ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФБУ «Федеральный центр
анализа и оценки техногенного
воздействия»
В.И.Цуканов
2012 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АКРОЛЕИНА В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ В АТМОСФЕРУ, В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ НАСЕЛЕННЫХ МЕСТ, САНИТАРНО-ЗАЩИТНОЙ ЗОНЫ, ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 13.1:2:3.62-2007

(ФР.1.31.2013.16028)

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2007 г.
(издание 2012 г.)

gost.e-ecolog.ru

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации акролеина в промышленных выбросах, в атмосферном воздухе населенных мест, воздухе санитарно-защитной зоны и воздухе рабочей зоны фотометрическим методом.

Диапазон измеряемых концентраций:

- в промышленных выбросах – от 0,1 до 4 мг/м^3;
- в атмосферном воздухе населенных мест, воздухе санитарно-защитной зоны – от 0,013 до 0,18 мг/м^3;
- в воздухе рабочей зоны – от 0,06 до 1,4 мг/м^3.

Определению не мешают: формальдегид, кетоны, оксиды азота, ацетальдегид, бензальдегид. Пропионовые, масляные, валериановые альдегиды не мешают определению при их содержании до 50 мкг в пробе.

Мешающее влияние других соединений, способных к образованию окрашенных продуктов в условиях проведения анализа, устраняется в ходе выполнения измерений (п.9).

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения показателей повторяемости, правильности и точности

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
Промышленные выбросы в атмосферу			
От 0,1 до 4 включ.	8	19	25
Атмосферный воздух и воздух санитарно-защитной зоны			
От 0,013 до 0,18 включ.	8	18	20
Воздух рабочей зоны			
От 0,06 до 1,4 включ.	8	19	23

[1] Соответствует расширенной стандартной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий по качеству проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, вспомогательные устройства и реактивы и материалы.

3.1 Средства измерений

- Спектрофотометр или фотоколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны 435 нм
- Кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 мм
- Весы лабораторные специального или высокого класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г по ГОСТ Р 53228-2008
- Гири по ГОСТ 7328-2001
- Барометр-анероид М67 по ТУ 25-04-1797-75
- Дифманометр-тягомер типа ДТмМП по ГОСТ 2405-88
- Электроаспиратор типа М-822 по ТУ 64-1-862-82
- Секундомер, класс 3, цена деления секундной шкалы 0,2 с

Примечания.

1 Допускается применение иных средств измерений утвержденных типов, вспомогательных устройств и материалов, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным выше.

2 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.2 Вспомогательные устройства и посуда

- Водяная баня по ТУ 46-22-606-75
- Трубки стеклянные для отбора проб (80×3 мм)
- Поглотительные приборы с пористой стеклянной пластиной
- Пробирки колориметрические с прошлифованными пробками (120×15 мм) по ГОСТ 25336-82
- Сушильный шкаф любого типа

3.3 Реактивы

- Акролеин, х.ч., по ТУ 6-09-3972-75 свежеперегнанный
- Кислота хлористоводородная (соляная), х.ч. по ГОСТ 3118-77
- Кислота серная, х.ч. по ГОСТ 4204-77
- Кислота сульфаниловая, х.ч. по ГОСТ 5821-78
- Натрия гидроксид, х.ч. по ГОСТ 4328-77
- Натрий азотистокислый, х.ч. по ГОСТ 4197-74
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72
- Силикагель крупнопористый марки МСК (фракция 0,25-0,5 мм)
- Бумага универсальная индикаторная по ТУ 6-09-1181-76

Примечание.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Фотометрический метод определения массовой концентрации акролеина основан на реакции азосочетания акролеина с диазотированной сульфаниловой кислотой с образованием комплекса желтого цвета и последующим измерением оптической плотности раствора при длине волны 435 нм.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При работе в лаборатории необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

5.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками соблюдается по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

5.3 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

5.4 Организация обучения работающих безопасности труда производится по ГОСТ 12.0.004-90.

5.5 Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88.

5.6 Работы на высоте следует проводить в соответствии с требованиями СНиП III - 4-80.

При отборе проб должны соблюдаться общие правила безопасности для предприятий и организаций соответствующей отрасли.

Акролеин сильно раздражает слизистые оболочки, сильный лакриматор[2]. Предельно допустимая концентрация (ПДК) акролеина в атмосферном воздухе населенных мест составляет 0,03 мг/м^3.

Акролеин согласно ГОСТ 12.1.007-76 относится ко второму классу опасности. Отбор проб производственных газовых выбросов должен производиться с учетом инструкций по безопасности труда, действующих на предприятии.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалиста, имеющего высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод в процессе тренировки и получившего удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

7 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха (20 ± 5) °С;
- атмосферное давление 97,3-104,6 кПа (730-780 мм рт.ст);
- влажность воздуха не более 80 % при температуре 25 °С;
- частота переменного тока (50±1) Гц;
- напряжение в сети (220±22) В.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: подготовка прибора, приготовление вспомогательных и градуировочных растворов, построение градуировочного графика, контроль стабильности градуировочной характеристики, отбор проб.

---

[2] Лакриматоры - слезоточивые вещества, группа отравляющих веществ, раздражающих слизистые оболочки глаз и вызывающих неудержимое слезотечение.

8.1 Подготовка прибора

Подготовку прибора к работе и оптимизацию условий измерения проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

8.2 Приготовление вспомогательных растворов

8.2.1 Приготовление раствора сульфанилата натрия

8 г безводной сульфаниловой кислоты растворяют в 150 см^3 раствора гидроксида натрия с массовой долей 2%.

Срок хранения раствора в темной стеклянной таре не более 2-х суток.

8.2.2 Приготовление раствора натрия азотистокислого с массовой долей 0,3%

Навеску 0,3 г натрия азотистокислого помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора в стеклянной таре 3 месяца.

8.2.3 Приготовление раствора гидроксида натрия с массовой долей 2%

Навеску 2,0 г гидроксида натрия растворяют в конической колбе в 98,0 см^3 дистиллированной воды. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде не более 6 месяцев.

8.2.4 Приготовление раствора соляной кислоты (1:4)

В мерную колбу вместимостью 250 см^3 помещают 100 см^3 дистиллированной воды. Затем добавляют 50 см^3 концентрированной соляной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешивают.

Срок хранения раствора 3 месяца.

8.2.5 Приготовление раствора соляной кислоты (1:300)

К 300 см^3 дистиллированной воды добавляют 1 см^3 концентрированной соляной кислоты. Тщательно перемешивают.

Срок хранения раствора 1 месяц.

8.2.6 Приготовление раствора серной кислоты (1:4)

В мерную колбу вместимостью 250 см^3 помещают 100 см^3 дистиллированной воды. Затем осторожно добавляют 50 см^3 концентрированной серной кислоты. Раствор охлаждают при комнатной температуре и доводят до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 6 месяцев.

8.2.7 Приготовление раствора азотной кислоты (1:3)

В мерную колбу вместимостью 200 см^3 помещают 100 см^3 дистиллированной воды. Затем добавляют 50 см^3 концентрированной азотной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 6 месяцев.

8.2.8 Подготовка силикагеля

Силикагель крупнопористый марки МСК (фракция 0,25-0,5 мм), очищают от примесей.

Для этого силикагель кипятят в течение 1 часа с азотной кислотой, разбавленной (1:3). Затем его промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод по универсальной индикаторной бумаге и сушат в сушильном шкафу при температуре 120-130 °С.

8.3 Приготовление градуировочных растворов

8.3.1 Приготовление исходного градуировочного раствора акролеина

Для приготовления исходного градуировочного раствора в мерную колбу объемом 50,0 см^3 приливают примерно 20,0 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:300, закрывают пробкой и взвешивают на аналитических весах. Затем в эту колбу прибавляют 2-3 капли акролеина и снова взвешивают на аналитических весах. Раствор доводят до метки соляной кислотой, разбавленной 1:300. Концентрацию исходного градуировочного раствора ($C_{исх}$) находят по формуле:

$$Сисх = \frac{(Ма - М) * 1000000}{Vк}, \qquad (1)$$

где: М - навеска мерной колбы с 20 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:300, г;

Ма - навеска мерной колбы с 20 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:300 с 2-3 каплями акролеина, г;

Vк - объем мерной колбы, см^3.

8.3.2 Приготовление рабочего градуировочного раствора акролеина с массовой концентрацией 10 мкг/см^3

Раствор готовят разбавлением исходного градуировочного раствора. Для этого отбирают рассчитанное по формуле (2) количество исходного градуировочного раствора ($X_{исх.}$), вносят в мерную колбу и доводят до метки соляной кислотой, разбавленной 1:300.

$$Хисх. = \frac{10 * Vк}{Сисх.}, \qquad (2)$$

где: 10 - содержание акролеина в рабочем градуировочном растворе, мкг/см^3;

Vк - объем мерной колбы, см^3.

8.4 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки, соответствующие массовой концентрации акролеина 1,0–14 мкг в пробе.

Условия анализа должны соответствовать п.7.

Состав и количество образцов для градуировки приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

Номер образца	Аликвотная часть рабочего градуировочного раствора акролеина, помещенная в пробирку с силикагелем, см^3	Объем соляной кислоты (1:300), см^3	Массовая концентрация акролеина, мкг в пробе
1	0	6,5	0
2	0,1	6,4	1
3	0,2	6,3	2
4	0,4	6,1	4
5	0,6	5,9	6
6	0,8	5,7	8
7	1,0	5,5	10
8	1,2	5,3	12
9	1,4	5,1	14

Рабочие градуировочные растворы наносят на 1-1,5 см^3 силикагеля, помещенного в пробирки, и добавляют соответствующие объемы соляной кислоты (1:300). Содержание пробирок встряхивают в течение 5 минут.

Для анализа из каждой пробирки в отдельные пробирки отбирают по 2,5 см^3 раствора, добавляют по 0,2 см^3 хлористоводородной кислоты (1:4), по 0,2 см^3 0,3% раствора азотистокислого натрия и по 1,5 см^3 раствора сульфанилата натрия, встряхивают.

Через 1-2 минуты добавляют по 1 см^3 раствора серной кислоты (1:4), встряхивают и измеряют оптическую плотность градуировочных раство-

ров по отношению к раствору сравнения в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм при длине волны λ=435 нм.

Анализ градуировочных образцов проводят в порядке возрастания их концентрации. Каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

По полученным результатам строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс количество акролеина в мкг, а по оси ординат – значения оптической плотности соответствующих градуировочных растворов. Градуировочный график строят по средним значениям из 5 результатов измерений.

8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал, а также при смене любого из реактивов, после поверки или ремонта прибора. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в таблице 2).

Измеряют оптическую плотность (не менее 5 замеров) и находят среднее арифметическое полученных значений.

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца для градуировки следующего условия:

$$| X - C | \leq 0{,}01 \cdot C \cdot K_{гр}, \qquad (3)$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации акролеина в образце для градуировки, мкг;

C – аттестованное значение массовой концентрации акролеина в образце для градуировки, мкг;

$K_{гр}$ – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, %. ($K_{гр.}$=13%).

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины ее нестабильности и повторяют контроль. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

8.6 Отбор проб

Отбор проб промышленных выбросов следует проводить в соответствии с ГОСТ 50820-95 «Оборудование газоочистительное и пылеулавливающее. Методы определения запыленности газопылевых потоков» и ПНД Ф 12.1.1-99 «Методические рекомендации по отбору проб при определении концентрации вредных веществ (газов и паров) в выбросах промышленных предприятий» при установившемся технологическом режиме работы обследуемого источника выделения загрязняющих веществ в атмосферу.

Место для отбора проб выбирают на прямолинейном участке газохода, на достаточном удалении от вентиляторов, задвижек, отводов и других подобных устройств.

В процессе отбора проб измеряют температуру и давление (разряжение) газа и атмосферное давление.

Объем газа, проходящего через газоход при рабочих и нормальных условиях, определяют согласно ГОСТ 17.2.4.06-90 «Охрана природы. Атмосфера. Методы определения скорости и расхода газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения».

Отбор проб при контроле атмосферного воздуха населенных мест, воздуха санитарно защитной зоны, проводят в соответствии с РД 52.04.186-89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы», ГОСТ 17.2.3.01-86 «Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов. Общие технические требования».

Отбор проб при контроле воздуха рабочей зоны проводят в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88 «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны» и Р 2.2.2006-05 «Руководство по гигиенической оценке факторов рабочей среды и трудового процесса. Критерии и классификация условий труда».

Отбор проводится в зоне дыхания работающего, при характерных производственных условиях.

В соответствии с п.4.2.3 ГОСТ 12.1.005-88 «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны» в течение смены и на отдельных этапах технологического процесса в одной точке должно быть отобрано не менее трех проб.

Отбор проб заканчивается выключением прибора для отбора проб воздуха, этот момент фиксируется в акте отбора проб.

Пробы отбирают в два соединенных последовательно поглотительных прибора с пористой стеклянной пластинкой или через трубку, содержащую 1-1,5 $см^3$ силикагеля. В поглотительные приборы вносят по 6,5 $см^3$ хлористоводородной кислоты (1:300).

При отборе проб промышленных выбросов воздух с объемным расходом 0,5-1,0 $дм^3$/мин аспирируют в течение 7-20 мин в зависимости от предполагаемой концентрации акролеина.

Время отбора проб атмосферного воздуха и воздуха санитарно-защитных зон - 30 минут при аспирации с объемным расходом 2,5-3,0 $дм^3$/мин.

Время отбора проб воздуха рабочей зоны - 15 минут при аспирации с объемным расходом 0,5-1,0 $дм^3$/мин.

Объем пропущенного воздуха контролируется с помощью ротаметра и секундомера.

По окончании отбора закрывают вход и выход трубок или поглотительных сосудов заглушками для предотвращения потерь и транспортируют пробы в лабораторию. Количество отобранных для анализа проб должно быть не менее трех. Пробы анализируют в день отбора.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Силикагель из трубки переносят в пробирку, добавляют 6,5 $см^3$ соляной кислоты (1:300) и оставляют на 10 минут, периодически встряхивая.

Если для отбора использовался поглотительный прибор, то раствор переносят в пробирки, доводят до 6,5 $см^3$ соляной кислоты (1:300) и перемешивают

Из каждой пробы отбирают по 2,5 $см^3$ полученного раствора в две колориметрические пробирки.

В первую пробирку (раствор сравнения) приливают 1,5 $см^3$ сульфанилата натрия и выдерживают 5-7 минут.

Затем в первую и во вторую пробирки последовательно добавляют по 0,2 $см^3$ соляной кислоты (1:4) и 0,2 $см^3$ 0,3% раствора натрия азотистокислого, после чего во вторую пробирку добавляют 1,5 $см^3$ раствора сульфанилата натрия.

Через 1-2 минуты во все пробирки добавляют по 1 $см^3$ серной кислоты, разбавленной 1:4.

Оптическую плотность рабочей пробы измеряют в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм при длине волны 435 нм (синий светофильтр) относительно раствора сравнения.

Примечание.

Использование в качестве раствора сравнения части пробы, отобранной указанным способом, позволяет устранить мешающее влияние других соединений, способных к образованию окрашенных продуктов с диазотированной сульфаниловой кислотой. Предварительное добавление сульфанилата натрия позволяет связывать акролеин. Остальные альдегиды в щелочной среде не связываются, поэтому раствор сравнения имеет меньшую оптическую плотность, чем рабочий раствор.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Объем отобранной пробы газа приводят к нормальным условиям по формуле:

- в пробах атмосферного воздуха населенных мест и санитарно-защитной зоны.

$$V_0 = V_p \times \tau \times \frac{P \times 273}{(273 + t) \times 760}, \qquad (4)$$

где V_0 – объем воздуха, отобранного на анализ, приведенный к нормальным условиям, в соответствии с РД 52.04.186-89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы» при температуре 0 °С (273 К) и атмосферном давлении 760 мм рт.ст. (101,3 кПа), $дм^3$;

V_p – расход отбираемого воздуха, $дм^3$/мин,

τ - время отбора одной пробы воздуха, мин;

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

Р – атмосферное давление при отборе проб воздуха, мм рт.ст.

- в пробах воздуха рабочей зоны

$$V_{20} = V_p \times \tau \times \frac{P_p \times 293}{(273 + t_p) \times 760}, \qquad (5)$$

где, V_{20} – отобранный объем воздуха, приведенный к нормальным условиям в соответствии с ГОСТ 12.1.005-76, при температуре 20 °С (293 К) и атмосферном давлении 760 мм рт.ст. (101,3 кПа), $дм^3$;

V_p – расход отбираемого газа, $дм^3$/мин,

τ - время отбора одной пробы воздуха, мин;

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

Р – атмосферное давление при отборе проб воздуха, мм рт.ст.

- в пробах промышленных выбросов

$$V_0 = V_p \times \tau \times \frac{273 \times (760 + Pp)}{760 \times (273 + t_p)}, \quad (6)$$

где V_0 – объем воздуха, отобранного на анализ, приведенный к нормальным условиям

V_p – расход отбираемого газа, дм^3/мин,

τ - время отбора одной пробы, мин;

t_p – температура газа перед ротаметром, °С;

P_p – избыточное давление (разрежение) газа перед ротаметром, мм рт.ст,

10.2 Массовую концентрацию акролеина в мг/м^3 вычисляют по формуле:

$$X = \frac{X'}{V_0}, \quad (7)$$

где X' – количество вещества, найденное по градуировочному графику, мкг;

V_0 – объем аспирированного воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм^3.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений X в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm \Delta$, P=0,95,

где Δ - показатель точности методики.

Величину Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X$. Значение δ приведено в таблице 1.

Допустимо результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где:

X – результат измерений, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

12 ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют в соответствии с требованиями разделу 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725-6. Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела повторяемости (r). Значения r приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Диапазон измерений, значения предела повторяемости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/м^3	Предел повторяемости (относительные значения допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
Промышленные выбросы в атмосферу	
От 0,1 до 4 включ.	22
Атмосферный воздух и воздух санитарно-защитной зоны	
От 0,013 до 0,18 включ.	22
Воздух рабочей зоны	
От 0,06 до 1,4 включ.	22

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

13.1 Общие положения

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль стабильности результатов измерений путем контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, промежуточной прецизионности и погрешности;

-оперативный контроль процедуры измерений путем оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры.

Периодичность оперативного контроля процедуры измерений и алгоритмы контрольных процедур (с использованием метода добавок, с использованием образцов для контроля и т.п.), а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с п. 5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

13.2 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$К_к = | \overline{X} - C | \qquad (8)$$

где $\overline{X}$ - результат контрольного измерения содержания акролеина в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости r.

Значение r приведено в таблице 3.

С - аттестованное значение образца для контроля.

В качестве образца для контроля используют поглотительные трубки, на которые нанесен раствор, аттестованный по процедуре приготовления.

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$К = \Delta_л \qquad (9)$$

где $\Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное в лаборатории при реализации методики, соответствующее аттестованному значению образца для контроля.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$К_К \leq К \qquad (10)$$

При невыполнении данного условия эксперимент повторяют. При повторном невыполнении – выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
Центр метрологии и сертификации «Сертимет»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

№ 88-16374-178-01.00076-2012

Методика измерений массовой концентрации акролеина в промышленных выбросах в атмосферу, в атмосферном воздухе населенных мест, санитарно-защитной зоны, воздухе рабочей зоны фотометрическим методом,

разработанная МУ «Городское управление аналитического оперативного контроля качества окружающей природной среды», 400001, г. Волгоград, ул. Ковровская, д. 16а и ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия», 125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1,

предназначенная для контроля промышленных выбросов в атмосферу, атмосферного воздуха, воздуха рабочей зоны,

и регламентированная в ПНД Ф 13.1:2:3.62-2007 «Методика измерений массовой концентрации акролеина в промышленных выбросах в атмосферу, в атмосферном воздухе населенных мест, санитарно-защитной зоны, воздухе рабочей зоны фотометрическим методом», утвержденный в 2012 г. на 16 листах.

Методика измерений аттестована в соответствии с ФЗ № 102 от 26 июня 2008 г. «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.

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

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

Приложение: метрологические характеристики методики измерений на 1 листе.

Дата выдачи свидетельства 12 апреля 2012 г.

Метрологическая аттестация методики измерений проведена Центром метрологии и сертификации «Сертимет» Уральского отделения Российской академии наук (Аттестат аккредитации в Реестре аккредитованных метрологических служб № ГСЛ 00076, срок действия аттестата аккредитации до 15.11.2014 г.).

Руководитель Центра «Сертимет» УрО РАН,
эксперт-метролог СДСЭМ ова

Россия, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
Тел./факс (343) 362-33-97

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 88-16374-178-01.00076-2012
об аттестации методики измерений
массовой концентрации акролеина в промышленных выбросах в атмосферу, в атмосферном воздухе населенных мест, санитарно-защитной зоны, воздухе рабочей зоны фотометрическим методом
на 1 листе
(обязательное)

Показатель точности измерений приведен в таблице 1, нормативы для процедур обеспечения достоверности измерений приведены в таблице 2.

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатель точности измерений

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель точности измерений (границы относительной погрешности измерений), ± δ, %
Промышленные выбросы в атмосферу	
От 0,1 до 4 включ.	25
Атмосферный воздух населенных мест и санитарно-защитной зоны	
От 0,013 до 0,18 включ.	20
Воздух рабочей зоны	
От 0,06 до 1,4 включ.	23

Таблица 2 – Нормативы для процедур обеспечения достоверности измерений

Наименование операции	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Норматив при доверительной вероятности P=0,95
1 Контроль процедуры измерений	Модуль отклонения результата измерений массовой концентрации акролеина в образце для контроля от заданного значения	K, мг/м^3 п. 13.3 методики измерений
2 Проверка стабильности градуировочной характеристики	Модуль отклонения результата измерений массовой концентрации акролеина в образце для градуировки от заданного значения	$K_{гр}$, % п. 8.5 методики измерений
3 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости	Модуль разности двух результатов измерений, отнесенный к среднему арифметическому	r, % табл. 3 п. 12 методики измерений

Руководитель Центра «СертиМет» УрО РАН,
эксперт-метролог СДСЭМ Л.А. Игнатенкова

gost.e-ecolog.ru

СертиМет