,40 моль/дм³) добавляют 62,4 см³ кислоты (С = 12,50 моль/дм³) и доводят до 1000 см³ дистиллированной водой.

Приложение Б

(обязательное)

Методика приготовления аттестованных растворов фторид-ионов АР1-F^-, АР2-F^-

Б.1 Назначение и область применения

Методика приготовления аттестованных растворов фторид-ионов разработана в соответствии с РМГ 60 и регламентирует процедуру, предназначенную для установления градуировочных зависимостей и контроля точности результатов измерения массовой концентрации фторид-ионов фотометрическим методом.

Б.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Б.1.

Таблица Б.1

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора	
	АР1-F^-	АР2-F^-
Аттестованное значение массовой концентрации фторид-ионов, мкг/см^3	100	10
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации фторид-иона (Р = 0,95), мкг/см^3	1,006	0,115

Б.3 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

Б.3.1 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам приведены в разделе 5.

Б.3.2 При приготовлении аттестованных растворов применяют реактивы, указанные в таблице Б.2.

Таблица Б.2

Наименование реактива	Обозначение документа	Квалификация
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709	-
Натрий фтористый	ГОСТ 4463	ч.д.а.

Б.4 Приготовление аттестованных растворов фторид-ионов

Б.4.1 Приготовление раствора с массовой концентрацией фторид-ионов 100 мкг/см^3 (АР1-F^-)

Взвешивают (0,2211±0,0002) г натрия фтористого, предварительно высушенного при температуре от 105 °С до 110 °С в течение 2 ч.

Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, растворяют в дистиллированной воде, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. Раствор используют в день приготовления.

Б.4.2 Приготовление раствора с массовой концентрацией фторид-ионов 10 мкг/см^3 (АР2-F^-)

Отбирают 10 см^3 раствора АР1-F^-, используя пипетку с одной меткой, переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор используют в день приготовления.

Б.5 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Б.5.1 Аттестованное значение массовой концентрации фторид-ионов в растворе АР1-F^-, C_1, мкг/см^3, определяют по формуле

$$C_1 = \frac{1000 \cdot m \cdot 19 \cdot 1000}{V \cdot 42}, \qquad (Б.1)$$

где m – масса навески фторида натрия, г;

19 – молярная масса фторид-иона, г/моль;

V – вместимость мерной колбы, см^3;

42 – молярная масса фторида натрия, г/моль.

1000 – множители для перевода значений г/см^3 в мкг/см^3.

Б.5.2 Аттестованное значение массовой концентрации фторид-ионов в растворе АР2-F^-, C_2, мкг/см^3, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2}, \qquad (Б.2)$$

где C_1 – значение массовой концентрации фторид-ионов, приписанное аттестованному раствору АР1-F^-;

V_1 – номинальный объем раствора с концентрацией C_1, отбираемого для анализа, см^3;

V_2 – вместимость мерной колбы, см^3.

Б.5.3 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-F^-, Δ_1, мкг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \qquad (Б.3)$$

где C_1 – приписанное раствору значение массовой концентрации фторид-ионов, мкг/см^3;

Δ_μ - значение возможного отклонения массовой доли основного вещества (натрий фтористый) в реактиве от приписанного значения μ, %;

μ - массовая доля активного вещества (натрий фтористый) в реактиве, приписанная реактиву квалификации ч.д.а., %;

Δ_m –погрешность взвешивания, г;

m – масса навески фторида натрия, г;

Δ_V –значение допускаемой погрешности от номинальной вместимости мерной колбы, см^3;

V – вместимость мерной колбы, см^3.

Погрешность аттестованного значения для раствора АР1-F^- составляет

$$\Delta_1 = 100\sqrt{\left(\frac{1,0}{99,0}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,2211}\right)^2 + \left(\frac{0,6}{1000}\right)^2} = 1,006 \text{ мкг/см}^3$$

Б.5.4 Расчет погрешности аттестованного значения для раствора АР2-F^-, Δ_2, мкг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2\sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V2}}{V_2}\right)^2}, \qquad (Б.4)$$

где C_2 – приписанное раствору АР2-F^- значение массовой концентрации фторид-ионов, мкг/см^3;

C_1 – приписанное раствору АР1-F^- значение массовой концентрации фторид-ионов, мкг/см^3;

Δ_1 –погрешность аттестованного значения для раствора АР1-F^-, мкг/см^3;

Δ_{V1} – значение допускаемой погрешности от номинальной вместимости мерной колбы, см^3;

V_1 – объем раствора АР1-F^-, отбираемый для анализа, $см^3$;

ΔV_2 – значение допускаемой погрешности от номинальной вместимости мерной колбы, $см^3$;

V_2 – вместимость мерной колбы, $см^3$.

Погрешность аттестованного значения для раствора АР2-F^- составляет

$$\Delta = 10\sqrt{\left(\frac{1{,}006}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}04}{10}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2} = 0{,}11 \text{ мкг/см}^3.$$

Б.6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

Требования безопасности приведены в разделе 7.

Б.7 Требования к квалификации оператора

Требования к квалификации оператора приведены в разделе 8.

Б.8 Требование к упаковке и маркировке

Аттестованный раствор помещают в полиэтиленовый сосуд с пробкой. На полиэтиленовый сосуд наносят маркировку с указанием массовой концентрации фторид-ионов и даты приготовления.

Б.9 Условия хранения

Аттестованные растворы АР1-F^-, АР2-F^- готовят перед применением.

Приложение В

(обязательное)

Определение эквивалентного соотношения между рабочими растворами цирконила азотнокислого и ксиленолового оранжевого

Поскольку концентрации цирконила азотнокислого и ксиленолового оранжевого могут меняться в зависимости от партии реактивов и их возраста, необходимо для каждой новой партии реактивов устанавливать соотношение между концентрациями рабочих растворов, которое позволит оптимизировать условия анализа. Для этого готовят серию растворов с переменной концентрацией ксиленолового оранжевого. В пробирки помещают соответственно по 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 $см^3$ раствора ксиленолового оранжевого (10.1.6) и доводят дистиллированной водой до общего объема 6,6 $см^3$. К полученным растворам приливают по 1,6 $см^3$ раствора цирконила азотнокислого по 10.1.4 и через 5 мин определяют оптическую плотность растворов при длине волны 540 нм в кюветах с толщиной слоя 1 см по отношению к нулевому раствору (дистиллированная вода). Полученные данные используют для построения кривой насыщения, представленной на рисунке В.1, нанося по оси ординат величины D, а по оси абсцисс – объем раствора ксиленолового оранжевого, введенного в пробу. Находят на графике точку, после которой не происходит существенного увеличения величины D. Объем раствора ксиленолового оранжевого (2 $см^3$, см. рисунок В.1), соответствующий данной точке на графике, будет являться оптимальным при проведении анализа (с учетом объема раствора цирконила азотнокислого, взятого для анализа).

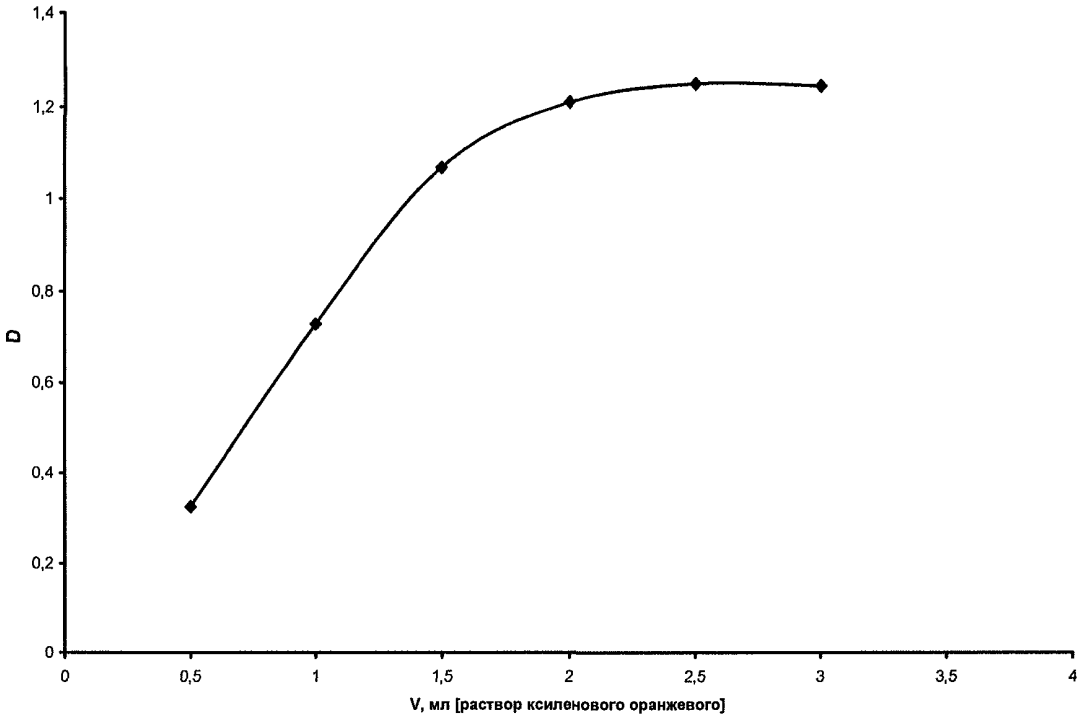

Рисунок В.1 – График зависимости величины D от объема раствора ксиленолового оранжевого, $см^3$

Приложение Г

(обязательное)

Нормативы для проведения внутреннего контроля

Нормативы для проведения внутреннего контроля получены на основе показателей точности, приведенных в таблице 8, и представлены в таблице Г.1.

Таблица Г.1

Наименование операции	Номер пункта настоящей методики измерений	Способ расчета	Норматив
Проверка приемлемости результатов измерений оптической плотности раствора, проанализированного на содержание фторид-иона: а) при градуировке (n = 5); б) при контроле стабильности градуировочной характеристики (n = 3)	10.2.4	Размах результатов n измерений оптической плотности раствора, проанализированного на содержание фторид-иона, отнесенный к среднему арифметическому по формуле (1) $\frac{D_{i\,max} - D_{i\,min}}{\overline{D}i} \cdot 100 \le r_n^*$	(для P = 0,95) r^*_5 = 13,8 % r^*_3 = 8 %
Проверка приемлемости градуировочной характеристики	10.3.2	Вычисляют по формуле (3) $\frac{\lvert m_i^* - m_i \rvert}{m_i} \cdot 100 \le \delta^*$	δ^* = 10 %
Контроль стабильности градуировочной характеристики	14.2	Вычисляют по формуле (3) $\frac{\lvert m_i^* - m_i \rvert}{m_i} \cdot 100 \le \delta^*$	δ^* = 10 %
Оперативный контроль повторяемости результатов измерений оптической плотности фторидов в растворе	14.3	Разность результатов двух измерений, отнесенная к среднему арифметическому значению концентрации фторида иона	(для P = 0,95) r^*_2 = 6 %
Контроль точности результатов измерений массовой концентрации фторида водорода в газовой смеси	14.5.3	Модуль относительного отклонения результатов двух измерений от приписанного значения массовой концентрации в газовой смеси по формуле (8)	(для P = 0,95) δ = 23 %

Окончание таблицы Г.1

Наименование операции	Номер пункта настоящей методики измерений	Способ расчета	Норматив
Контроль повторяемости и точности измерений массовой концентрации фторида водорода в газовых смесях	14.5.3	Разность результатов измерения двух проб, последовательно отобранных из поверочной газовой смеси по формуле (7)	(для P = 0.95) r^*_2 = 17 %
Контроль точности измерения объема пробы воздуха	10.5	Разность результатов измерения объема пробы воздуха счетчиком и ротаметром, отнесенная к показаниям газового счетчика	±8 %

Приложение Д

(рекомендуемое)

Контрольные карты Шухарта

Д.1 Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории осуществляют, используя методы контроля стабильности стандартного отклонения прецизионности в условиях повторяемости по ГОСТ Р ИСО 5725-6 в виде контрольных карт Шухарта (далее – карта Шухарта) с учетом рекомендаций РМГ 76.

Для построения карт Шухарта используют полученные ранее результаты оперативного контроля повторяемости.

Д.2 Карта Шухарта строится на основе ежедневного оперативного контроля повторяемости. На карту Шухарта наносят среднюю линию (CL), которая соответствует рассчитанному значению контролируемой характеристики

$$CL = d_2\sigma_r^* \qquad (Д.1)$$

где d_2 – коэффициент для средней линии. Для числа измерений n = 2 d_2 = 1,128 по ГОСТ Р ИСО 5725-6;

σ_r^* – показатель повторяемости для стадии анализа отобранных проб, %. Для настоящей методики σ_r^* = 5 (см. таблицу 8).

Расчет предела предупреждения (UCL) и предела действия (LCL) выполняется по формулам

$$UCL = D_1 \cdot \sigma_r^*, \qquad (Д.2)$$

$$LCL = D_2 \cdot \sigma_r^*, \qquad (Д.3)$$

где D_1 и D_2 – коэффициент для двух параллельных измерений.

Для предела предупреждения D_1 = 2,834, для предела действия D_2 = 3,686.

При этом все значения, наносимые на карту Шухарта, выражают в относительных величинах в процентах и рассчитываются по формулам

$$r^* = 100 \frac{|X_1 - X_2|}{\overline{X}}, \qquad (Д.4)$$

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (Д.5)$$

где r^* – значение предела повторяемости, %;

X_1 и X_2 – масса фторида водорода, найденная в пробе, мкг.

$\overline{X}$ – среднее арифметическое значение результатов двух измерений.

Д.3 Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от двадцати до тридцати. При превышении предела действия (LCL) или частом превышении предела предупреждения (UCL) выясняются причины этих отклонений, в том числе стабильность работы спектрофотометра, чистоту кювет и посуды, проверяют работу оператора, качество реактивов и дистиллированной воды.

Д.4 В течение определенного промежутка времени при проведении внутрилабораторного контроля точности определения фторида водорода оперативный контроль прецизионности в условиях повторяемости был выполнен тридцать раз, при этом использовался один и тот же контрольный раствор с содержанием 1,0 мкг фторида водорода в 5 см^3 пробы. Результаты контроля приведены в таблице Д.1.

Таблица Д.1

Масса фторида водорода, мкг, в пробе, 5 см^3		Разность $\lvert X_1 - X_2 \rvert$, мкг	Среднее арифметическое, $\overline{X}$, мкг	Предел повторяемости, r^*, %
X_1	X_2			
1,017	0,983	0,034	1,000	3,40
1,000	0,867	0,133	0,933	14,25
1,083	0,967	0,117	1,025	11,41
1,133	1,000	0,133	1,067	12,50
1,033	1,017	0,016	1,025	1,56
1,100	0,983	0,117	1,042	11,20
1,033	1,017	0,017	1,025	1,66
0,983	1,033	0,050	1,008	4,96

Окончание таблицы Д.1

Масса фторида водорода, мкг, в пробе, 5 см^3		Разность $\lvert X_1 - X_2 \rvert$, мкг	Среднее арифметическое, $\overline{X}$, мкг	Предел повторяемости, r^*, %
X_1	X_2			
0,950	0,867	0,083	0,908	9,14
0,917	0,833	0,083	0,875	9,48
0,900	0,933	0,033	0,917	3,60
0,950	1,067	0,117	1,008	11,61
0,967	0,917	0,050	0,942	5,31
0,933	0,867	0,067	0,900	7,44
1,033	0,933	0,100	0,983	10,17
0,933	1,050	0,117	0,992	11,79
0,867	1,000	0,133	0,933	14,26
0,983	1,100	0,117	1,042	11,23
0,967	0,983	0,017	0,975	1,71
1,083	0,983	0,100	1,033	9,68
1,050	0,950	0,100	1,000	10,00
1,033	1,050	0,017	1,042	1,60
1,083	1,000	0,083	1,042	8,00
0,967	0,917	0,050	0,942	5,31
1,050	1,083	0,033	1,067	3,13
1,033	1,083	0,050	1,058	4,72
0,967	0,933	0,033	0,950	3,47
0,867	0,933	0,067	0,900	7,44
1,100	0,967	0,133	1,033	12,90
1,050	0,983	0,067	1,017	6,59

Д.4.2 Находим: средняя линия 1,128·5 = 5,64 %, предел предупреждения 2,834·5 = 14,2 %, предел действия 3,686·5 = 18,43 %. Построенная карта Шухарта приведена на рисунке Д.1.

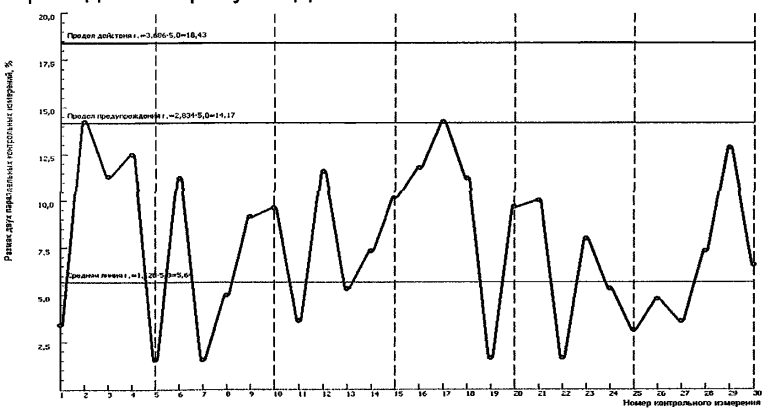

Рисунок Д.1 - Карта Шухарта для контроля прецизионности в условиях сходимости (повторяемости)

Приложение Е

(рекомендуемое)

Рекомендации по снижению завышенной оптической плотности нулевых проб

В связи с тем, что качество цирконила азотнокислого изменяется от партии к партии, его необходимую навеску, при определении концентрации фторида водорода, следует корректировать в соответствии с кривой насыщения.

Для цирконила азотнокислого навеска должна быть в два раза меньше, т.е. 0,040 г реактива в 1 дм^3 соляной кислоты концентрацией 3,5 моль/дм^3.

Таким образом, пункт 10.1.4. методики измерений следует читать в следующей редакции: раствор цирконила азотнокислого готовят путем растворения 0,040 г реактива в 1 дм^3 соляной кислоты концентрацией 3,50 моль/дм^3.

Время выдерживания анализируемого раствора после добавления ксиленолового оранжевого, для получения более стабильных результатов, следует увеличить до 15 мин.

Измерение оптической плотности следует проводить в кюветах с расстоянием между гранями в 2 раза меньшим, чем указано в методике измерений, пункт 10.2.2; т.е. предложение, где указан размер кюветы следует читать в следующей редакции: оптическую плотность растворов определяют при длине волны 540 нм в кюветах с толщиной слоя 1 см по отношению к дистиллированной воде.

Приложение Ж

(обязательное)

Фильтродержатель используемый при отборе проб твердых фторидов

При отборе проб твердых фторидов используют фильтродержатель из фторопласта, изображенный на рисунке Ж.1.

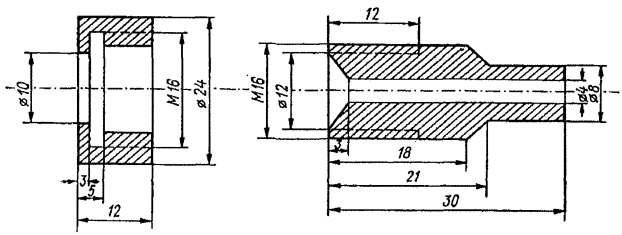

Рисунок Ж.1 – Фильтродержатель для фильтров, улавливающих твердые фториды [17].

Библиография

[1] Технические условия ТУ 25-1894.003-90 — Секундомеры механические

[2] Технические условия ТУ 25-2021.003-88 — Термометры ртутные стеклянные лабораторные

[3] Технические условия ТУ 4213-004.733327-21-2005 — Пробоотборники воздуха автоматические

[4] Технические условия ТУ 95.72.05-77 — Фильтродержатели

[5] Технические условия ТУ 25-1110.039-82 — Трубки сорбционные

[6] Технические условия ТУ 9398-003-00152106-2003 — Трубки силиконовые одноканальные

[7] Технические условия ТУ 951892-89 — Фильтры АФА

[8] Технические условия ТУ 2568-411-05795731-2008 — Материал фильтрующий ФПП 15-1,5

[9] Технические условия ТУ 6-09-1509-78 — Ксиленоловый оранжевый

[10] Технические условия ТУ 6-09-1406-76 — Цирконил азотнокислый, 2-водный

[11] Технические условия ТУ 6-09-5171-84 — Метиловый оранжевый, индикатор

[12] Технические условия ТУ 6-09-5360-88 — Фенолфталенин, индикатор

[13] Руководящий документ РД 52.04.186-89 — Руководство по контролю загрязнения атмосферы

[14] Методические указания МУК 4.1.1342-03 — Измерение массовой концентрации гидрофторида (фтористого водорода) в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом

[15] Методические указания МУ 4945-88 — Методические указания по определению вредных веществ в сварочном аэрозоле (твердая фаза и газы)

[16] Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета (утвержден приказом Госкомгидромета от 26.07.83 № 156)

[17] Руководство по контролю загрязнения атмосферы. – Л. Гидрометеоиздат, 1979

Ключевые слова: анализ атмосферного воздуха, фторид водорода, твердые растворимые фториды, мониторинг загрязнения атмосферы, фотометрический метод

Лист регистрации изменений

Порядковый номер изменения	Номер страницы				Номер регистрации изменения в ГОС, дата	Подпись	Дата	
	измененной	замененной	новой	аннулированной			внесения изменения	введения изменения

gost.e-ecolog.ru