МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

РД 52.44.591–2015

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ РТУТИ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектрометрии «холодного пара»

Москва

2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Институт глобального климата и экологии Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды и Российской академии наук» (ФГБУ «ИГКЭ Росгидромета и РАН»)

2 РАЗРАБОТЧИК Л.В.Бурцева, канд.физ-мат.наук

3 СОГЛАСОВАН:

с Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 02.03.2015;

с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственным объединением «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 09.02.5015

4 УТВЕРЖДЕН заместителем руководителя Росгидромета 04.03.2015

ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 14.03.2016 № 114

5 АТТЕСТОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 18.04.591/01.00305-2011/2015 от 22.01.2015, регистрационный код по Федеральному реестру ФР.1.31.2016.22703

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» Росгидромета от 06.04.2015 за номером РД 52.44.591–2015

7 ВЗАМЕН РД 52.44.591-97 ««Определение массовой концентрации ртути в атмосферном воздухе. Методика выполнения измерений методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии «холодного пара».

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2020 г.

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 5 лет

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 2
3 Требования к показателям точности измерений 3
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам.....4
5 Метод измерений 5
6 Требования безопасности и охраны окружающей среды 6
7 Требования к квалификации оператора 7
8 Условия выполнения измерений.....7
9 Требования к отбору и хранению проб.....7
10 Подготовка к выполнению измерения ртути.....8
11 Порядок выполнения измерений 11
12 Обработка результатов измерений.....12
13 Оформление результатов измерений.....13
14 Процедуры и периодичность контроля точности получаемых результатов 13
15 Нормы затрат рабочего времени на выполнение измерений.....15
Приложение А (обязательное) Изготовление амальгаматоров и подготовка их к работе.....16
Приложение Б (обязательное) Форма журнала регистрации результатов измерений концентрации ртути в атмосферном воздухе 18
Библиография 19
Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 18.04.591/01.00305–2011/2015 Массовая концентрация ртути в атмосферном воздухе. Методика измерения методом атомно-абсорбционной спектрометрии «холодного пара».....22

Введение

Ртуть - токсичный металл, который входит в перечень приоритетных загрязняющих веществ. Ртуть поступает в атмосферу как от природных так и антропогенных источников, поэтому подлежит мониторингу в приземном слое атмосферного воздуха на региональном и фоновом уровнях. Фоновым считается уровень, характерный для особо охраняемых природных территорий (ООПТ).

Представительные данные об уровне фонового загрязнения атмосферного воздуха ртутью и его динамике необходимы для оценки настоящего и прогноза будущего состояния загрязнения ртутью окружающей среды, а также разработки природоохранной стратегии на национальном или международном уровне.

В рамках выполнения положения [1], утвержденного постановлением Правительства РФ от 06.06.2013 № 477 «Об осуществлении государственного мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды», на территории Российской Федерации продолжает работать ранее созданная Росгидрометом система станций комплексного фонового мониторинга (КФМ), расположенных на ООПТ, к которым относятся биосферные заповедники. В программу наблюдений, наряду с другими загрязняющими веществами, входит измерение концентрации ртути в атмосферном воздухе.

Низкий уровень фоновых концентраций ртути (на два–три порядка ниже предельно допустимых концентраций) и отсутствие серийной мобильной аналитической аппаратуры, обеспечивающей прямое измерение таких уровней концентраций, обусловили необходимость разработки технологии измерения ртути в воздухе на станциях КФМ Росгидромета.

В 1997 году была разработана, аттестована и введена в действие методика измерения, изложенная в РД 52.44.591-97 «Определение

массовой концентрации ртути в атмосферном воздухе. Методика выполнения измерений методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии «холодного пара».

Настоящий руководящий документ (РД) разработан взамен РД 52.44.591-97. Необходимость пересмотра РД связана с появлением измерительных приборов нового поколения и новых требований к качеству измерений.

В качестве средства измерения массовой концентрации элементарной ртути в атмосферном воздухе на низком фоновом уровне взамен устаревшего анализатора ртути MAS-50 рекомендован к работе современный газо-ртутный анализатор ЭГРА-01 отечественного производства.

Газо-ртутный анализатор ЭГРА-01 обеспечивает измерение количества ртути, осевшей на серебряном сорбенте из атмосферного воздуха на станциях КФМ Росгидромета (как и в РД 52.44.591-97).

При пересмотре РД учтены современные нормативно-правовые требования единства и качества измерений. При уточнении показателей погрешности измерений ртути в воздухе использованы рекомендации МУК 4.1.1468-03 для газо-ртутного анализатора ЭГРА-01.

Методика измерений предполагает применение и других отечественных газо-ртутных анализаторов, основанных на использовании в качестве метода анализа - атомно-абсорбционную спектрометрию «холодного пара».

Получение достоверных оценок концентраций ртути в атмосферном воздухе в районах расположения КФМ обеспечивается точным выполнением требований настоящего РД, регламентирующего отбор проб воздуха и измерение ртути в них.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ РТУТИ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ
Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектрометрии «холодного пара»

Дата введения – 2016-06-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ (РД) устанавливает методику измерений (далее – методика) ртути в пробах приземного слоя атмосферного воздуха в диапазоне концентраций от $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ до $30 \cdot 10^{-6}$ мг/м^3 включительно методом атомно-абсорбционной спектрометрии «холодного пара».

1.2 Настоящий РД распространяется на особо охраняемые природные территории (ООПТ), где расположены станции комплексного фонового мониторинга (КФМ) сети Росгидромета, а также на территории других районов Российской Федерации, где концентрации ртути в атмосферном воздухе изменяются во времени в указанном диапазоне.

1.3 Настоящий РД предназначен для применения на государственной наблюдательной сети станций КФМ по РД 52.04.186-89, работающей в рамках положения [1].

2 Нормативные ссылки

В настоящем РД использованы ссылки на следующие нормативные документы:

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

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

ГОСТ Р 12.1.019–2009 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

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

ГОСТ 17.2.4.02–81 Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ

МИ 1317–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроле их параметров

МИ 2881–2004 Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа

МУК 4.1.1468-03 Атомно-абсорбционное определение паров ртути в атмосферном воздухе населенных мест и воздухе рабочей зоны

ПМГ 96–2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики качества измерений. Формы представления

ПНД Ф 12.13. 1-03 Методические рекомендации Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения)

ПОТ Р М-016-2001, РД 153–34.0–03.150–00 Межотраслевые правила по охране труда (правила безопасности) при эксплуатации электроустановок

РД 52.04.186-89 Руководящий документ. Руководство по контролю загрязнения атмосферы (часть III, раздел 4)

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

РМГ 76–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

СП 4607–88 Санитарные правила при работе со ртутью, ее соединениями и приборами с ртутным заполнением

Примечание - Ссылки на остальные стандарты приведены в разделе 4.

3 Требования к показателям точности измерений

Относительная суммарная погрешность измерений массовой концентрации определяемых веществ в атмосферном воздухе, согласно ГОСТ 17.2.4.02 для диапазона 0,8-10 ПДК не должна превышать ±25%, для диапазона ниже 0,8 ПДК погрешность не нормирована.

Погрешность измерений концентрации ртути во всем диапазоне определяемых значений соответствует приписанным характеристикам, приведенным в таблицах 1 и 2 (при принятой вероятности Р=0,95). Диапазон измеряемых концентраций ртути на один, два порядка ниже пре-

дельно допустимой концентрации, равной $300 \cdot 10^{-6}$ мг/м^3 и приведенной в [2].

Т а б л и ц а 1 – Диапазон измерений ртути, значения показателей качества (количественная оценка) методики измерений – повторяемости, воспроизводимости, точности

Диапазон измерений концентрации ртути, мг/м^3	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости* (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность результатов измерений, полученных по методике) ±δ, %
От $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ до $30 \cdot 10^{-6}$ включ.	17	23	46

*Показатель воспроизводимости получен по результатам экспериментальных исследований в пяти лабораториях.

Т а б л и ц а 2 – Диапазон измерений ртути, значения показателей качества (количественная оценка) методики измерений – пределов повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений концентрации ртути С, мг/м^3	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений, r, %	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений, R, %
От $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ до $30 \cdot 10^{-6}$ включ.	47	64

4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства и материалы:

- анализатор газо-ртутный экологический ЭГРА-01 (на основе атомно-абсорбционной спектрометрии) по ТУ4215-001- 014229947-97;

- барометр-анероид типа М-67 по ТУ 2504-1797- 75;

- гигрометр психрометрический типа ВИТ-2 по ТУ 25-11.1645-84;

- счетчик газа объемный диафрагменный ВК-G (1,6; 2,5; 4) фирмы

Kromschroder;

- термометр ТТЖ-М 500° С исп.5 прямой по ТУ 25-2022.0006.90;

- весы аналитические ГОСМЕТР ВЛ-210;

- электропечь трубчатая для микроанализа СУОЛ-0,15.2/12 МР по ТУ 7895-68;

- лабораторный автотрансформатор ТДGC2-0.5К;

- вакуумный насос с расходом 6 дм^3/мин, XF 54230-50;

- вата стеклянная, кварцевая по ТУ 16-50-30-85;

- серебряная проволока диаметром 0,05-0,1 мм 98-пробы;

- трубки из кварцевого стекла диаметром 7 мм, длиной 350 мм по ТУ 5932-04-00288679-11;

- шланг силиконовый, белый, диаметр 6 мм, М00375 10.

Допускается использование средств измерений, вспомогательного оборудования и реактивов, в том числе импортных, с характеристиками и квалификацией не хуже, чем у приведенных в разделе 4.

5 Метод измерений

Метод измерения низких концентраций ртути в воздухе соответствует требованиям ГОСТ 17.2.4.02 и основан на выполнении следующих процедур:

а) накопление ртути из фиксируемого объема атмосферного воздуха на серебряном сорбенте амальгаматора в фоновом районе;

б) перенесение накопленной ртути на золотой сорбент в газо-ртутном анализаторе ЭГРА-01;

в) измерение концентрации ртути в воздухе, проходящем через усилительно-измерительный тракт газо-ртутного анализатора ЭГРА-01 в соответствии с руководством [3];

г) расчет исходной концентрации ртути в воздухе в месте отбора

пробы (по пункту 12 настоящего РД).

Предварительное накопление ртути из атмосферного воздуха в фоновых районах (биосферные заповедники) на амальгаматоре и применение золотого сорбента в газо-ртутном анализаторе ЭГРА-01 позволяет проводить концентрирование ртути из исходного объёма воздуха, равного 1,5 м^3, в объем воздуха - 2 дм^3, проходящий через усилительно-измерительный тракт измерительного прибора.

6 Требования безопасности и охраны окружающей среды

6.1 Безопасность труда при измерениях обеспечивается в соответствии с правилами по технике безопасности [4], правилами безопасности при эксплуатации электроустановок по ПОТ Р М–016, РД 153–34.0–03.150, требованиями пожарной безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004 и оснащением средствами пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

6.2 Оператор должен соблюдать правила техники безопасности при работе с электрическими установками, рассчитанными на напряжение 220 В в соответствии с требованиями ГОСТ Р 12.1.019.

6.3 Оператор должен пройти инструктаж по технике безопасности при работе в химической лаборатории в соответствии с ПНД Ф 12.13.1, соблюдать правила, указанные в инструкции по эксплуатации газо-ртутного анализатора ЭГРА-01 и требования СП 4607.

6.4 Мероприятия по обеспечению охраны окружающей среды от загрязнения сводятся к утилизации отходов, образующихся при подготовке и проведении измерений проб. Отходами технологии при работе по данной методике являются пары ртути, которые после измерения поглощаются патроном с активированным углем. Один поглотительный патрон, содержащий 5-7 г активированного угля, обеспечивает поглощение ртути при измерении сетевых проб в течение одного года. Утилизацию по-

глотительных патронов проводят специализированные предприятия.

7 Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают инженеров или техников, имеющих химическое образование, навыки работы в химической лаборатории, изучивших требования руководства [3], получивших опыт работы на газо-ртутном анализаторе ЭГРА-01 в процессе тренировки и уложившихся в нормативы оперативного контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

8. Условия выполнения измерений

8.1 При выполнении измерений следует соблюдать следующие условия:

- температура окружающего воздуха, ^{0}С …… 20±10;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.) …… от 84,0 до 106,7 (от 630 до 795);
- относительная влажность воздуха при 25 ^{0}С, %..... от 30 до 80;
- напряжение в сети электрического питания, В……220±10;
- частота переменного тока в сети питания, Гц …… 50±1;

8.2 Концентрации загрязняющих примесей в окружающем воздухе должны находиться в пределах санитарных норм, регламентированных ГОСТ 12.1.005.

9 Требования к отбору и хранению проб

9.1 Для определения концентрации ртути в воздухе его из приземного слоя прокачивают через кварцевую трубку с серебряным поглотите-

лем (далее - амальгаматор). Изготовление амальгаматоров, процедура их очистки от возможного загрязнения ртутью и оценка эффективности улавливания ртути из атмосферного воздуха проводят в соответствии с приложением А.

9.2 Амальгаматор устанавливают на пробоотборной площадке, на высоте 1,5 м от поверхности земли, защищают от атмосферных осадков и прямых солнечных лучей. Побудителем расхода воздуха служит вакуумный насос. Регулятором в насосе устанавливают расход воздуха от 1,2 до 1,5 $дм^3$/мин. Погрешность оценки объема отобранного воздуха составляет по паспорту насоса ±3%. Время отбора одной пробы составляет 24 ч.

После окончания отбора пробы амальгаматор отсоединяют от системы, герметизируют стеклянными ловушками (см.приложение А), маркируют (наклеивают этикетку с номером). Максимальный срок хранения экспонированных амальгаматоров до измерения не более двух месяцев при пониженной температуре по РД 52.04.186.

Пробы, отобранные на ООПТ, для количественного измерения ртути и расчета исходной концентрации в атмосферном воздухе передают в аналитическую лабораторию, оснащенную газо-ртутным анализатором ЭГРА-01. Пробы снабжают сопроводительной ведомостью (в произвольной форме), где фиксируют маркировку и дату отбора пробы, объем отобранного воздуха.

10 Подготовка к выполнению измерения ртути

10.1 Выполнение измерений ртути допускается только на поверенном газо-ртутном анализаторе ЭГРА-01. Поверку газо-ртутного анализатора ЭГРА-01 проводит Федеральное государственное учреждение РОСТЭСТ. Устойчивость градуировки газо-ртутного анализатора ЭГРА-01 и контроль погрешности измерений проводят не реже одного

раза в год при поверке в соответствии с МУК 4.1.1468 и руководством [3].

Подготовку поверенного газо-ртутного анализатора ЭГРА-01 к выполнению измерений ртути проводят в соответствии с руководством [3] которая состоит из трех процедур:

– проверки готовности анализатора к работе;

- настройки режима измерения концентрации ртути в объеме прокаченного через газо-оптический тракт анализатора воздуха;

- оценки характеристики сходимости результатов измерений.

10.2 Проверка готовности газо-ртутного анализатора ЭГРА-01 к работе.

Проверка включает следующие этапы:

- визуальную проверку состояния пылезащитных фильтров во входном штуцере и замену их в случае полного покрытия их рабочей поверхности пылью (набор фильтров прилагается к анализатору);

- проверку напряжения питания прибора. Его значение должно быть в интервале 12,5–13,0 В. В случае необходимости следует подзарядить аккумуляторные батареи (см.2.2.4 и 2.2.5 руководства [3]);

- проверку наличия загрязнения газового тракта парами ртути по величине начальных показаний газо-ртутного анализатора ЭГРА-01. При времени измерения 60 с результат не должен превышать $15 \cdot 10^{-6}$ мг/м^3 (см.2.2.6 руководства [3]);

- проверку работы усилительно-измерительного тракта, которую проводят в режиме 2 (режим «КОНТРОЛЬ»). На дисплее анализатора должно индицироваться значение контрольного числа (см.2.3.2 руководства [3]). Контрольное число вносят в журнал регистрации результатов измерений в соответствии с приложением Б.

После положительных результатов проверки состояния газо-ртутного анализатора ЭГРА-01 можно переходить к выполнению следующего этапа.

10.3 Настройка режима определения концентрации ртути в объеме воздуха, проходящего через газо-оптический тракт газо-ртутного анализатора ЭГРА-01, включает:

- установление режима «ИЗМЕРЕНИЕ», которому соответствует показание «**1**» на дисплее анализатора (по 2.2.3 рекомендаций [3]);

- установку продолжительности измерения, равное120 с, которую выполняют последовательным нажатием кнопки «РЕЖИМ» до появления на дисплее газо-ртутного анализатора ЭГРА-01 отображения «Н _ _ _ _ А», затем нажатием кнопки «НАБОР» до появления на дисплее цифры – 120;

- возвращение в режим «ИЗМЕРЕНИЕ» (показание «**1**») производят нажатием кнопки «РЕЖИМ».

Продолжительность 120 с соответствует времени полной десорбции и переноса ртути потоком воздуха с экспонированного амальгаматора в газо-ртутный анализатор ЭГРА-01.

10.4 Оценка характеристики повторяемости измерений концентрации ртути в воздухе включает:

- троекратное измерение концентрации ртути в воздухе лабораторного помещения, где проводят текущие измерения, время измерения должно составлять не менее 300 с;

- расчёт характеристики сходимости $S_{пр}$ измерений по размаху результатов параллельных определений по соотношению

$$S_{пр} = (N_{max}–N_{min})/N_{ср}, \quad (1)$$

где N_{max}, N_{min} и $N_{ср}$ – соответственно максимальное, минимальное и среднее значения в параллельных измерениях.

Газо-ртутный анализатор ЭГРА-01 готов к проведению измерений при положительных результатах выполнения 10.2 и 10.3 и величине $S_{п} \leq 0,2$ или $S_{пр} \leq 20\%$.

11 Порядок выполнения измерений

11.1 Трубчатую печь нагревают до 700°С, температуру поддерживают в течение всего цикла измерений. В одном цикле, как правило, измеряют ртуть в десяти и более экспонированных на станции комплексного фонового мониторинга амальгаматорах.

11.2 Силиконовыми шлангами составляют гибкую цепь из поглотительного патрона (для очищения воздуха, проходящего через систему, можно использовать чистый амальгаматор) и экспонированного амальгаматора. Цепь соединяют с входным штуцером газо-ртутного анализатора ЭГРА-01 (экспонированный амальгаматор к анализатору, длина силиконовых коммуникаций должна быть минимальной). Подготовленный к работе, как описано в разделе 10 и согласно руководству [3], газо-ртутный анализатор ЭГРА-01 находится во включенном состоянии.

11.3 Экспонированный амальгаматор помещают в разогретую трубчатую печь, одновременно включают кнопку «Пуск» на рабочей панели анализатора, включающую насос, который потоком воздуха дисорбированную ртуть перемещает в газо-оптический тракт газо-ртутного анализатора ЭГРА-01. Ртуть осаждается на золотом сорбенте в газо-ртутном анализаторе ЭГРА-01 в течение заданных 120 с. По окончании этого времени, автоматически происходит десорбция ртути с золотого сорбента и измерение её концентрации в прошедшем через газо-оптический тракт воздухе. Результат измерения отображается на дисплее анализатора в единицах – нг/м^3, которые для дальнейших расчетов необходимо перевести в мг/м^3, умножением показания на коэффициент, равный 10^{-6}.

11.4 Рабочий амальгаматор извлекают из печи, отсоединяют от системы, охлаждают и закрывают заглушками. Показание газо-ртутного анализатора ЭГРА-01 записывают в журнал регистрации измерений в соответствии с приложением Б.

12 Обработка результатов измерений

Конечным результатом измерения ртути, выполненного с применением газо-ртутного анализатора ЭГРА-01, является значение концентрации этого элемента в атмосферном воздухе в пункте его отбора.

Показание на табло газо-ртутного анализатора ЭГРА-01 фиксирует ту концентрацию, которая формируется ртутью, предварительно накопленной на амальгаматоре и перенесенной в объем воздуха, прошедшего за 120 с через газо-ртутный анализатор ЭГРА-01. Поэтому среднесуточную массовую концентрацию ртути в воздухе пункта наблюдения $C_{изм}$, мг/м^3, рассчитывают по формулам 2 и 3

$$C = \frac{C_0 \cdot V_0}{V}, \quad (2)$$

$$V_0 = \frac{V_{t,p} \cdot 273 \cdot P}{(273 + t) \cdot 760}, \quad (3)$$

где C_0 – концентрация ртути, фиксируемая на дисплее анализатора и переведенная в единицы, выраженные в мг/м^3 =нг/м^3 $\cdot 10^{-6}$;

V_o – объем воздуха, прошедший через анализатор за время измерения и приведенный к нормальным условиям по формуле (3), м^3;

$V_{t,p}$ – $2 \cdot 10^{-3}$ м^3 (задано при подготовке анализатора к работе);

P – атмосферное давление в момент измерения, мм.рт.ст.;

t - температура воздуха в лаборатории, °С;

V - объем пробы воздуха, прошедшего через амальгаматор и приведенный к нормальным условиям по формуле (3) по показаниям P и t в период отбора пробы (выполняется на станции комплексного фонового мониторинга), м^3.

Значения рассчитанной концентрации ртути в воздухе на станции КФМ фиксируют в журнале регистрации результатов измерений в соответствии с приложением Б.

13 Оформление результатов измерений

13.1 Результат измерения концентрации ртути в атмосферном воздухе на ООПТ в документах, предусматривающих их использование, представляют в соответствии с МИ 1317, ПМГ 96 в виде

$$C = C_{изм} \pm C_{изм} \cdot \delta \quad \text{при } P=0,95, \qquad (4)$$

где $C_{изм}$ – среднесуточная массовая концентрация ртути в воздухе пункта наблюдения, рассчитанная по формуле (2), мг/м^3;

$\pm\delta$ – показатель точности результата измерения ртути, полученного по методике, выраженный в относительных единицах. Значение показателя точности, выраженное в процентах, приведено в таблице 2.

13.2 Числовое значения результата измерений должно оканчиваться цифрой того же порядка, что и значение характеристики погрешности измерений.

14 Процедуры и периодичность контроля точности получаемых результатов

14.1 Контроль характеристик погрешности измерения концентрации ртути в пробах атмосферного воздуха проводят в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1, ГОСТ Р ИСО 5725-6, МИ 2881, РМГ 61, РМГ 76, ПМГ 96.

14.2 Контроль характеристик погрешности измерения ртути в атмосферном воздухе включает оперативный (внутренний) контроль показателей повторяемости (сходимости) результатов измерений, воспроизводимости (прецизионности) и точности измерении. Для проведения внутреннего контроля готовятся в лаборатории контрольные образцы.

14.3 Контрольные образцы представляют собой суточные пробы воздуха, отобранные на амальгаматоры в соответствии с разделом 9 одновременно тремя каналами в лабораторном помещении при одних и тех же условиях выполнения измерений в соответствии с разделом 8.

Отбор контрольных проб выполняется в трехкратной повторности (готовят девять контрольных образцов).

14.4 Исходными данными для расчета показателя повторяемости, воспроизводимости и погрешности методики служат результаты измерений ртути по девяти контрольным образцам.

14.5 Показатель повторяемости рассчитывают по результатам измерений трех одновременно отобранных проб.

Повторяемость результатов σ_r, %, считается удовлетворительной, если выполняется условие

$$\sigma_r = \frac{|M_{max} - M_{min}|}{M} \cdot 100\% < r, \quad (5)$$

где σ_r – полученный показатель повторяемости результатов измерений;

M_{max}, M_{min}, M - соответственно максимальное, минимальное и среднее арифметическое значение измеренной концентрации ртути, мг/м^3;

r - предел повторяемости результатов (см. таблицу 2).

14.6 Показатель воспроизводимости σ_R, % ,рассчитывают по результатам расчетных средних значений суточных контрольных проб (среднее из трех одновременно отобранных) по соотношению (6)

$$\sigma_R = \frac{|C_{max} - C_{min}|}{C} \cdot 100\% < R, \quad (6)$$

где – C_{max}, C_{min} и C - соответственно максимальное, минимальное (из средних по трем одновременно отобранным) и среднее арифметическое значение (из девяти) измеренных концентраций ртути, мг/м^3;

R - предел воспроизводимости, в процентах (см.таблицу 2).

Результат приемлем при выполнении условия 6.

14.7 Контроль показателей погрешности методики проводят один раз в год.

15 Нормы затрат рабочего времени на выполнение измерений

Расчет затрат рабочего времени проведен в человеко-часах при анализе 15 проб и приведен в таблице 3.

Т а б л и ц а 3 – Расчет затрат рабочего времени на анализ 15 проб воздуха

Наименование операции	Расход времени, ч
1. Подготовка прибора к выполнению измерений.	1,0
2. Измерение проб	2,0
3. Вычисление результатов	1,0
Всего:	4,0

Приложение А
(обязательное)

Изготовление амальгаматоров и подготовка их к работе

А.1 Изготовление амальгаматоров

Для изготовления амальгаматора используется кварцевая трубка длиной 350 мм с внутренним диаметром 7 мм, имеющая в своей средней части проницаемую для воздуха перегородку. С одной стороны на перегородку накладывают небольшой слой кварцевой или стеклянной ваты. На слой ваты плотно упаковывают спирали из серебряной проволоки диаметром 0,005-0,1 мм (диаметр отдельной спирали 1,5 мм, длина 1-2 мм). Слой спирали составляет 3 см и фиксируется внутри трубки плотным тампоном из стеклянной ваты.

А.2 Очистка амальгаматоров от паров ртути

Для очистки амальгаматоров от ртути при помощи силиконовых шлангов собирают линию в следующей последовательности: патрон с активированным углем – амальгаматор – второй патрон с активированным углем - компрессор-ротаметр. Поток воздуха в амальгаматоре должен проходить в направлении от тампона к перегородке. Расход воздуха должен составлять 0,5 $дм^3$/мин.

Амальгаматор прокаливают от 10 до 15 мин в потоке воздуха при температуре 700 С. Затем определяют наличие ртути в амальгаматоре в соответствии с разделом 10 настоящей методики.

При наличии ртути в амальгаматоре процесс очистки повторяют до полного её отсутствия.

После очистки амальгаматоры герметизируют стеклянными палочками через силиконовые муфты. В таком состоянии они могут хранится в течение трех месяцев.

А.3 Оценка эффективности улавливания ртути амальгаматорами

Устанавливают линию из трех последовательно соединенных чистых амальгаматоров. Через линию в течение 24 ч пропускают атмосферный воздух с расходом 1,5 $дм^3$/мин. Определяют массу ртути на каждом амальгаматоре в соответствии с разделом 10 настоящей методики.

Массу ртути рассчитывают путем умножения показания концентрации в мг/ $м^3$ на объем воздуха, прошедшего через газо-ртутный анализатор ЭГРА-01 и равного 2 л ($2 \cdot 10^{-3}$ $м^3$).

Эффективность амальгаматора оценивают, как долю ртути в процентах, осевшей на первом по ходу потока воздуха амальгаматоре, от общего количества ртути, осевшей на трех амальгаматорах. Амальгаматор считают пригодным к использованию, если его эффективность составляет не менее 95% (погрешность ±5%).

Эффективность улавливания ртути из воздуха амальгаматором проверяют после 30 циклов отбора пробы и её измерения.

Приложение Б
(обязательное)

Форма журнала регистрации результатов измерений концентрации ртути в атмосферном воздухе

Пункт отбора пробы:_____

Дата измерения:_____

Режим измерения: _____ с

Контрольное число: Показатель сходимости: %

Номер амальгаматора	Дата отбора пробы	Объем воздуха, прошедшего через анализатор, $м^3$	Показание анализатора, $мг/м^3$	Концентрация ртути в воздухе в пункте отбора пробы, $мг/м^3$

Библиография

[1] Положение о государственном мониторинге состояния и загрязнения окружающей среды (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 06.06.2013 № 477, с изменениями на 10 июля 2014 года)

[2] Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. - Л.: "Химия", Ленинградское отделение, 2004

[3] Анализатор газо-ртутный экологический ЭГРА-01. Руководство по эксплуатации тт 2.840 000 РЭ

[4] Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. - Л.: Гидрометеоиздат, 1983 (с изменениями, утвержденными приказом Росгидромета от 30.12.2003 № 275).

Ключевые слова: особо охраняемая природная территория, проба воздуха, методика измерений, метод атомной абсорбции «холодного пара» ртути, газо-ртутный анализатор ЭГРА-01, система характеристик погрешностей измерений, внутренний контроль точности измерений

Лист регистрации изменений

Номер изменения	Номер страницы				Номер документа	Подпись	Дата	
	измененной	замененной	новой	аннулированной			внесения изменения	введения изменения

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научно-производственное объединение «ТАЙФУН»
(ФГБУ «НПО «Тайфун»)
Россия, 249038, г. Обнинск Калужской обл., ул. Победы, 4
телефон.: (484)3971540, факс: (484) 394-09-10, e-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№18.04.591/01.00305–2011/2015

Массовая концентрация ртути в атмосферном воздухе. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектрометрии «холодного пара»,
разработанная
Федеральным государственным бюджетным учреждением «Институт глобального климата и экологии Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды и Российской академии наук (ФГБУ «ИГКЭ Росгидромета и РАН»),
Глебовская ул., д. 20 Б, г. Москва, 107258,
предназначенная для целей мониторинга загрязнения окружающей среды и регламентированная в
РД 52.44.591–2015 «Массовая концентрация ртути в атмосферном воздухе. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектрометрии «холодного пара»,
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563–2009 «Методики (методы измерений»

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов экспериментальных исследований по разработке методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Генеральный директор **В.М. Шершаков**

Дата выдачи: 22.01.2015

МП

Приложение
к свидетельству об аттестации
методики (метода) измерений
№ 18.04.591/01.00305–2011/2015

Метрологические характеристики

Результаты аттестации РД 52.44.591–2015 «Массовая концентрация ртути в атмосферном воздухе. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектрометрии «холодного пара»,
соответствующие предъявляемым метрологическим требованиям, приведены в таблицах 1 и 2 (при принятой вероятности P=0,95).

Таблица 1– Диапазон измерений, значения показателей качества (количественная оценка) методики измерений – повторяемости, воспроизводимости, точности

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости* (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность результатов измерений, полученных по методике) ±δ, %
Ртуть	От 1.10^{-6} до 30.10^{-6} включ.	17	23	46
* Показатель воспроизводимости получен по результатам экспериментальных исследований в пяти лабораториях				

Таблица 2 –Диапазон измерений, значения показателей качества (количественная оценка) методики измерений – пределов повторяемости, воспроизводимости

Наименование определяемого компонента	Диапазон определяемого содержания компонента, мг/м^3	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r , %	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений R, %
Ртуть	От $1 \cdot 10^{-6}$ до $30 \cdot 10^{-6}$ включ.	47	64

При реализации методики измерений в лаборатории обеспечивают:
– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).
Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику измерений РД 52.44.591–2015.
Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Начальник ЦМТР МП **А.Ф. Ковалев**

gost.e-ecolog.ru