МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.04.831–2015

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО АЭРОЗОЛЯ В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

Методика измерений фотометрическим методом

Санкт-Петербург

2018

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

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

2 РАЗРАБОТЧИКИ А.В.Степаков (руководитель разработки), А.А.Успенский (ответственный исполнитель).

3 СОГЛАСОВАН:

с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 21.12.2015;

с Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 24.12.2015

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 25.12.2015

ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 11.02.2016 № 65

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «НПО «Тайфун»

Свидетельство об аттестации методики измерений № 18.17.831/01.00305–2011/2015 от 09.11.2015

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» от 29.01.2016 за номером РД 52.04.831–2015

7 ВЗАМЕН РД 52.04.186–89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы». Часть I «Загрязнение атмосферы в городах и других населенных пунктах». Приложение 5.3 «Методики анализа атмосферного воздуха, рекомендованные к применению при ограниченном числе сопутствующих примесей», подраздел 5.3.8 «Определение сажи»

8 СРОК ПЕРВОЙ ПОВЕРКИ 2022 год

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 5 лет

9 ПЕРЕИЗДАНИЕ май 2018 год

Содержание

1 Область применения..... 1
2 Нормативные ссылки..... 1
3 Термины, определения и сокращения..... 2
4 Требования к показателям точности измерений..... 3
5 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам и реактивам..... 4
6 Метод измерений..... 5
7 Требования безопасности и охраны окружающей среды..... 5
8 Требования к квалификации операторов..... 6
9 Требования к условиям измерений..... 6
10 Подготовка к выполнению измерений..... 7
10.1 Приготовление суспензий..... 7
10.2 Установление градуировочной характеристики..... 7
10.3 Построение градуировочного графика..... 9
10.4 Подготовка устройства отбора проб воздуха..... 10
10.5 Отбор и хранение проб воздуха..... 10
10.6 Растворение фильтра с отобранным аэрозолем..... 11
10.7 Измерение оптической плотности суспензий..... 11
11 Обработка результатов измерений..... 12
12 Оформление результатов измерений..... 13
13 Контроль точности результатов измерений..... 13
13.1 Требования к контролю качества..... 13
13.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики..... 14
13.3 Оперативный контроль повторяемости результатов измерений..... 15
13.4 Оперативный контроль точности результатов измерений..... 15
Приложение А Нормативы для проведения внутреннего контроля..... 17
Приложение Б Вычисление концентрации углеродсодержащего аэрозоля по эмпирическому коэффициенту..... 19
Библиография..... 20

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО АЭРОЗОЛЯ В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

Методика измерений фотометрическим методом

Дата введения – 2016–03–01

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации углеродсодержащего аэрозоля (сажи) в атмосферном воздухе в диапазоне от 0,03 до 1,8 мг/м^3 при объеме пробы 600 дм^3. Метод основан на улавливании частиц сажи на фильтр и дальнейшем фотометрическом определении их массовой концентрации в суспензии.

Руководящий документ предназначен для применения в лабораториях, выполняющих измерения в области мониторинга загрязнения атмосферного воздуха.

2 Нормативные ссылки

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

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 безопасности

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

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

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

ГОСТ Р ИСО 9169–2006 Национальный стандарт Российской Федерации. Качество воздуха. Определение характеристик методик выполнения измерений

ГОСТ Р 563-2009 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Методики (методы) измерений

ГОСТ Р ИСО 5725 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений (части 1, 2, 6)

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

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

РМГ 76–2014 Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

ПР 50.2.102–2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Положение о единицах величин, допускаемых к применению в Российской Федерации

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**: среднее арифметическое значение разовых концентраций, полученных через равные промежутки времени, включая обязательные сроки 1; 7; 13; 19 ч., а также значение концентрации, полученное по данным непрерывной регистрации в течение суток.

3.1.3 **углеродсодержащий аэрозоль (сажа)**: Частицы, содержащие элементарный углерод с примесями других элементов, и

способные адсорбировать, вследствие своей микропористой структуры, другие вещества в т.ч. полиароматические углеводороды, газы.

3.2 В настоящем руководящем документе введены и применены следующие сокращения:

ДМСО – диметилсульфоксид;

е.о.п. – единица оптической плотности;

МИ – методическая инструкция;

ПДК – предельно допустимая концентрация;

ПДКм.р. – максимальная разовая предельно допустимая концентрация;

ПДКс.с. – среднесуточная предельно допустимая концентрация;

ПХВ – перхлорвинил;

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.

Настоящая методика измерений используется для получения информации о разовых концентрациях углеродсодержащего аэрозоля.

4.2 В соответствии с ГН 2.1.6.3492–17 ПДКм.р. и ПДКс.с. углеродсодержащего аэрозоля (сажи) в атмосферном воздухе 0,15 и 0,05 мг/м^3 соответственно.

4.3 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, пределов повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r, мг/м^3	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r, мг/м^3	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, мг/м^3	Предел воспроизводимости для двух результатов параллельных определений R, мг/м^3	Показатель точности (границы, в которых погрешность результатов измерений, полученных по методике, находится с принятой вероятностью P=0,95) $\pm\Delta$, мг/м^3
От 0,03 до 1,8 включ.	**0,09 C_c**	**0,25 C_c**	**0,13 C_c**	**0,36 C_c**	**0,25 C_c**

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

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

- спектрофометр типа Unico 1200 по ТУ 3–3.2164–89, предел погрешности по коэффициенту пропускания ±1 % при длине волны 400 нм;
- устройство отбора проб воздуха УОПВ 4–220В–40 по ТУ 4213–004.733327–21–2005, с пределом основной относительной погрешности объема отобранной пробы ±5 %;
- счетчик газа диафрагменный типа ВК–G 1,6 зарегистрированный в государственном реестре № 14080–01а, с пределом допускаемой погрешности ±3 %;
- ультразвуковая ванна, с частотой ультразвука 28–40 (или более) кГц по ГОСТ 12.1.001–89 ССБТ и ГОСТ 12.2.051–80, объём ванны – не менее 1.2–1.3 литра;
- секундомер механический СОПпр–2а–3–000 по ТУ 25–1894.003–90;
- пипетка 1–1–2–1 по ГОСТ 29227–91 – 1 шт.;
- пипетка 1–1–2–5 по ГОСТ 29227–91 – 2 шт.;
- пипетка 1–1–2–10 по ГОСТ 29227–91 – 1 шт.;
- пробирка П1–16–150 ХС по ГОСТ 25336–82 – 5 шт.;
- фильтры типа АФА–ХП–10 или АФА–ВП–10 по ТУ 95 1892–89;

- диметилсульфоксид х.ч. по ТУ 6–09–3818–89;
- толуол ч.д.а. по ГОСТ 5789–78;
- пара-ксилол ч. по ТУ 6–09–4609–78;
- орто-ксилол ч.д.а. по ТУ 6–09–915–76;
- мета-ксилол ч. по ТУ 6–09–4556–77;
- технический углерод марки П–514 по ГОСТ 7885–86;
- вода дистиллированная.

Примечания

1 Допускается использование других средств измерений и вспомогательных устройств с аналогичными или лучшими метрологическими и техническими характеристиками.

2 Рекомендуется использование ультразвуковых ванн с возможностью непрерывной работы более 60 мин (имеются модели оснащенные таймером 1-99 мин с возможностью непрерывной работы). Встроенный термостат не обязателен (при обработке пробы ультразвуком режим «нагрев» не используется).

3 В случае недостаточной растворимости фильтров в ДМСО рекомендуется использовать смеси растворителей, например ДМСО-толуол, или ДМСО-ксилол (в объемном соотношении 3:1, соответственно). При наличии фильтров с худшей растворимостью рекомендуется использовать смеси растворителей ДМСО-толуол или ДМСО-ксилол в объемном соотношении 2:1 или 1:1, соответственно (в случае ксилола может быть использован любой из трех его изомеров – мета-, орто- или пара-ксилол). Последующее построение калибровочного графика, а также анализ проб атмосферного воздуха следует проводить только с использованием выбранного растворителя

4 Образец технического углерода был проанализирован в ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», при этом было определено содержание углерода (99,6%).

6 Метод измерений

Измерения массовой концентрации углеродсодержащего аэрозоля (сажи) выполняют методом, который основан на улавливании частиц углеродсодержащего аэрозоля (сажи) из воздуха на перхлорвиниловый фильтр АФА–ХП–10 (или АФА–ВП–10), последующем растворении фильтра в ДМСО и определении содержания сажи в пробе фотометрическим методом [1].

7 Требования безопасности и охраны окружающей среды

7.1 При выполнении измерений массовой концентрации углеродсодержащего аэрозоля (сажи) в пробе атмосферного воздуха

необходимо соблюдать правила по технике безопасности на сети наблюдений Росгидромета [2], а также следующие требования:

- техники безопасности 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 быть обеспечено средствами пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

7.3 Массовая концентрация вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должна превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005 или иным нормативным документам Роспотребнадзора, содержащих гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

7.4 Организацию обучения работников безопасности труда следует осуществлять по ГОСТ 12.0.004.

8 Требования к квалификации операторов

8.1 Проведение отбора проб и определение массовой концентрации углеродсодержащего аэрозоля (сажи) может производить оператор (инженер или лаборант), освоивший методику измерений и имеющий опыт работ по отбору или анализу проб атмосферного воздуха.

8.2 Оператор (инженер или лаборант), проводящий анализ отобранных проб, должен обладать опытом при работе со спектрофотометром.

9 Требования к условиям измерений

9.1 При выполнении измерений в химической лаборатории соблюдают следующие условия:

- температура воздуха, °С …….....от 15 до 30;

- атмосферное давление, мм рт.ст.....от 630 до 800;

- относительная влажность воздуха при 25 °С, %, не более……. 80;

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

- температура воздуха, °С ……..…….....от 5 до 40;

- атмосферное давление, мм рт.ст.....от 630 до 800;
- относительная влажность воздуха, %.....не более 90.

9.3 Электропитание при выполнении измерений в лаборатории и проведении отбора проб должно быть с напряжением 220 В при частоте переменного тока в сети 50 Гц.

Примечание – Отбор проб в полевых условиях возможен при температуре воздуха от -40 °С до 40 °С.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление суспензий

10.1.1 Для приготовления рабочей суспензии в плоскодонную колбу на 100 $см^3$ вносят 2,4 мг технического углерода П–514, добавляют 60 $см^3$ чистого ДМСО и 12 фильтров АФА–ХП–10 (или АФА–ВП–10), после растворения материала фильтров суспензию подвергают ультразвуковому диспергированию в течение 60 мин. Данным способом получают стабильную рабочую суспензию с концентрацией технического углерода 40 $мкг/см^3$.

10.1.2 Раствор для разбавления готовят растворением 12 фильтров АФА–ХП–10 (или АФА–ВП–10) в 60 $см^3$ ДМСО (при недостаточной растворимости фильтров в ДМСО используют систему растворителей в соответствии с примечанием 3, раздел 5).

10.2 Установление градуировочной характеристики

10.2.1 Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности суспензии от массы технического углерода в пробе, устанавливают по суспензиям для градуировки, приготовленным в 5 сериях. Каждую серию, состоящую из 10 суспензий для градуировки, готовят из рабочей суспензии с массовой концентрацией 40 $мкг/см^3$ согласно 10.1.1. Суспензии для градуировки готовят в пробирках с притертой пробкой вместимостью 10 $см^3$ так, чтобы каждые 5 $см^3$ стандартов содержали соответственно по 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200 мкг технического углерода (Таблица 2). Для этого в каждую пробирку вносят рабочую суспензию для градуировки в соответствии с таблицей 2, доводят раствором для разбавления согласно 10.1.2 до объема 5,0 $см^3$ и интенсивно встряхивают. Измерение оптической плотности полученных суспензий и холостой пробы осуществляется

относительно дистиллированной воды на фотоэлектроколориметре при длине волны 400 нм в кювете с расстоянием между гранями 10 мм. В качестве холостой пробы используют 5 $см^3$ раствора для разбавления.

Т а б л и ц а 2 – Суспензии для установления градуировочной характеристики при определении концентрации сажи

Номер суспензии для градуировки	Объем рабочей суспензии, $см^3$ (ρ = 40 мкг/$см^3$)	Объем раствора для разбавления, $см^3$	Масса тех. углерода в 5 $см^3$ суспензии, мкг
1	0,5	4,5	20
2	1,0	4,0	40
3	1,5	3,5	60
4	2,0	3,0	80
5	2,5	2,5	100
6	3,0	2,0	120
7	3,5	1,5	140
8	4,0	1,0	160
9	4,5	0,5	180
10	5,0	–	200

10.2.2 Оптическую плотность, соответствующую точке шкалы, находят по разности оптической плотности градуировочной суспензии и нулевого раствора ($D_{гс}$-D_0). Градуировочную характеристику устанавливают по десяти точкам, на основании средних арифметических значений результатов измерений из пяти серий суспензий для градуировки каждой концентрации.

Пример записи данных измерения оптической плотности для градуировки приводится в таблице 3.

Т а б л и ц а 3 – Результаты измерений оптической плотности суспензий для градуировки

Номер супензии для градуировки (i)	Масса тех. углерода в 5 $см^3$ суспензии, мкг	Оптическая плотность суспензий для градуировки					
		единичное измерение (i=1,…,5)					среднее значение $\overline{D}_i$
		1	2	3	4	5	
0	0	$D_{0,1}$	…	…	…	$D_{0,5}$	$\overline{D}_0$
1	20	$D_{1,1}$	…	…	…	$D_{1,5}$	$\overline{D}_1$
2	40	$D_{2,1}$	…	…	…	$D_{2,5}$	…
3	60	$D_{3,1}$	…	…	…	$D_{3,5}$	…

4	80	$D_{4,1}$	…	…	…	$D_{4,5}$	…
5	100	$D_{5,1}$	…	…	…	$D_{5,5}$	…
6	120	$D_{6,1}$	…	…	…	$D_{6,5}$	…
7	140	$D_{7,1}$	…	…	…	$D_{7,5}$	…
8	160	$D_{8,1}$	…	…	…	$D_{8,5}$	…
9	180	$D_{9,1}$	…	…	…	$D_{9,5}$	$\overline{D}_{10}$
10	200	$D_{10,1}$				$D_{10,5}$	

10.2.3 Результаты измерений оптической плотности каждой из суспензий признают приемлемыми, если они удовлетворяют условию

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

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

$\overline{D}_i$ – среднее значение оптической плотности i-ой суспензии;

i – номер суспензии для градуировки;

r_n* – предел повторяемости результатов измерений оптической плоности раствора (соответствует вероятности P = 0,95), %. Для числа измерений n = 5 предел повторяемости r^*_5 = 16 %.

10.3 Построение градуировочного графика

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

$$Y = \overline{D} - D_0, \quad (2)$$

где $\overline{D}$ – среднее значение оптической плотности i-ой супензии для градуировки;

D_0 – среднее значение оптической плотности нулевого раствора.

При построении градуировочной характеристики в виде графика по оси абсцисс X откладывают массу m, мкг технического углерода в 5 $см^3$ суспензии, а по оси ординат Y – единицы оптической плотности.

10.3.2 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 эквивалентной массы технического углерода в 5 см^3 i-ой суспензии для градуировки, найденное по градуировочной характеристике для соответствующего аналитического сигнала Y_i , мкг;

m_i – значение эквивалентной массы технического углерода в 5 см^3 i-ой суспензии, приписанное этой пробе (см. таблицу 2), мкг;

K – норматив контроля точности результатов измерений массовой концентрации углеродсодержащего аэрозоля (для P = 0,95), равный 18%.

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

10.4 Подготовка устройства отбора проб воздуха

10.4.1 Подготовка устройства отбора проб воздуха заключается в проверке показаний ротаметра по газовому счетчику.

10.4.2 При помощи газового счетчика определяют действительное значение величины расхода воздуха при установлении по ротаметру расхода 20 дм^3/мин. Для этого к входу ротаметра с расходом до 20 дм^3/мин присоединяют фильтродержатель. К входу этой системы присоединяют газовый счетчик, включают устройство для отбора проб воздуха, устанавливают по ротаметру расход 20 дм^3/ мин и пропускают воздух в течение 30 мин. Расхождение между объёмом воздуха, рассчитанным по продолжительности отбора и показаниям ротаметра, и объёмом, измеренным счётчиком, не должно превышать 8 %. Рекомендуемая частота проведения проверки при постоянной работе – один раз в месяц.

10.5 Отбор и хранение проб воздуха

Для определения разовой концентрации углеродсодержащего аэрозоля (сажи) исследуемый воздух аспирируют через фильтр, закрепленный в открытом (или закрытом) фильтродержателе с

расходом 20 дм^3/мин в течение 30 мин. Отбор проб проводится с наветренной стороны на высоте 1,5 м от поверхности земли. После отбора пробы фильтр извлекают из фильтродержателя, складывают запыленной стороной внутрь, помещают в полиэтиленовый пакет и доставляют в лабораторию для анализа. Фильтры с отобранными пробами высушивают в эксикаторе над безводным хлоридом кальция в течение 2 ч.

Примечания

1. При низких разовых концентрациях углеродсодержащего аэрозоля (сажи) в атмосферном воздухе допускается определение среднесуточных концентраций путем отбора не менее четырех разовых проб на один фильтр в течение суток.

2. В закрытом полиэтиленовом пакете срок хранения фильтров с отобранной пробой углеродсодержащего аэрозоля неограничен.

10.6 Растворение фильтра с отобранным аэрозолем

10.6.1 Высушенный фильтр с отобранной пробой аккуратно располагают по стенке пробирки с помощью пинцета, в пробирку добавляют 5 см^3 ДМСО (растворитель следует приливать непосредственно на материал фильтра), при этом материал фильтра постепенно растворяется, и аэрозольные частицы переходят во взвешенное состояние (при недостаточной растворимости фильтров в ДМСО см. раздел 5, примечание 3).

10.6.2 Для обработки пробы ультразвуком пробирку с суспензией закрепляют на штативе и помещают в ультразвуковую ванну, заполненную дистиллированной водой. Затем обрабатывают ультразвуком в течение 60 мин.

10.7 Измерение оптической плотности суспензий

Обработанную ультразвуком суспензию переносят в кювету и проводят измерения оптической плотности. Параллельно измеряют оптическую плотность холостой пробы. В качестве холостой пробы используется раствор для разбавления (см. 10.1.2) Измерение оптической плотности суспензии и холостой пробы проводят в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 10 мм при длине волны 400 нм относительно дистиллированной воды. При больших значениях концентрации углеродсодержащего аэрозоля (сажи) допускается разбавление суспензии раствором для разбавления до появления

числовых значений на консоли спектрофотометра (последующие расчеты концентраций осуществляются с учетом разбавления).

Примечание – Для проведения анализов необходимо иметь отдельный набор посуды и кювет. После каждого проведения анализов все пробы сливают в отдельную емкость для органического слива. Пробирки и кюветы ополаскивают 2-3 раза ацетоном, переворачивают и сушат при комнатной температуре в вытяжном шкафу на фильтровальной бумаге (также для ополаскивания посуды можно использовать хлористый метилен, хлороформ, толуол или ксилол; кюветы предпочтительнее тщательно ополаскивать ацетоном). Использованные растворители также сливаются в емкость для органического слива. Пробирки можно дополнительно прокипятить в воде с синтетическим моющим средством (стиральный порошок), промыть внутреннюю поверхность с помощью ерша и тщательно сполоснуть последовательно водопроводной и дистиллированной водой. Вымытую посуду сушат в сушильном шкафу.

11 Обработка результатов измерений

11.1 Для получения сравнимых результатов объем взятого на анализ воздуха приводят к нормальным условиям V_0, дм^3, согласно формуле:

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

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

P – атмосферное давление в месте отбора пробы, мм рт. ст. (гПа);

t – температура воздуха в месте отбора пробы, °С;

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

Примечание – 1 мм рт. ст. = 1,33 гПа.

Массовую концентрацию углеродсодержащего аэрозоля (сажи) в исследуемом объеме воздуха мкг/дм^3 (мг/м^3) находят по формуле:

$$C_c = \frac{m}{V_0}, \quad (5)$$

где C_c – концентрация сажевого аэрозоля в воздухе, мкг/дм^3 (мг/м^3);

m – масса сажевого аэрозоля в анализируемой пробе, найденная по градуировочному графику, мкг;

V_0 – объем взятого на анализ воздуха, приведенного к нормальным

условиям ($дм^3$).

11.1 В случаях, когда значение оптической плотности пробы превышает 2 е.о.п., выполняют разбавление пробы нулевым раствором. Разбавление допускается в 1.5; 2; 3; 4 или более раз, до регистрации спектрофотометром значения оптической плотности. При этом в формулу вычисления массовой концентрации углеродсодержащего аэрозоля (сажи) вводят коэффициент пересчета X, численно равный величине разбавления. Вычисление результата проводят по формуле

$$C_c = \frac{m}{V_0} X, \quad (6)$$

где X – коэффициент пересчета.

12 Оформление результатов измерений

12.1 Измеренную массовую концентрацию углеродсодержащего аэрозоля в воздухе, $мг/м^3$ при P=0,95, представляют в виде

$$C_c \pm 0{,}25 \cdot C_c, \quad (7)$$

где δ – границы относительной погрешности (см. таблицу 1).

12.2 Численное значение результата измерений округляют до того же разряда, что и значение характеристики погрешности, которую приводят со знаком «±» после результата измерения.

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

13 Контроль точности результатов измерений

13.1 Требования к контролю качества

13.1.1 Для обеспечения достоверности результатов анализов регулярно проводят проверку градуировочного графика и оперативный контроль показателей качества. Эти нормативы рассчитаны на

основании показателей, полученных в лаборатории в условиях внутрилабораторной прецизионности, и представлены в таблице 4.

Т а б л и ц а 4 – Характеристики погрешности и её составляющих на стадии анализа суспензий

Диапазон измерений, мг/ м^3	Показатель повторяемости, %	Показатель воспроизводимости, %	Показатель точности, %
От 0,03 до 1,8	9	11	18

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

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

13.1.4 При неудовлетворительных результатах контроля, например, превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену растворителя, фильтров, проверяют работу оператора и чистоту посуды.

13.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

13.2.2 Контроль проводят по суспензиям, приготавливаемым аналогично суспензиям для градуировки № 3, № 5 и № 7 (см. таблицу 2). Каждую суспензию готовят в трех сериях; одновременно готовят нулевой раствор. Измерения оптической плотности суспензий проводят в соответствии с разделом 10.7.

13.2.3 Установленную градуировочную характеристику признают приемлемой при выполнении условия:

$$\frac{\left|m_i^{'} - m_i\right|}{m_i} 100 \le K^{'}, \qquad (8)$$

где m_i' - значение эквивалентной массы технического углерода в 5 $см^3$ i-раствора для градуировки, найденное по градуировочной характеристике для соответствующего аналитического сигнала Y_i, мкг;

m_i - значение эквивалентной массы технического углерода в 5 $см^3$ i-раствора, приписанное этому раствору (см. таблицу 2), мкг;

K' - норматив контроля точности результатов измерений массовой концентрации углеродсодержащего аэрозоля (для P = 0,95), равный 18%.

13.3 Оперативный контроль повторяемости результатов измерений

13.3.1 Данный вид контроля проводят один раз в неделю. Результаты контроля повторяемости признают удовлетворительными при выполнении следующих условий:

$$\frac{2\cdot(X_{max}-X_{min})}{X_{max}+X_{min}}\cdot 100 \le r \ , \qquad (9)$$

где X_{max} – максимальный результат измерения, мкг в пробе;

X_{min} – минимальный результат измерения, мкг в пробе;

r – норматив контроля повторяемости результатов измерений при анализе проб, при P = 0,95 этот норматив составит 9%.

13.4 Оперативный контроль точности результатов измерений

13.4.1 Оперативный контроль точности результатов измерений проводят один раз в неделю, анализируя вместе с отобранными пробами две одинаковые суспензии для установления градуировочной характеристики. Средством контроля служит суспензия № 5 с содержанием 100 мкг сажи в 5 $см^3$ раствора. Используется свежеприготовленная суспензия.

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

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

$$\frac{|X-C|}{C}100 \le K, \qquad (10)$$

где X – результат измерения массы углеродсодержащего аэрозоля, мкг в пробе;

C – заданное значение массы углеродсодержащего аэрозоля, мкг в пробе;

K – норматив контроля точности результатов измерений при анализе проб, при P = 0,95 этот норматив составит 18%.

Приложение А
(обязательное)

Нормативы для проведения внутреннего контроля
(получены на основе показателей точности, приведенных в таблице 4)

Нормативы для проведения внутреннего контроля приведены в таблице А.1.

Т а б л и ц а А.1

Наименование операции	Номер пункта настоящей методики	Способ расчета	Норматив
Проверка приемлемости результатов измерений оптической плотности суспензии, проанализированой на содержание углеродсодержащего аэрозоля: при градуировке (n = 5)	10.2	По размаху результатов n измерений е.о.п. суспензии, проанализированной на содержание углеродсодержащего аэрозоля, отнесённому к среднему арифметическому по формуле (1)	(для P = 0,95) r^*_5 = 16 %
Проверка приемлемости градуировочной характеристики	10.3	Производится по формуле (3)	δ^* = 18 %
Контроль стабильности градуировочной характеристики	13.2	Производится по формуле (8)	δ^* = 18 %
Оперативный контроль повторяемости результатов измерений оптической плотности суспензии	13.3.	Разность результатов двух измерений, отнесённая к среднему арифметическому	(для P = 0,95) r^*_2= 11%
Контроль точности измерений объема пробы воздуха	10.4	По разности результатов измерений объема пробы счетчиком и ротаметром	8 %
Контроль точности измерений по анализу контрольных суспензий	10.3.2	Производится по формуле (3)	δ^* = 18 %

Окончание таблицы А.1

Наименование операции	Номер пункта настоящей методики	Способ расчета	Норматив
Контроль точности результатов измерений массовой концентрации углеродсодержащего аэрозоля в суспензии	13.4	По модулю относительного отклонения результатов измерения от приписанного значения массовой концентрации углеродсодержащего аэрозоля в суспензии по формуле (10)	(для P = 0,95) δ = 18 %

Приложение Б
(рекомендуемое)

Определения массы сажи в пробе с использованием коэффициента пересчета *k*

Вместо графика для определения массы сажи в пробе можно использовать коэффициент пересчета ***k***, рассчитанный как котангенс угла наклона градуировочной характеристики к оси *x*, т.е. ***k*** – это обратный угловой коэффициент градуировочного графика. Например, градуировочный график, показанный на рис. 1, описывается уравнением **y = 0,0076x + 0,0201**, где **y** – величина оптической плотности **D**, **x** – значение концентрации **C**, **0,0076** – угловой коэффициент градуировочного графика (*tg* угла наклона), **0,0201** – поправочный коэффициент (численно близок к величине оптической плотности нулевой пробы). Используя известное значение углового коэффициента находим коэффициент пересчета ***k* = 1/0,0076 = 131**. Зная величину коэффициента пересчета ***k*** можем найти массу сажи в данной пробе по формуле:

$$m_i = D_i \cdot k,$$

где m_i – масса сажи в *i*-ой суспензии (мкг);

D_i – оптическая плотность *i*-ой суспензии.

Для серии измерений содержания сажи в 5 см^3 пробы в интервале значений масс, заданных градуировочным графиком (см. рис.), величина ***k*** является постоянной.

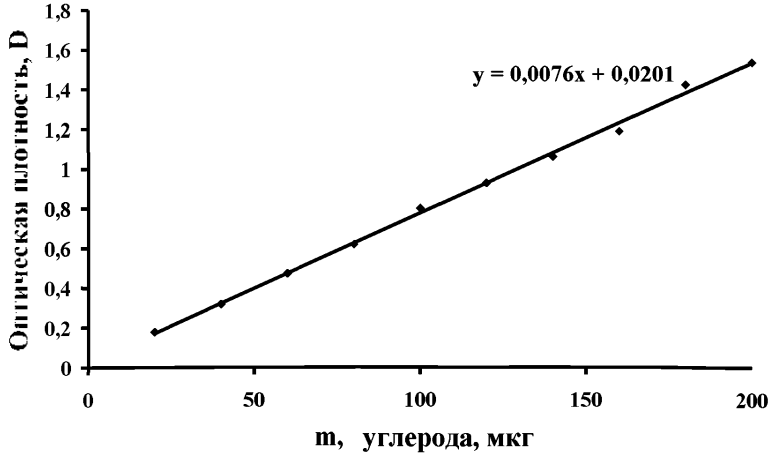

Рисунок 1 – Зависимость оптической плотности суспензии от массы тех. углерода в пробе.

Библиография

[1] Успенский А.А., Вольберг Н.Ш., Степаков А.В. Усовершенствование фотометрического метода определения концентрации сажевого аэрозоля в атмосферном воздухе. – с. 44-56, вып. 572. – Труды ГГО, 2014.

[2] Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. – Л.: Гидрометеоиздат, 1983.

Ключевые слова: анализ атмосферного воздуха, углеродсодержащий аэрозоль (сажа), мониторинг загрязнения атмосферы, фотометрический метод

Лист регистрации изменений

Номер изменения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	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

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «ТАЙФУН»
(ФГБУ «НПО «ТАЙФУН»)

Победы ул., 4, г.Обнинск Калужской обл., 249038 Телефон.: (484)397 15 40, факс: (484)394 09 10
E-mail: post@rpatyphoon.ru, www.rpatyphoon.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№18.17.831/01.00305-2011/2015

Массовая концентрация углеродсодержащего аэрозоля в пробах атмосферного воздуха.
Методика измерений фотометрическим методом,

разработанная

Федеральным государственным бюджетным учреждением «Главная геофизическая обсерватория им. А.И. Воейкова» (ФГБУ «ГГО»), Карбышева ул., д. 7, г. Санкт-Петербург, 194021,

предназначенная для целей мониторинга загрязнения окружающей среды и регламентированная в

РД 52.04.831–2015 «Массовая концентрация углеродсодержащего аэрозоля в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений фотометрическим методом», (17 с.),

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

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

Генеральный директор МП **В.М. Шершаков**

Дата выдачи: 09.11.2015

Приложение
к свидетельству об аттестации
методики (метода) измерений
№ 18.17.831 /01.00305–2011/2015

Метрологические характеристики

Результаты аттестации РД 52.04.831–2015 «Массовая концентрация углерод-содержащего аэрозоля в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений фотометрическим методом»,
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

Определяемый компонент	Диапазон измерений, мг /м^3	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r, мг /м^3	Показатель воспроизводимости* (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, мг /м^3	Показатель точности (границы, в которых погрешность результатов измерений, полученных по методике, находится с принятой вероятностью P=0,95) ±Δ, мг /м^3
Углерод – содержащий аэрозоль	От 0,03 до 1,8 включ.	$0,09 \cdot C_c$**	$0,13 \cdot C_c$	$0,25 \cdot C_c$

* Показатель воспроизводимости получен по результатам экспериментальных исследований в пяти лабораториях
** Массовая концентрация углеродсодержащего аэрозоля, полученная по результатам измерений по методике

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

Определяемый компонент	Диапазон измерений, мг/м^3	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r, мг/м^3	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений R, мг/м^3
Углеродсодержащий аэрозоль	От 0,03 до 1,8 включ.	$0,25 \cdot C_c$	$0,36 \cdot C_c$

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 52.04.831–2015.
Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Начальник ЦМТР **Г.В. Царин**

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО АЭРОЗОЛЯ В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

Методика измерений фотометрическим методом

Подписано к печати 10.05.2018 г.

Формат 60×84 $^{1}/_{16}$. Гарнитура Times New Roman. Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 1,51. Тираж 100 экз. Заказ № 11/11058.

Отпечатано в соответствии с предоставленными материалами

в ООО «Амирит», 410004, г. Саратов, ул. Чернышевского, 88.

Тел.: 8-800-700-86-33 | (845-2) 24-86-33

E-mail: gost.e-ecolog.ru amirit.ru

gost.e-ecolog.ru