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 52.04.822–2015

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА. Методика измерений фотометрическим методом с использованием тетрахлормеркурата и парарозанилина

Санкт-Петербург
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

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

2 РАЗРАБОТЧИКИ Н.Ш.Вольберг (руководитель разработки), Л.В.Станиславская (ответственный исполнитель)

3 СОГЛАСОВАН:

с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 28.12.2015;

с Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 29.12.2015

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 29.12.2015

ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ с 1 октября 2016 года приказом Росгидромета от 02.02.2016 № 46

5 АТТЕСТОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун». Свидетельство об аттестации методики измерений № 18.08.822/01.00305-2011/2015

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» от 22.01.2016 за номером РД 52.04. 822-2015

7 ВЗАМЕН РД 52.04.186–89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы». Часть I «Загрязнение атмосферы в городах и других населенных пунктах», раздел 5 «Лабораторный анализ атмосферного воздуха для определения уровня загрязнения», подраздел 5.2 «Методики определения массовой концентрации неорганических веществ», подпункт 5.2.7.2 «Диоксид серы: отбор проб на пленочный сорбент»

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 2
3 Термины, определения и сокращения 3
4 Требования к показателям точности измерений 4
5 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам и реактивам 6
6 Метод измерений 9
7 Требования безопасности, охраны окружающей среды 9
8 Требования к квалификации операторов 10
9 Требования к условиям выполнения измерений 11
10 Подготовка к выполнению измерений 11
10.1 Приготовление растворов 11
10.2 Установление градуировочной характеристики 13
10.3 Построение градуировочной характеристики 15
10.4 Подготовка сорбционных трубок к отбору проб 17
10.5 Подготовка электроаспиратора к отбору проб 18
10.6 Отбор проб 19
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 сульфит-иона в растворе 25

14.4 Оперативный контроль точности результатов измерений 26

14.5 Оперативный контроль повторяемости и точности результатов измерений массовой концентрации диоксида серы в газовых смесях 26

Приложение А (обязательное) Обезвреживание растворов, содержащих ртуть 28

Приложение Б (обязательное) Определение содержания формальдегида в формалине 29

Приложение В (обязательное) Методика приготовления аттестованных растворов пиросульфита натрия АР1-SO_2 и АР2-SO_2 31

Приложение Г (обязательное) Проверка этиленгликоля на перекисные соединения 42

Приложение Д (обязательное) Очистка парарозанилина гидрохлорида 43

Приложение Е (обязательное) Нормативы для проведения внутреннего контроля 44

Приложение Ж (рекомендуемое) Контрольные карты Шухарта 47

Библиография 51

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА. Методика измерений фотометрическим методом с использованием тетрахлормеркурата и парарозанилина

Дата введения 2016-10-01

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации диоксида серы фотометрическим методом с использованием тетрахлормеркурата (ТХМ) и парарозанилина в атмосферном воздухе при проведении разовых отборов.

Диапазон определяемых массовых концентраций диоксида серы при объеме пробы воздуха 10 дм^3 и с учетом возможного разбавления пробы при анализе составляет от 0,01 до 8,0 мг/м^3.

Диапазон определяемых массовых концентраций диоксида серы при объеме пробы воздуха 40 дм^3 составляет от 0,0025 до 0,2 мг/м^3.

Настоящая методика предназначена для использования при проведении работ в области мониторинга и контроля загрязнения атмосферного воздуха.

2 Нормативные ссылки

2.1 В настоящем руководящем документе использованы нормативные ссылки на следующие нормативные документы:

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

ГОСТ 12.0.004-90 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 Р 12.1.019-2009 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

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

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 25794.2-83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для окислительно-восстановительного титрования

ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) 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

РМГ 60-2003 ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке.

РМГ 76-2014 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

ГН 2.1.6.1338-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест

РМГ 61-2010 Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

Примечание – Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 5, приложениях В и Г.

3 Термины, определения и сокращения

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 примеси в атмосфере, определяемая по среднесуточной пробе.

3.1.3 **прецизионность**: Степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях.

3.1.4 **повторяемость:** Прецизионность в условиях повторяемости.

3.1.5 **условия повторяемости**: Условия, при которых независимые результаты измерений (или испытаний) получаются одним и тем же методом на идентичных объектах испытаний, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования, в пределах короткого промежутка времени.

3.2 В настоящем руководящем документе введены и применены следующие сокращения:

ПДК – предельно допустимые концентрации;

ТБ – техника безопасности;

ПРА – парарозанилин;

ТХМ – тетрахлормеркурат натрия;

СТ – сорбционная трубка;

АР – аттестованный раствор;

ГСО – государственный стандартный образец;

ч. – чистый;

х.ч. – химически чистый;

ч.д.а. – чистый для анализа;

4 Требования к показателям точности измерений

4.1 Нормативные требования к методам определения загрязняющих веществ в атмосферном воздухе установлены в ГОСТ 17.2.4.02. Погрешность метода в соответствии с ГОСТ 17.2.4.02 не должна превышать 25 % во всем диапазоне измеряемых концентраций и обеспечивать измерение с указанной погрешностью концентрации загрязняющего вещества в пределах величин от 0,8 до 10 ПДК.

4.2 В соответствии с ГОСТ 17.2.3.01 установлены четыре программы на стационарных постах: полная, неполная, сокращенная, суточная.

4.3 Настоящая методика измерений используется для получения информации по программе наблюдений о разовых и среднесуточных концентрациях диоксида серы.

В соответствии с ГН 2.1.6.1338 максимальная разовая предельно допустимая концентрация диоксида серы составляет 0,5 мг/м^3, среднесуточная концентрация составляет 0,05 мг/м^3.

4.4 Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в таблице 1.

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

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного анализа полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r, %	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r, %	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного анализа полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, %	Предел воспроизводимости для двух результатов параллельных определений R, %	Показатель точности (границы, в которых погрешность результатов измерений, полученных по методике, находится с принятой вероятностью P= 0,95) $\pm\delta$, %
Диоксид серы	От 0,0025 до 8,0 включ.	7	19	10	28	22

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

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

Т а б л и ц а 2 – Средства измерений

Наименование средств измерения	Обозначение документа	Метрологические характеристики
Фотоэлектроколориметр	ТУ 3-3.2164-89	Предел погрешности по коэффициенту пропускания ±1 % при длине волны 548 нм
Весы высокого (II) класса точности	ГОСТ Р 53228-2008	Наибольший предел взвешивания 220 г дискретностью 0,1 мг
Весы среднего (III) класса точности	ГОСТ Р 53228-2008	Наибольший предел взвешивания 510 г дискретностью 0,01 г
Секундомер механический	ТУ 25-1894.003-90	СО $С_{пр}$-2б-010
Термометр лабораторный шкальный тип ТЛ-2	ТУ 25-2021.003-88	Цена деления 1 °С, пределы от 0 °С до 55 °С
Электроаспиратор модель УОПВ 4- 40 или модель ОП-412ТЦ	ТУ 4213-004.733327-21-2005 производитель ЗАО «Оптек»	Предел основной относительной погрешности объема отобранной пробы ± 5 %
Счетчик газа диафрагменный тип BKG (1,6)	Государственный реестр № 14080-01	Пределы допускаемой погрешности ± 3 %
pH – метр любой марки	-	Точность не более ± 0,02 pH
Электронный таймер	-	Должен обеспечивать автоматическое включение и отключение аспиратора через заданные промежутки времени, дискретность включений – не менее двенадцати раз в 1 сутки, погрешность установки времени срабатывания таймера не больше ± 1 мин, общий период работы таймера не менее 24 ч, период единичного включения (20 ± 1) мин
Стандартный образец калия двухромовокислого	ГСО I разряда №2215-81 или ГСО II разряда №8035-94	Для титрования

Окончание таблицы 2

Наименование средств измерения	Обозначение документа	Метрологические характеристики
Бюретки исполнения 3, класс точности 2	ГОСТ 29251-91	Вместимость 25 $см^3$ с ценой деления 0,1 $см^3$ – 2 шт.
Колбы мерные исполнения 2, класс точности 2	ГОСТ 1770–74	Вместимость 50 $см^3$ – 2 шт., вместимость 100 $см^3$ – 9 шт., вместимость 250 $см^3$ – 3 шт., вместимость 500 $см^3$ – 2 шт., вместимость 1000 $см^3$ – 2 шт.
Пипетки градуированные исполнения 4, класс точности 2	ГОСТ 29227-91	Вместимость 1 $см^3$ – 5 шт., вместимость 2 $см^3$ – 2 шт., вместимость 5 $см^3$ – 2 шт., вместимость 10 $см^3$ –2 шт., вместимость 50 $см^3$ – 1 шт., вместимость 100 $см^3$ – 1 шт.
Цилиндры исполнения 1	ГОСТ 1770-74	Вместимость 100 $см^3$ – 1 шт., вместимость 1000 $см^3$ – 1 шт.

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

Т а б л и ц а 3 – Вспомогательные устройства

Наименование вспомогательного устройства	Обозначение документа	Характеристика вспомогательного устройства
Трубки сорбционные СТ 212 (маркировка 2)	ТУ 25-1110.039-82	-
Пробирки П4-15-14/23 ХС, исполнения 2, класса точности 2	ГОСТ 25336-82	Вместимость 10 $см^3$ – 20 шт.
Стакан для взвешивания СВ-14/8	ГОСТ 25336-82	-
Стакан В-1-50 ТС	ГОСТ 2336-82	-
Заглушки	-	Отрезки полихлорвиниловой или резиновой трубки длиной 30 мм, внутренним диаметром 12 мм, закрытые с одной стороны стеклянной пробкой
Холодильник	-	Бытовой, любого типа

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

Таблица 4 - Материалы

Наименование материала	Обозначение документа	Характеристика материала
Батист белый	-	-
Карандаш для письма по стеклу	ТУ 480-11-59-82	-
Поролон	ТУ 6-55-43-90	-

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

Таблица 5 - Реактивы

Наименование реактива	Обозначение документа	Квалификация
Бутанол - 1	ГОСТ 6006-78	-
Вода дистиллированная	-	-
Водорода перекись	ГОСТ 10929-76	х.ч.
Глицерин	ГОСТ 6259-75	ч.д.а.
Йод стандарт-титр (0,05 моль/дм^3.)	ТУ 2642-001-231644744-2002	Раствор 0,05 моль/дм^3 (0,1Н) стандарт-титр
Калий двухромовокислый (дихромат калия)	ГОСТ 4220-75	х.ч.
Калий йодистый	ГОСТ 4232-74	х.ч.
Кислота ортофосфорная	ГОСТ 6552-80	(d = 1,719 г/см^3), х.ч.
Кислота соляная	ГОСТ 3118-77	(d = 1,19 г/см^3), х.ч.
Кислота сульфаминовая	ТУ 6-09-2437-79	х.ч.
Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты двуводная(трилон Б)	ГОСТ 10652-73	ч.д.а.
Крахмал растворимый	ГОСТ 10163-76	ч.
Натрий уксуснокислый трехводный	ГОСТ 199-78	ч.д.а.
Натрия гидроокись (гидроксид)	ГОСТ 4328-77	х.ч.
Натрия гидроокись стандарт-титр(0,1 Н)	ТУ 2642-001-231644744-2002	Раствор 0,1 моль/дм^3 (0,1Н) стандарт-титр
Натрия пиросульфит ($Na_2S_2O_5$) или натрия сульфит	ТУ 6-09-4327-78 ГОСТ 195-77	ч. ч.д.а.
Натрий сернистый, девятиводный	ГОСТ 2053-77	ч.
Натрий серноватистокислый (тиосульфат), стандарт-титр(0,1 Н)	ТУ 2642-001-231644744-2002	Раствор 0,1 моль/дм^3 (0,1Н) стандарт-титр
Натрий хлористый	ГОСТ 4233-77	х.ч.
Парарозанилина гидрохлорид	ТУ 6-09-1182-79	ч.

Окончание таблицы 5

Наименование реактива	Обозначение документа	Квалификация
Ртути (II) оксид (желтый)	ГОСТ 5230-74	ч.д.а.
Формальдегид	ГОСТ 1625-89	(35-40)%-й формалин
Фуксин основной	ТУ-6-09-4091-75	ч.д.а.
Этиленгликоль	ГОСТ 10164-75	ч.д.а.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательного оборудования, материалов и реактивов, в том числе импортных, с характеристиками, не уступающими указанным в 5.1 - 5.4.

6 Метод измерений

Метод измерений основан на улавливании диоксида серы из атмосферного воздуха пленочным хемосорбентом на основе тетрахлормеркурата натрия (ТХМ) и его фотометрическом определении по соединению, образующемуся в результате взаимодействия диоксида серы с формальдегидом и парарозанилином (или фуксином).

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды

7.1 При выполнении измерений массовой концентрации диоксида серы в пробе атмосферного воздуха необходимо соблюдать правила по технике безопасности (ТБ) на сети наблюдений Росгидромета [3], а также следующие требования:

- ТБ при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007;
- электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019.

7.2 Помещение должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и обеспечено средствами пожаротушения по ГОСТ 12.4.009

7.3 Массовая концентрация вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должна превышать допустимых значений, указанных в ГОСТ 12.1.005 или иных нормативных документах Роспотребнадзора, содержащих гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

7.4 Организацию обучения работников безопасности труда следует осуществлять по ГОСТ 12.0.004

7.5 Все работы по приготовлению солей ртути (II) и по обработке сорбционных трубок раствором ТХМ необходимо проводить в вытяжном шкафу. Фильтровальная бумага, используемая для протирания трубок, должна быть обезврежена. Растворы, содержащие ртуть, после анализа следует сливать в специальную емкость. Обезвреживание растворов проводят в соответствии с приложением А.

8 Требования к квалификации операторов

8.1 Проведение отбора проб и определение массовой концентрации диоксида серы может производить оператор (инженер или лаборант), имеющий опыт работ по отбору или анализу проб атмосферного воздуха.

8.2 Оператор, занимающийся отбором проб, должен уметь правильно подсоединять поглотительное устройство (поглотитель Рыхтера, сорбционную трубку или систему сорбционных трубок в соответствии с 10.6) к электроаспиратору, устанавливать показания ротаметра на требующейся для отбора пробы величине расхода воздуха и правильно снимать показания счетчика или ротаметра.

8.3 Оператор, проводящий анализ отобранных проб, должен установить градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности от массы диоксида серы, и выполнить измерения трех проб контрольного раствора с заданными массовыми концентрациями диоксида серы.

8.4 Если полученные по 8.3 результаты контроля будут удовлетворять нормативам, изложенным в разделе 14, оператор может быть допущен к проведению анализа.

9 Требования к условиям выполнения измерений

9.1 При выполнении измерений в аналитической лаборатории соблюдают следующие условия:

- температура воздуха, ^{0}С .....от 15 до 30;
- атмосферное давление, гПа, (мм рт. ст.).....от 840 до 1067;
.....(от 630 до 800);
- относительная влажность воздуха, при 25 ^{0}С, %, не более...80 %.

9.2 Отбор проб анализируемого воздуха осуществляют при следующих параметрах в помещении поста наблюдения:

- температура воздуха, ^{0}С .....от 5 до 40;
- атмосферное давление, гПа, (мм рт. ст.).....от 840 до 1067;
.....(от 630 до 800);
- относительная влажность воздуха, %, не более.....90 %.

Примечание - Отбор проб в полевых условиях возможен при температуре воздуха от 0 ^{0}С до 40 ^{0}С.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов

10.1. Сульфаминовая кислота для проведения анализа, 0,024 %-й раствор

0,12 г сульфаминовой кислоты растворяют в мерной колбе на 500 см^3 дистиллированной водой. Раствор сохраняется не более 2 сут.

10.1.2 Сульфаминовая кислота для установления градуировочной характеристики, 0,6 %-й раствор

0,6 г сульфаминовой кислоты растворяют в мерной колбе на 100 $см^3$ дистиллированной водой. Раствор сохраняется не более 2 сут.

10.1.3 Формальдегид, 0,2 %-й раствор

0,5 $см^3$ 40 %-го раствора формальдегида (формалина) разбавляют в колбе на 100 $см^3$ дистиллированной водой. Раствор готовят перед анализом. Концентрацию исходного раствора формальдегида проверяют титрованием в соответствии с приложением Б.

10.1.4 Ортофосфорная кислота, раствор 3 моль/$дм^3$

194,4 $см^3$ концентрированной ортофосфорной кислоты (d=1,719г/$см^3$) разбавляют в колбе на 1 $дм^3$ дистиллированной водой.

10.1.5 Исходный 0,2 %-й раствор парарозанилина (ПРА) (или фуксина)

0,2 г парарозанилина (или фуксина для фуксинсернистой кислоты) растворяют в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$ в (40-60) $см^3$ соляной кислоты концентрацией 1 моль/$дм^3$ и доводят до метки тем же раствором кислоты.

10.1.6 Рабочий раствор ПРА (или фуксина)

В мерную колбу вместимостью 250 $см^3$ приливают 200 $см^3$ ортофосфорной кислоты концентрацией 3 моль/$дм^3$, 20 $см^3$ исходного раствора ПРА (или фуксина) и доливают до метки дистиллированной водой. Раствор устойчив 6 мес.

10.1.7 Аттестованный раствор АР1-SO_2 с массовой концентрацией диоксида серы от 320 до 400 мкг/$см^3$ готовят из пиросульфита натрия (или сульфита натрия). Приготовление АР1-SO_2 и АР2-SO_2 приведено в приложении В.

10.1.8 Раствор для обработки сорбционных трубок

(ВНИМАНИЕ: РАСТВОР ЯДОВИТ). В колбе вместимостью 100 $см^3$ растворяют 1,6 г ацетата натрия в растворе ТХМ концентрацией 0,04 моль/$дм^3$ в соответствии с В.5.6 (приложение В), добавляют 15 $см^3$ этиленгликоля и доводят до метки тем же раствором ТХМ. Раствор может храниться в течение 1 мес. Этиленгликоль должен быть проверен на отсутствие перекисных соединений. Метод проверки и очистки этиленгликоля приведен в приложении Г.

10.2 Установление градуировочной характеристики

10.2.1 Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности от массы диоксида серы в пробе, устанавливают по растворам для градуировки, приготовленным в пяти сериях.

10.2.2 Растворы для градуировки готовят в мерных колбах вместимостью 100 $см^3$. В каждую колбу вносят по 4,0 $см^3$ раствора для обработки трубок, от 25 до 30 $см^3$ дистиллированной воды, рабочий раствор АР2-SO_2 для градуировки, в соответствии с таблицей 6, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Таблица 6 – Растворы для установления градуировочной характеристики при определении диоксида серы

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем рабочего раствора с массовой концентрацией 10 мкг/$см^3$, $см^3$	0,2	1,0	2,0	4,0	8,0	12,0	16,0
Соответствует массе диоксида серы в 5 $см^3$ пробы, мкг	0,1	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0

10.2.3 Для установления градуировочной характеристики отбирают по 5 $см^3$ каждого раствора для градуировки, в каждую пробирку приливают по 0,2 $см^3$ (точно) 0,6 %-й сульфаминовой кислоты (см. 10.1.2), встряхивают и оставляют на 10 мин. Затем приливают по 0,4 $см^3$ формальдегида и по 1 $см^3$ раствора парарозанилина или фуксина (см. 10.1.6). Содержимое пробирок тщательно встряхивают и через 30 мин измеряют оптическую плотность раствора относительно воды. Измерения производят в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 10 мм при длине волны 548 нм. Время от добавления последнего реактива до измерения оптической плотности для всех проб должно быть одинаковым. Одновременно измеряют оптическую плотность нулевого раствора, содержащего те же реактивы, кроме диоксида серы. Для этого к 4,8 $см^3$ дистиллированной воды приливают 0,2 $см^3$ раствора для обработки трубок и далее анализируют аналогично пробе. Проводят измерение оптической плотности пяти параллельно приготовленных нулевых растворов в условиях повторяемости и вычисляют среднее значение. Если оно превышает 0,05, необходимо провести дополнительную очистку фуксина или парарозанилина гидрохлорида в соответствии с приложением Д. Значения температуры растворов при установлении градуировочной характеристики и при анализе проб не должны различаться более чем на 5 °С.

10.2.4 Значения оптической плотности, соответствующие концентрациям диоксида серы, находят по разности оптической плотности растворов для градуировки D_i и нулевого D_0 раствора.

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

Т а б л и ц а 7 – Результаты измерения оптической плотности растворов для градуировки

Номер раствора для градуировки (i)	Соответствует массе диоксида серы в 5 см^3 пробы, мкг	Оптическая плотность растворов для градуировки					
		Единичное измерение в условиях повторяемости (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	0,1	$D_{1,1}$	...	...	...	$D_{1,5}$	$\overline{D}_1$
2	0,5	$D_{2,1}$	...	...	...	$D_{2,5}$	...
3	1,0	$D_{3,1}$	...	...	...	$D_{3,5}$	...
4	2,0	$D_{4,1}$	...	...	...	$D_{4,5}$	...
5	4,0	$D_{5,1}$	...	...	...	$D_{5,5}$	...
6	6,0	$D_{6,1}$	...	...	...	$D_{6,5}$	...
7	8,0	$D_{7,1}$	...	...	...	$D_{7,5}$	$\overline{D}_7$

10.2.5 Оценка приемлемости полученных результатов для построения градуировочной характеристики.

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

$$\frac{D_{imax} - D_{imin}}{\overline{D}_i} \cdot 100 \le r_n', \qquad (1)$$

где D_{imax} и D_{imin} – соответственно максимальное и минимальное значение оптической плотности i-го раствора;

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

r_n' – предел повторяемости (соответствует вероятности P = 0,95), %. Для числа измерений n = 5 норматив r_5' = 8 % в соответствии с приложением Е.

10.3 Построение градуировочной характеристики

10.3.1 В качестве аналитического сигнала Y при построении градуировочного графика используют величины, определяемые как

разность средних значений оптической плотности растворов для градуировки и нулевого раствора

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

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

$\overline{D}_0$ - среднее значение оптической плотности нулевого раствора.

10.3.2 При построении градуировочной характеристики в виде графика:

- по оси абсцисс X откладывают массу m, мкг, диоксида серы в 5 $см^3$ раствора;

- по оси ординат Y соответствующее ему значение оптической плотности.

Примечание – Вместо градуировочного графика можно использовать коэффициент, рассчитанный по методу наименьших квадратов.

10.3.3 Проверку приемлемости градуировочной характеристики проводят по исходным данным, которые использовались для её построения. Для этого используют значения аналитических сигналов всех растворов, применявшихся для её построения (в соответствии с таблицей 6) с максимальным по модулю отклонением от среднего значения. По их величине и по градуировочной характеристике определяют массу сульфитиона (в пересчете на диоксид серы) в 5 $см^3$ раствора m'_i, мкг.

10.3.4 Установленную градуировочную характеристику признают приемлемой при выполнении условия

$$\frac{\left|m'_i - m_i\right|}{m_i} 100 \le K', \qquad (3)$$

где m_i' – значение массы сульфит-иона (в пересчете на диоксид серы) в 5 см^3 i-го раствора для градуировки, найденное по градуировочной характеристике для соответствующего аналитического сигнала Y_i, мкг;

m_i – значение массы сульфит-иона (в пересчете на диоксид серы) в 5 см^3 i-го раствора для градуировки, приписанное этому раствору при его приготовлении в соответствии с таблицей 6, мкг;

$K' = \delta'$ – норматив приемлемости градуировочной характеристики, равный 19 % в соответствии с приложением Е. Если условие не выполняется, необходимо установить новую градуировочную характеристику по 10.2.

10.4 Подготовка сорбционных трубок к отбору проб

10.4.1 Чистые трубки, предназначенные для отбора проб, и те, которые используют в качестве нулевых, обрабатывают абсорбирующим раствором по 10.1.8.

10.4.2 При этом в трубку заливают со стороны сорбента 0,2 см^3 абсорбирующего раствора. При помощи резиновой груши, присоединенной к пустому концу СТ, раствор осторожно перемещают по слою гранул, добиваясь их равномерного смачивания. Эту операцию необходимо производить аккуратно, так как при наличии плохо смоченных участков эффективность улавливания вещества при отборе проб может значительно снизиться.

10.4.3 Обработанную раствором трубку очень тщательно обтирают чистой фильтровальной бумагой, закрывают заглушками (например, отрезками резинового шланга с полиэтиленовой или стеклянной пробкой) встык к СТ.

ВНИМАНИЕ: РАБОТАТЬ В РЕЗИНОВЫХ ПЕРЧАТКАХ ПОД ТЯГОЙ!

10.4.4 На маркированную часть СТ наклеивают номер, написанный на кусочке лейкопластыря, или пишут простым карандашом на матированном кружке и вкладывают в полиэтиленовый мешок для транспортировки на пункт отбора.

10.4.5 Одновременно с партией рабочих СТ тем же раствором обрабатывают шесть "нулевых" трубок, три из которых транспортируются на посты наблюдений вместе с остальными СТ и с ними же возвращаются. В тех случаях, когда в результате длительных (не менее месяца) наблюдений установлено, что нулевые пробы, транспортируемые на пост, не отличаются от нулевых проб, оставленных в лаборатории, для данного вещества транспортировку нулевых проб на пост можно прекратить и оставлять их в лаборатории.

Примечание - Трубки и заглушки должны использоваться всегда для анализов только одних и тех же примесей.

10.4.6 Срок хранения обработанных трубок в герметичной упаковке в защищенном от света месте при температуре ниже 20 °С не более 14 сут.

10.5 Подготовка электроаспиратора к отбору проб

10.5.1 Если для отбора проб используют не электроаспиратор УОПВ 4-40 со встроенным газовым счетчиком, а электроаспиратор другой модели, например: ОП-412 ТЦ, подготовка его к отбору заключается в проверке показаний ротаметра по газовому счетчику. При помощи газового счетчика определяют действительное значение величины расхода 2,0 дм^3/мин. Для этого к входу ротаметра с расходом от 0,2 до 2,0 дм^3/мин присоединяют обычно используемые при отборе проб сорбционную трубку. К входу этой системы присоединяют газовый счетчик, включают аспиратор, устанавливают по ротаметру расход 2,0 дм^3/мин и пропускают воздух в течение 20 мин.

10.5.2 Фиксируют начальные и конечные показания газового счетчика и рассчитывают действительный расход воздуха. Полученное значение расхода используют при расчетах объема отобранной пробы.

$$V_x = V_к - V_н \quad (4)$$

где $V_н$ - начальное показание газового счетчика;

$V_к$ - конечное показание газового счетчика;

V_x - действительный расход воздуха.

10.5.3 Далее периодически контролируют счетчиком действительную величину расхода воздуха при установленном по ротаметру расходе 2,0 дм^3/мин. Разница между объемом, измеренным газовым счетчиком и при помощи ротаметра, не должна превышать 2000 см^3 (5 %).

10.5.4 Уточненная величина расхода воздуха должна быть указана на этикетке, прикрепленной к проверенному каналу электроаспиратора.

Рекомендуемая частота контроля при постоянной работе - один раз в 1 мес.

10.6 Отбор проб воздуха

10.6.1 Для определения разовых массовых концентраций диоксида серы исследуемый воздух аспирируют через сорбционную трубку, обработанную раствором (см. 10.1.8), с расходом 0,5 дм^3/мин в течение 20 мин. При небольших массовых концентрациях диоксида серы расход воздуха может быть увеличен до 2,0 дм^3/мин. В этом случае диапазон измеряемых концентраций составляет от 0,0025 до 0,2 мг/м^3.

10.6.2 При отборе сорбционная трубка должна быть укреплена в вертикальном положении слоем сорбента вниз. Перед отбором пробы

слой сорбента в СТ уплотняют легким постукиванием нижним концом трубки о деревянную поверхность. Воздух должен идти снизу вверх. Пробы в процессе отбора и хранения необходимо защищать от света (при отборе - экраном из черной бумаги). При температуре 20 °С диоксид серы в пробах окисляется примерно на 1,2 % за сутки, при более высокой – быстрее. Пробы необходимо сразу же после отбора закрыть заглушками, упаковать и поместить в холодильник. Хранение на пункте отбора проб без холодильника при температуре выше 20 °С недопустимо. Срок хранения в холодильнике – 8 сут.

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

10.6.4 При отрицательных температурах наружного воздуха необходимо обеспечить подогрев воздуховода воздухозаборной системы для газовых примесей до температуры от 5 °С до 40 °С.

11 Порядок выполнения измерений

11.1 В лаборатории помещают трубки в стеклянные пробирки и заливают их 6 $см^3$ раствора сульфаминовой кислоты в соответствии с 10.1.1. Путем нескольких прокачиваний раствора через сорбент при помощи резиновой груши переводят пробу в раствор, выдувают его остатки и вынимают трубку. Из пробирки отбирают для анализа 5 $см^3$ раствора. Приливают 0,4 $см^3$ раствора формальдегида по 10.1.3 и 1,0 $см^3$ рабочего раствора парарозанилина или фуксина по 10.1.6. Содержимое пробирки тщательно перемешивают и через 30 мин измеряют оптическую плотность раствора относительно воды. Каждый раз одновременно с пробами готовят три нулевых раствора, для чего обработанные раствором по 10.1.8 сорбционные трубки, хранившиеся вместе с пробами, помещают в стеклянные пробирки и анализируют аналогично пробе.

11.2 Массу диоксида серы в пробе находят с помощью установленной градуировочной характеристики по разности оптических плотностей растворов пробы и нулевого.

11.3 При исследовании проб особо загрязненного воздуха (с концентрацией диоксида серы от 1 до 8 мг/м^3) вместо 5 см^3 для анализа берут 0,5 см^3 пробы и доливают 4,5 см^3 дистиллированной воды. В этом случае расчет проводят с учетом разбавления в 10 раз.

12 Обработка результатов измерений

12.1 Массовую концентрацию диоксида серы в исследуемом объеме воздуха С, мг/м^3, находят по формуле

$$C = \frac{m \cdot V_p}{V_a \cdot V_o} \qquad (5)$$

где m – масса диоксида серы в анализируемом объеме пробы, найденная по градуировочной характеристике, мкг;

V_p – общий объем раствора, см^3;

V_a – объем раствора, взятого на анализ, см^3;

V_o – объем отобранной пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм^3.

Примечание – Найденная по формуле (5) массовая концентрация, выраженная в «мкг/дм^3», численно равна массовой концентрации, выраженной в «мг/м^3».

12.2 Объем, взятого на анализ воздуха, приводят к нормальным условиям по формуле

$$V_o = \frac{V_t \cdot 273 \cdot P_i}{(273+t) \cdot P_o}, \qquad (6)$$

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

P_i – атмосферное давление в месте отбора, мм рт. ст. или гПа;

t – температура воздуха, пропущенного через ротаметр, ^{0}С;

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

Примечание - 1 мм рт. ст. = 1,33 гПа.

12.3 Среднесуточную массовую концентрацию рассчитывают, как среднеарифметическое значение концентраций разовых проб, полученных через равные промежутки времени в течение суток (не менее четырех раз).

13 Оформление результатов измерений

13.1 Результат анализа представляют в виде

$$C_{SO_2} \pm 0{,}01 \cdot \delta \cdot C_{SO_2}\ ,\ \text{мг/м}^3 \text{ при } P = 0{,}95 \qquad (7)$$

где C_{SO_2} – измеренная массовая концентрация определяемого вещества в воздухе, мг/м^3;

δ – граница относительной погрешности в соответствии с таблицей 1.

13.2 Численное значение результата измерения концентрации округляется до того же разряда, что и значение характеристики погрешности, которая округляется до двух значащих цифр и приводится со знаком «±» после результата измерения.

Пример -

$$C_{SO_2} = (0{,}0511 \pm 0{,}0095)\ \text{мг/м}^3$$

Если содержание диоксида серы ниже нижней границы диапазона измерений, то производят следующую запись в протоколе измерений:

«Массовая концентрация диоксида серы менее 0,01 мг/м^3 при объёме пробы 10 дм^3»;

«Массовая концентрация диоксида серы менее 0,0025 мг/м^3 при объёме пробы 40 дм^3».

13.3 Выдача протоколов с результатами из диапазона ниже нижней границы в качестве результатов единичных измерений недопустима.

14 Контроль точности результатов измерений

14.1 Требования к контролю качества

14.1.1 Для обеспечения достоверности результатов измерений регулярно проводят проверку стабильности градуировочной характеристики и оперативный контроль повторяемости (14.2, 14.3), нормативы которого рассчитаны по ГОСТ Р ИСО 5725-2 приведены в приложении Е.

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 диоксида серы

Диапазон измерений, мкг/5 см^3	Показатель повторяемости σ_r', %	Показатель воспроизводимости σ_R', %	Показатель точности δ', %
От 0,1 до 8,0	2	9	19

П р и м е ч а н и е – Предел повторяемости r_n' вычисляется по формуле

$$r_n' = Q(P,n)\,\sigma_r'$$

где n - число параллельных определений, предусмотренных методикой анализа для получения результата анализа;

σ_r' - показатель повторяемости который равен 2 (см.таблица 8)

Q(P,n) = 2,77 при n = 2

Q(P,n) = 3,31 при n = 3

Q(P,n) = 3,86 при n = 5

Полученные данные представлены в Приложении Е, таблице Е. 1.

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 прецизионности в условиях повторяемости. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта по РМГ 76 в соответствии с приложением Ж.

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.

14.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики

14.2.1 Контроль стабильности 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 трем растворам, приготовленным аналогично растворам для градуировки № 2, № 4 и № 6 (в соответствии с таблицей 6). Каждый раствор готовят в трёх сериях, одновременно

готовят нулевой раствор. Измерения оптической плотности растворов проводят в соответствии с разделом 10.2.3. Проверку приемлемости трёх результатов измерений оптической плотности растворов проводят по условию (1) с нормативом для диоксида серы r_3', равным 7 % в соответствии с приложением Е.

14.2.3 Градуировочную характеристику признают стабильной при выполнении условия (3) с нормативом для диоксида серы δ', равным 19 % в соответствии с приложением Е.

14.2.4 Если условие (3) не выполняется, необходимо установить новую градуировочную характеристику по 10.2.

14.3 Оперативный контроль повторяемости результатов измерений оптической плотности сульфит-иона в растворе

14.3.1 Контроль 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 2,0 мкг сульфит-иона в 5 $см^3$ раствора. Раствор может храниться в холодильнике течение одной недели.

14.3.2 При контроле в две пробирки отбирают по 5 $см^3$ этого раствора, анализируют как пробы по 10.2.

14.3.3 Результат контроля признают удовлетворительным при выполнении условия (1) с нормативом контроля для диоксида серы r_2', равным 6 % в соответствии с приложением Е.

14.3.4 Результаты измерения оптической плотности контрольного раствора должны постоянно сравниваться с данными за прошлые дни. Резкие (более 20 %) изменения средних значений оптической плотности свидетельствуют о нежелательных отклонениях в нормальном ходе анализа.

14.4 Оперативный контроль точности результатов измерений

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

14.5 Оперативный контроль повторяемости и точности результатов измерений массовой концентрации диоксида серы в газовых смесях

14.5.1 Оперативный контроль повторяемости и точности измерений массовой концентрации диоксида серы в газовых смесях может быть реализован при наличии в лаборатории генератора поверочных газовых смесей, включающего источник микропотока диоксида серы. При контроле проводят отбор и анализ двух проб газовой смеси одинаковой концентрации с выхода генератора. Контролируют точность результатов измерений.

14.5.2 Результаты контроля повторяемости признают удовлетворительными при выполнении следующих условий

$$\frac{2 \cdot (X_{max} - X_{min})}{X_{max} + X_{min}} \cdot 100 \le r \,, \qquad (8)$$

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

X_{min} - минимальный результат измерения, мг/м^3;

r - нормативы контроля повторяемости результатов измерений при анализе проб, отобранных из газовой смеси, при P = 0,95 этот норматив составит 19 %.

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

$$\frac{|X-C|}{C}100 \le K, \qquad (9)$$

где X - результат измерения массовой концентрации диоксида серы в смеси на выходе генератора, мг/м^3;

С – аттестованное значение массовой концентрации диоксида серы, приписанное газовой смеси на выходе генератора (при 0 ^{0}С и 101,3 кПа), мг/м^3.

Если по паспортным данным значение массовой концентрации диоксида серы, приписанное газовой смеси на выходе генератора, указано при 20 ^{0}С, то для приведения к 0 ^{0}С это значение умножают на 1,07.

К - норматив контроля точности результатов измерений массовой концентрации диоксида серы (для Р = 0,95), равный 22 %.

Примечание - $K=\delta$.

Приложение А
(обязательное)

Обезвреживание растворов, содержащих ртуть

В полиэтиленовый сосуд вместимостью не менее 50 дм3 сливают растворы, содержащие ртуть, полученные после анализа.

(ВНИМАНИЕ: НЕ СМЕШИВАТЬ С РАСТВОРАМИ ОТ ДРУГИХ АНАЛИЗОВ).

Когда объем достигает 40 дм^3, добавляют реактивы в определенном порядке, тщательно перемешивая раствор после каждого добавления. Сначала приливают 40 %-й (масса/объем) раствор натрия гидроокиси в количестве, достаточном для нейтрализации, и еще 400 см^3 этого же раствора. Затем добавляют 100 г сульфида натрия и через 10 мин медленно приливают 400 см^3 30 %-го раствора перекиси водорода. Осадок сульфида ртути (содержащий около 5 г HgS) с небольшим количеством жидкости переливают в стеклянную банку вместимостью 1 дм^3, которую после наполнения захоранивают в специально отведенных местах для токсичных отходов, или регенерируют из сульфида ртуть.

Приложение Б
(обязательное)

Определение содержания формальдегида в формалине

Б.1 Приготовление растворов

Б.1.1 Йод, раствор 0,05 моль/дм^3.

Раствор готовят из стандарт-титра. В мерную колбу вместимостью 500 см^3 переносят содержимое одной ампулы йода и доводят дистиллированной водой до метки.

Б.1.2 Натрия гидроксид, 30 %-й (масса/объем) раствор.

Взвешивают 30,0 г натрия гидроксид с погрешностью 0,02 г, растворяют в дистиллированной воде, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

Б.1.3 Раствор соляной кислоты 1:5 (по объему).

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят от 40 до 50 см^3 дистиллированной воды, 20 см^3 концентрированной соляной кислоты и доводят дистиллированной водой до метки.

Б.1.4 Натрий серноватистокислый (тиосульфат), раствор 0,1 моль/дм^3.

Раствор готовят из стандарт-титра. В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 переносят содержимое одной ампулы тиосульфата натрия и доводят до метки дистиллированной водой.

Б.2 Проведение анализа

Б.2.1 В мерную колбу вместимостью 500 см^3 вносят 10 см^3 формалина, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Этот раствор в количестве 5 см^3 переносят в

коническую колбу вместимостью 250 см^3, добавляют 40 см^3 раствора йода концентрацией 0,05 моль/дм^3 и по каплям 30 %-й раствор гидроксида натрия до получения бледно-желтой окраски. Колбу закрывают пробкой и помещают на 10 мин в темное место, после чего осторожно добавляют 5 см^3 соляной кислоты (1:5) и вновь оставляют на 10 мин в темном месте.

Б.2.2 Затем в колбу вносят от 100 до 150 см^3 дистиллированной воды и оттитровывают избыток йода раствором тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/дм^3 до обесцвечивания.

Контрольное титрование проводят, внося в колбу вместо раствора формальдегида 5,0 см^3 дистиллированной воды.

Расчет концентрации формальдегида в формалине (С, моль/дм^3) проводят по формуле

$$C = \frac{(V_К - V_Р) \cdot C_Т \cdot K_{разб}}{V \cdot F}, \qquad (Б.1)$$

где $V_К$ – объем раствора тиосульфата, пошедшего на контрольное титрование, см^3;

$V_Р$ – объем раствора тиосульфата, пошедшего на титрование пробы, содержащей формальдегид, см^3;

$C_Т$ – точная концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм^3 в соответствии с В.5.13;

$K_{разб}$ – коэффициент разбавления формалина (К = 50);

V – объем формалина, взятый на титрование, см^3 (V = 5);

F – стехиометрический фактор (F = 2).

Приложение В
(обязательное)

Методика приготовления аттестованных растворов пиросульфита натрия АР1-SO_2 и АР2-SO_2

В.1 Назначение и область применения

Методика устанавливает приготовление аттестованных растворов пиросульфита натрия (или сульфита натрия) АР1-SO_2 и АР2-SO_2. Аттестованные растворы предназначены для установления градуировочных зависимостей и регламентируют процедуру контроля точности результатов измерения массовой концентрации диоксида серы фотометрическим методом в атмосферном воздухе.

В.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице В.2

Т а б л и ц а В.2 – Метрологические характеристики растворов пиросульфита натрия, аттестованных на содержание диоксида серы

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованных растворов	
	АР1-SO_2	АР2-SO_2
Аттестованное значение, соответствующее массовой концентрации диоксида серы, мкг/см^3	400	10
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации диоксида серы, (Р=0,95), мкг/см^3	7,00	0,18

В.3 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам

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

При приготовлении аттестованных растворов пиросульфита натрия применяются реактивы, указанные в таблице В.3.

Таблица В.3 - Реактивы

Наименование реактива	Обозначение документа	Квалификация
Натрия пиросульфит ($Na_2S_2O_5$) или натрия сульфит	ТУ 6-09-4327-78 ГОСТ 195-77	ч. ч.д.а.
Натрия гидроокись(гидроксид) стандарт-титр (0,1 Н)	2642 ТУ -001-23164744-2002	Раствор 0,1 моль/дм^3, (0,1Н) стандарт-титр (NaOH)
Натрий серноватисто-кислый (тиосульфат) стандарт-титр (0,1 Н)	ТУ 2642-001-23164744-2002	Раствор 0,1 моль/дм^3, (0,1Н) стандарт-титр ($Na_2S_2O_3$)
Натрий хлористый	ГОСТ 4233-77	х.ч.
Йод стандарт-титр (0,05 моль/дм^3)	ТУ 2642-001-23164744-2002	Раствор 0,05 моль/дм^3 (0,1Н) стандарт-титр
Калий двухромовокислый (дихромат калия)	ГОСТ 4220-75	х.ч.
Калий йодистый	ГОСТ 4232-74	х.ч.
Кислота соляная	ГОСТ 3118-77	(d = 1,19 г/см^3), х.ч.
Комплексон III (трилон Б)	ГОСТ 10652-73	ч.д.а.
Крахмал растворимый	ГОСТ 10163-76	ч.
Ртути (II) оксид (желтый)	ГОСТ 5230-74	ч.д.а.
Стандартный образец калия двухромовокислого	ГСО I разряда №2215-81 или ГСО II разряда №8035-94	Для титрования

В.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

В.4.1 Пиросульфит натрия по ТУ 6-09-4327-78, или сульфит натрия по ГОСТ 195-77

В.4.2 Тетрахлормеркурат натрия (ТХМ)

В.4.3 Вода дистиллированная

В.5 Процедура приготовления вспомогательных растворов

В.5.1 Соляная кислота, раствор 10 моль/дм^3

80 см^3 соляной кислоты (d=1,19 г/см^3) доводят до 100 см^3 дистиллированной водой в мерной колбе.

В.5.2 Соляная кислота, раствор 1 моль/дм^3

80 см^3 соляной кислоты (d=1,19 г/см^3) разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе до 1 дм^3.

В.5.3 Соляная кислота, раствор 0,1 моль/дм^3

100 см^3 по В. 5.2 разводят дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1 дм^3.

В.5.4 Соляная кислота, раствор 2:1

К 170 см^3 дистиллированной воды добавляют 340 см^3 концентрированной соляной кислоты и перемешивают.

В.5.5 Натрия гидроксид, раствор 0,1 моль/дм^3

Готовят из стандарт-титра.

В.5.6 ТХМ, раствор 0,04 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 1 дм^3 наливают 600 см^3 дистиллированной воды. В толстостенный стакан вместимостью 50 см^3 вносят 8,7 г оксида ртути, 4,68 г хлорида натрия и 0,07 г трилона Б и перемешивают стеклянной палочкой до получения однородной массы. Затем вливают 9,0 см^3 соляной кислоты концентрацией 10 моль/дм^3 и перемешивают до растворения оксида ртути. Полученный раствор медленно переливают в мерную колбу, несколько раз ополаскивают стакан водой до полного переноса раствора из него в колбу. Затем в мерную колбу постепенно вносят 95 см^3 гидроксида натрия концентрацией 0,1 моль/дм^3, постоянно перемешивая. Раствор в колбе перемешивают, измеряют значение pH. Если оно не попадает в интервал 5,4 – 6,4 добавляют раствор гидроксида натрия концентрацией 0,1 моль/дм^3 или соляной кислоты концентрацией 0,1 моль/дм^3. Доливают раствор до метки

дистиллированной водой и вновь перемешивают. Раствор оставляют на сутки, затем в случае легкого помутнения фильтруют. Срок хранения раствора – не больше 3 мес.

ВНИМАНИЕ: РАСТВОР ЯДОВИТ, ВСЕ РАБОТЫ ПО ПРИГОТОВЛЕНИЮ РАСТВОРА СЛЕДУЕТ ПРОИЗВОДИТЬ ПОД ТЯГОЙ!

В.5.7 Йод, раствор 0,05 моль/дм^3

Раствор готовят из стандарт-титра.

В.5.8 Йод, раствор 0,005 моль/дм^3

50 см^3 раствора йода 0,05 моль/дм^3 разводят дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 500 см^3. Раствор готовят перед употреблением.

В.5.9 Тиосульфат натрия, раствор 0,1 моль/дм^3

Раствор тиосульфата натрия готовят из стандарт-титра.

В.5.10 Тиосульфат натрия, раствор 0,01 моль/дм^3

50 см^3 раствора тиосульфата натрия 0,1 моль/дм^3 разводят дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 500 см^3. Раствор готовят перед употреблением.

В.5.11 Крахмал, 0,2 %-й раствор

Взвешивают 0,4 г крахмала с погрешностью 0,01 г и растирают с небольшим количеством дистиллированной воды, полученную взвесь медленно прибавляют к 200 см^3 горячей дистиллированной воды; продолжают нагревание до получения прозрачного раствора, затем охлаждают и переносят в стеклянную колбу с пробкой.

В.5.12 Раствор двухромовокислого калия с молярной концентрацией 0,1000 моль/дм^3

Раствор готовят из стандартного вещества двухромовокислого калия для титрования ГСО I разряда или ГСО II разряда растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 и доводят объём дистиллированной водой до метки. Или взвешивают 2,4515 г дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$), предварительно высушенного в течение 2 ч

часов при температуре 105 °С, количественно переносят его в мерную колбу вместимостью 500 см^3, растворяют в дистиллированной воде, доводят до метки и перемешивают. Раствор хранят в плотно закрытой тёмной склянке не более 6 мес.

В.5.13 Установление точной концентрации раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 наливают от 70 до 80 см^3 дистиллированной воды, добавляют пипеткой 10 см^3 раствора дихромата калия с концентрацией 0,1000 моль/дм^3, всыпают 1 г сухого калия йодистого и добавляют 10 см^3 раствора соляной кислоты (2:1) (перечисление В.5.4). Колбу закрывают пробкой и ставят в тёмное место. Через 5 мин титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия до бледно-жёлтой окраски. Затем добавляют 1 см^3 раствора крахмала и продолжают титрованием по каплям до светло-зеленой окраски. Определение повторяют и при отсутствии расхождения в объемах титранта более 0,05 см^3 за результат определения принимают среднее арифметическое. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более, чем на 0,05 см^3. Молярную концентрацию раствора тиосульфата натрия $C_Т$, моль/дм^3, находят по формуле

$$C_Т = \frac{C_Д \cdot V_Д}{V_Т}, \qquad (В.1)$$

где $C_Д$ – молярная концентрация дихромата калия, моль/дм^3;

$V_Д$ – объём раствора дихромата калия, см^3;

$V_Т$ – объём раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, см^3.

В.6 Расчёт погрешности приготовления вспомогательных растворов

В.6.1 Расчет погрешности $\Delta_Д$, моль/дм^3, приготовления раствора дихромата калия с молярной концентрацией 0,1000 моль/дм^3, проводят по формуле

$$\Delta_Д = C_Д \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2}, \qquad (В.2)$$

где $C_Д$ – приписанное раствору значение молярной концентрации дихромата калия, моль/дм^3;

Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ, %;

μ – массовая доля основного вещества ($K_2Cr_2O_7$), приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δ_{V1} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3;

V_1 – вместимость мерной колбы, см^3;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески дихромата калия, г.

Погрешность приготовления раствора дихромата калия с молярной концентрацией 0,1000 моль/дм^3 равна

$$\Delta_Д = 0{,}1\sqrt{\left(\frac{0{,}1}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}40}{500}\right)^2 + \left(\frac{0{,}0002}{2{,}4515}\right)^2} = 0{,}00013 \text{ моль/дм}^3$$

В.6.2 Расчет погрешности $\Delta_Т$, моль/дм^3, приготовления раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3, проводят по формуле

$$\Delta_Т = C_Т \sqrt{\left(\frac{\Delta_Д}{C_Д}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_2}}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_3}}{V_3}\right)^2}, \qquad (В.3)$$

где $C_т$ – приписанное раствору значение молярной концентрации тиосульфата натрия, моль/дм^3;

$\Delta_д$ – предел возможных значений погрешности приготовления раствора дихромата калия с молярной концентрацией 0,1000 моль/дм^3;

$C_д$ – приписанное раствору значение молярной концентрации дихромата калия, моль/дм^3;

Δ_{V_2} – предельное значение возможного отклонения вместимости пипетки от номинального значения, см^3;

V_2 – объём раствора дихромата калия, отобранный пипеткой, см^3;

Δ_{V_3} – предельное значение возможного отклонения вместимости бюретки от номинального значения, см^3;

V_3 – объём раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, см^3.

Погрешность приготовления раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 равна

$$\Delta_т = 0{,}1\sqrt{\left(\frac{0{,}00013}{0{,}1}\right)^2+\left(\frac{0{,}04}{10}\right)^2+\left(\frac{0{,}1}{25}\right)^2} = 0{,}00058 \text{ моль/дм}^3$$

В.7 Процедура приготовления аттестованных растворов АР1-SO_2 и АР2-SO_2

В.7.1 Приготовление аттестованного раствора пиросульфита натрия АР1-SO_2

В.7.1.1 0,300 г пиросульфита натрия ($Na_2S_2O_5$) или 0,400 г сульфита натрия растворяют в 500 см^3 свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воде. Этот раствор соответствует раствору с массовой концентрацией диоксида серы от 320 до 400 мкг/см^3. Точную концентрацию диоксида серы устанавливают йодометрическим титрованием. Сначала

проводят холостое определение. Для этого в три конические колбы вместимостью (200-250) $см^3$ вносят из бюретки по 20,0 $см^3$ раствора йода концентрацией 0,005 моль/$дм^3$, по 10 $см^3$ воды и титруют раствором тиосульфата натрия концентрацией 0,01 моль/$дм^3$ до получения слабо-желтой окраски, затем добавляют 2 $см^3$ раствора крахмала и дотитровывают синий раствор до полного обесцвечивания. Вычисляют среднее значение результата холостого определения.

В.7.1.2 После этого в три конические колбы вместимостью (200-250) $см^3$ вносят из бюретки по 20,0 $см^3$ раствора йода концентрацией 0,005 моль/$дм^3$ и по 10,0 $см^3$ исходного раствора для установления градуировочной характеристики. Закрывают колбы и через 5 мин титруют, как при холостом определении. Массовую концентрацию (мкг/$см^3$) диоксида серы в исходном растворе для градуировки рассчитывают по формуле $\rho = 32 (A - B)$, где А и В – объемы ($см^3$) раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,01 моль/$дм^3$, пошедшие на титрование соответственно холостой пробы и исходного раствора для градуировки, 32 – коэффициент пересчета. Затем рассчитывают объем раствора, в котором содержится 1,00 мг диоксида серы.

В.7.2 Приготовление аттестованного раствора АР2-SO_2

Аттестованный раствор АР2-SO_2 пиросульфита натрия с массовой концентрацией диоксида серы 10 мкг/$см^3$ готовят в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$ сразу же после установления концентрации аттестованного раствора АР1-SO_2, поскольку он неустойчив. Для этого рассчитанный объем раствора АР1-SO_2, в котором содержится 1 мг диоксида серы, помещают в мерную колбу и доводят до метки раствором ТХМ концентрацией 0,04 моль/$дм^3$. Раствор устойчив в течение 30 сут при условии хранения в холодильнике. Если холодильник отсутствует, раствор готовят перед употреблением.

В.7.3 Расчёт метрологических характеристик аттестованных растворов

В.7.3.1 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-SO_2 Δ_1, мкг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1\sqrt{\left(\frac{\Delta\mu}{\mu}\right)^2+\left(\frac{\Delta_T}{C_T}\right)^2+\left(\frac{\Delta_{V_4}}{V_4}\right)^2+\left(\frac{\Delta_{V_5}}{V_5}\right)^2}, \qquad (В.4)$$

где C_1 – приписанное раствору значение массовой концентрации диоксида серы, мкг/см^3;

$\Delta\mu$ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ, %;

μ – массовая доля активного вещества ($Na_2S_2O_5$) в реактиве, приписанная реактиву по результатам титрования, %;

Δ_T - погрешность приготовления раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3;

C_T – приписанное раствору значение молярной концентрации;

Δ_{V_4} – предельное значение возможного отклонения вместимости бюретки от номинального значения, см^3;

V_4 – объём раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, см^3;

Δ_{V_5} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3;

V_5 – вместимость мерной колбы, см^3.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора равен

$$\Delta_1 = 400\sqrt{\left(\frac{1,3}{100}\right)^2+\left(\frac{0,0011}{0,1}\right)^2+\left(\frac{0,1}{25}\right)^2+\left(\frac{0,4}{500}\right)^2} = 7,00 \text{ мкг/см}^3$$

В.7.3.2 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-SO_2 Δ_2, мкг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2\sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_6}}{V_6}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_7}}{V_7}\right)^2}, \qquad (В.5)$$

где C_2 – приписанное раствору АР2-SO_2 значение массовой концентрации диоксида серы, мкг/см^3;

Δ_1 - погрешность приготовления аттестованного раствора АР1-SO_2, мкг/см^3;

C_1 – приписанное раствору АР1-SO_2 значение массовой концентрации диоксида серы, мкг/см^3;

Δ_{V_6} – предельное значение возможного отклонения вместимости пипетки от номинального значения, см^3;

V_6 – объём раствора АР1-SO_2, отбираемый пипеткой, см^3;

Δ_{V_7} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3;

V_7 – вместимость мерной колбы, см^3.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора равен

$$\Delta_2 = 10\sqrt{\left(\frac{7{,}00}{400}\right)^2 + \left(\frac{0{,}01}{3{,}13}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2} = 0{,}18 \text{ мкг/см}^3$$

В.8 Требования безопасности, охраны окружающей среды

Требования безопасности приведены в разделе 7.

В.9 Требования к квалификации операторов

Требования к квалификации операторов приведены в разделе 8.

В.10 Требование к упаковке и маркировке

Аттестованный раствор АР2-SO_2 помещают в колбу с пришлифованной пробкой. На колбу наносят маркировку с указанием условного обозначения аттестованного раствора, массовой концентрацией диоксида серы, погрешности и даты приготовления.

В.11 Условия хранения

Аттестованный раствор хранят в холодильнике не более 30 дней.

Приложение Г
(обязательное)

Проверка этиленгликоля на перекисные соединения

Используемый для работы с сорбционными трубками этиленгликоль не должен содержать перекисных соединений. Проверка производиться путем добавления к 1 $см^3$ этиленгликоля 5 $см^3$ 1 %-го свежеприготовленного раствора калия йодистого и нескольких капель крахмала. При появлении даже слабой окраски реактив не следует использовать. Для очистки этиленгликоля его пропускают через слой оксида алюминия (гамма-форма, ч., по ТУ 6-09-3428-78). Сорбент помещают в бюретку с пористой стеклянной пластиной, снабженную стеклянным краном или зажимом. На пористую пластину помещают небольшой ватный тампон для удерживания частиц оксида алюминия. Вначале смешивают 20 $см^3$ оксида алюминия со 100 $см^3$ воды в стакане, взмучивают полученную смесь, вливают в бюретку и дают осесть. Сливают воду так, чтобы она только покрывала слой сорбента (Внимание: нужно следить, чтобы вода не опустилась ниже слоя сорбента). Наливают в бюретку этиленгликоль и пропускают его через слой сорбента. Первую порцию 10 $см^3$ отбрасывают, а остальной реактив используют для приготовления раствора. После пропускания каждых 100 $см^3$ этиленгликоля контролируют полноту его очистки. При появлении следов перекиси в очищенном этиленгликоле сорбент следует заменить. После тщательной отмывки водой от поглощенной перекиси и сушки сорбент можно использовать повторно.

Приложение Д
(обязательное)

Очистка парарозанилина гидрохлорида

Д.1 Приготовление растворов

Д.1.1 Соляная кислота, раствор концентрацией 1 моль/дм^3

80,0 см^3 концентрированной соляной кислоты (d=1,19 г/см^3) вносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Срок годности раствора - 3 мес.

Д.1.2 Калий йодистый, 20 %-й (масса/объем) раствор

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 20,0 г калия йодистого, взвешенного с погрешностью 0,02 г, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до метки.

Д.1.3 Соляная кислота, насыщенная бутанолом

В делительную воронку вместимостью 1 дм^3 помещают 250 см^3 раствора соляной кислоты концентрацией 1 моль/дм^3 и 250 см^3 бутанола. Раствор встряхивают (10-15) мин, оставляют на 2 ч и разделившиеся фазы сливают в две конические колбы. Верхняя фаза - раствор бутанола, насыщенного соляной кислотой. Нижняя фаза - раствор соляной кислоты, насыщенной бутанолом.

Примечание - Перед приготовлением проверяют бутанол на присутствие окислителей. Для этого к 20 см^3 бутанола приливают 5 см^3 20 %-го раствора калия йодистого и встряхивают несколько раз. Если появляется желтая окраска, реактив использовать нельзя.

Д.2 Проведение очистки

Д.2.1 Для очистки используют экстракцию примесей с помощью раствора бутанола, насыщенного соляной кислотой, из раствора

парарозанилина в соляной кислоте, насыщенной бутанолом. В 100 см^3 раствора соляной кислоты концентрацией 1 моль/дм^3, насыщенного бутанолом, растворяют 0,2 г парарозанилина. Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 250 см^3 и добавляют 100 см^3 бутанола, насыщенного соляной кислотой, встряхивают 5 мин и через 15 мин разделяют фазы. При встряхивании содержимого воронки загрязняющие примеси переходят в бутанол, окрашивая его в фиолетовый цвет. Эту фазу отбрасывают. Экстракцию повторяют еще три раза, используя по 50 см^3 чистого, насыщенного кислотой бутанола. Затем водный раствор парарозанилина фильтруют через бумажный фильтр в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем до метки раствором соляной кислоты концентрацией 1 моль/дм^3. Этот исходный раствор должен быть окрашен в красновато-желтый цвет. Готовят нулевую пробу, и, если ее оптическая плотность в кювете с L = 2 см не превышает 0,1, то очищенный парарозанилин можно использовать в работе.

Д.2.2 Если после четырехкратной экстракции значение оптической плотности нулевого раствора превышает указанное, данная партия красителя непригодна к работе.

Приложение Е
(обязательное)

Нормативы для проведения внутреннего контроля

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

Таблица Е.1

Наименование операции	Номер пункта настоящей методики	Способ расчета	Норматив
Проверка приемлемости результатов измерений оптической плотности раствора, проанализированого на содержание диоксида серы: а) при градуировке (n = 5); в) при контроле стабильности градуировочной характеристики (n = 3).	10.2 14.2	По размаху результатов n измерений раствора, проанализированного на содержание диоксида серы, отнесённому к среднему арифметическому по формуле (1)	(для P = 0,95) r'_5 = 8 % r'_3 = 7 %
Проверка приемлемости градуировочной характеристики	10.3	Производится по формуле (3)	δ' = 19 %
Контроль стабильности градуировочной характеристики	14.2	Производится по формуле (3)	δ' = 19 %
Оперативный контроль повторяемости результатов измерений оптической плотности раствора	14.3	Разность результатов двух измерений, отнесённая к среднему арифметическому по формуле (1)	(для P = 0,95) r'_2= 6 %

Продолжение таблицы Е.1

Наименование операции	Номер пункта настоящей методики	Способ расчета	Норматив
Контроль точности измерений объема пробы воздуха	10.5	По разности результатов измерений объема пробы счетчиком и ротаметром	5 %
Контроль точности измерений по анализу контрольных растворов	14.4	Производится по формуле (3)	δ' = 19 %
Контроль точности результатов измерений массовой концентрации диоксида серы в газовой смеси	14.5.3	По модулю относительного отклонения результатов измерения от приписанного значения массовой концентрации диоксида серы в газовой смеси по формуле (9)	(для Р = 0,95) δ = 22 %
Оперативный контроль повторяемости результатов измерений массовой концентрации диоксида серы в газовой смеси	14.5.2	По разности результатов измерения двух проб, последовательно отобранных из поверочной газовой смеси по формуле (8)	(для Р = 0,95) r = 19 %

Приложение Ж
(рекомендуемое)

Контрольные карты Шухарта

Ж.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 с учетом рекомендаций РМГ 76.

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

$$CL = d_2 \cdot \sigma_r', \qquad (Ж.1)$$

где d_2 - коэффициент для средней линии. Для n = 2 он равен 1,128;

σ_r' – показатель повторяемости для стадии анализа отобранных проб, %. Для настоящей методики σ_r' = 2 в соответствии с таблицей 8 .

Расчет предела предупреждения UCL и предела действия LCL выполняется по формулам

$$UCL = D_1 \cdot \sigma_r', \qquad (Ж.2)$$

$$LCL = D_2 \cdot \sigma_r', \qquad (Ж.3)$$

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 контрольную карту, выражают в относительных величинах в процентах.

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

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

где r' – значение предела повторяемости;

X_1 и X_2 – количество иона диоксида серы, найденное в пробе, мкг.

Ж.2 Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от двадцати до тридцати. При превышении предела действия или частом превышении предела предупреждения выясняются причины этих отклонений, в том числе стабильность работы прибора, чистоту кювет и посуды, проверяют работу оператора, качество реактивов и дистиллированной воды.

Ж.3 В течение определенного промежутка времени при проведении внутрилабораторного контроля точности определения диоксида серы оперативный контроль прецизионности в условиях повторяемости был выполнен тридцать раз, при этом использовался один и тот же контрольный раствор, например, раствор № 3 с содержанием 1 мкг в 5 см^3 пробы. Результаты контроля приведены в таблице Ж.1.

Таблица Ж.1

X_1, мкг/5 см^3	X_2, мкг/5 см^3	$\lvert X_1 - X_2 \rvert$, мкг/5 см^3	$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$, мкг/5 см^3	$r' = 100 \cdot \frac{\lvert X_1 - X_2 \rvert}{\overline{X}}$, %
1,04	1,10	0,06	1,07	5,6
1,10	1,13	0,03	1,11	3,0
1,18	1,18	0,00	1,18	0,0
1,13	1,18	0,05	1,10	4,5
1,05	1,03	0,02	1,04	1,9
1,06	1,04	0,02	1,05	1,9
1,06	1,08	0,02	1,07	1,9
1,06	1,08	0,02	1,07	1,9
1,13	1,10	0,03	1,12	3,0
1,08	1,08	0,00	1,08	0,0
1,06	1,08	0,02	1,07	1,9
1,13	1,10	0,03	1,12	3,0
1,08	1,08	0,00	1,08	0,0
1,08	1,04	0,04	1,06	3,1
1,10	1,08	0,02	1,09	1,8
1,04	1,08	0,04	1,06	3,1

Продолжение таблицы Ж.1

X_1, мкг/5 см^3	X_2, мкг/5 см^3	$\lvert X_1 - X_2 \rvert$, мкг/5 см^3	$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$, мкг/5 см^3	$r' = 100 \cdot \frac{\lvert X_1 - X_2 \rvert}{\bar{X}}$, %
1,00	1,00	0,00	1,00	0,0
1,00	1,00	0,00	1,00	0,0
0,98	0,98	0,00	0,98	0,0
0,98	0,97	0,01	0,98	1,7
0,99	1,05	0,06	1,02	4,1
1,07	1,08	0,01	1,07	0,9
1,07	1,07	0,00	1,07	0,0
1,13	1,12	0,01	1,13	0,7
1,09	1,08	0,01	1,09	0,9
1,03	1,08	0,05	1,15	4,7
1,13	1,18	0,05	1,15	4,3
1,06	1,03	0,03	1,04	3,2
1,03	1,03	0,00	1,03	0,0
1,04	1,00	0,04	1,02	4,1

Ж.5 Находим: средняя линия 1,128·2 = 2,256 %, предел предупреждения 2,834·2 = 5,668 %, предел действия 3,686·2 = 7,372 %. Построенная карта Шухарта приведена на рисунке Ж.1.

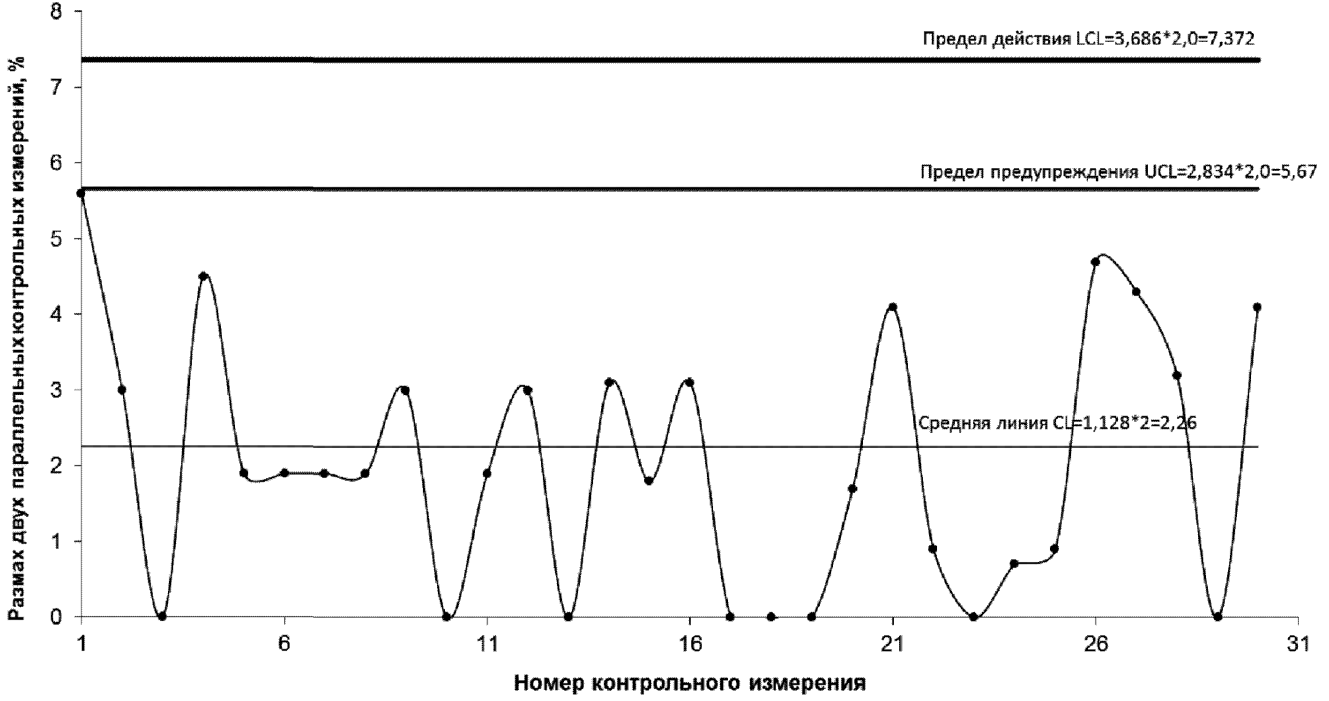


Рисунок Ж.1 - Построение карты Шухарта для контроля прецизионности в условиях сходимости

Библиография

[1] Dasgupta P.K., Decesare K., Ullreu J.C. Determination of Atmospheric Sulfur Dioxide Without Tetrachloromercurate (II) and the Mechanism of the Schiff Reaction, Anal Chem. 1980, 52, 1912-1922

[2] Dasgupta P.K. Determination of Atmospheric Sulfur Dioxide Without Tetrachloromercurate (II): Futher Refinements of a Pararosaniline Method and Field Application J. Air Pollut Contr. Assoc. 1981, г. 31 № 7

[3] Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Росгидромета. - М.: Гидрометеоиздат, 1983. - с. 161-189.

Ключевые слова: анализ атмосферного воздуха, диоксид серы, мониторинг загрязнения атмосферы, фотометрический метод, тетрахлормеркурат, парарозанилин.

Лист регистрации изменений

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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ
РД 52.04.822–2015

Массовая концентрация диоксида серы
в пробах атмосферного воздуха.
Методика измерений фотометрическим методом
с использованием тетрахлормеркурата и парарозанилина.

Подписано в печать 12.04.2016. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Тираж 300 экз. Заказ № 1822.
Отпечатано в типографии «Моби Дик»
191119, Санкт-Петербург, Менделеевская ул., д. 9.

gost.e-ecolog.ru