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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.04.799–2014

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФЕНОЛА В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА. Методика измерений фотометрическим методом с использованием 4-аминоантипирина

Санкт-Петербург
2015

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

(Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.04.789–2014

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФЕНОЛА В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА. Методика измерений фотометрическим методом с использованием 4-аминоантипирина

Санкт-Петербург
2015

Предисловие

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

2 РАЗРАБОТЧИКИ Н.Ш. Вольберг (руководитель разработки), А.М. Крысина

3 СОГЛАСОВАН:

с Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 09.06.2014;

с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 23.05.2014

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 10.06.2014

ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ с 1 июля 2015 г. приказом Росгидромета от 04.09.2014 № 493

5 АТТЕСТОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун». Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 18.12.799-01.00305-2011/2014

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» от 25.06.2014 за номером РД 52.04.799-2014

7 ВЗАМЕН РД 52.04.186–89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы». Часть 1 «Загрязнение атмосферы в городах и других населенных пунктах», раздел 5 «Лабораторный анализ атмосферного воздуха для определения уровня загрязнения», подраздел 5.3 «Методики определения массовой концентрации органических веществ», пункт. 5.3.3.4 «Фенол: отбор проб на пленочный сорбент [метод с 4-аминоантипирином]»

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины, определения и сокращения 3
4 Требования к показателям точности измерений 4
5 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам и материалам 5
6 Метод измерения 8
7 Требования безопасности, охраны окружающей среды 8
8 Требования к квалификации операторов 9
9 Требования к условиям измерений 10
10 Подготовка к выполнению измерений 10
10.1 Приготовление растворов и сорбентов 10
10.2 Подготовка сорбционных трубок к работе 14
10.3 Подготовка сорбционных трубок к отбору проб 14
10.4 Подготовка электроаспиратора к отбору проб 15
10.5 Установление градуировочной характеристики 16
10.6 Построение градуировочного графика 18
10.7 Отбор проб 20
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 концентрации фенола в растворе 25

14.4 Оперативный контроль точности измерений жидкой пробы 26

14.5 Оперативный контроль повторяемости и точности измерений массовой концентрации фенола в газовых смесях 26

Приложение А (обязательное) Нормативы для проведения внутреннего контроля 28

Приложение Б (рекомендуемое) Контрольные карты Шухарта 30

Библиография 34

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФЕНОЛА В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА. Методика измерений фотометрическим методом с использованием 4-аминоантипирина

Дата введения – 2015-07-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации фенола C_6H_5OH в атмосферном воздухе фотометрическим методом с использованием 4-аминоантипирина при проведении разовых отборов. Диапазон измерений массовой концентрации фенола от 0,003 до 0,1 мг/м^3 при объеме пробы воздуха 150 дм^3.

1.2 Настоящая методика предназначена для выполнения измерений при мониторинге загрязнения атмосферного воздуха.

2 Нормативные ссылки

2.1 В настоящем руководящем документе использованы 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 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 загрязняющих веществ

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 76-2004 Государственная система измерения. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

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

Примечание – Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 5.

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

3.1.4 **среднегодовая концентрация:** Концентрация примеси, определяемая как среднее арифметическое значение разовых или среднесуточных концентраций, полученных в течение года.

3.2 В настоящем руководящем документе введены и применены следующие сокращения:

ГСО - государственный стандартный образец;

ПДК - предельно допустимые концентрации;

ТБ - техника безопасности;

х.ч. - химически чистый;

ч. - чистый;

ч.д.а. - чистый для анализа;

ТЗА - таблица с данными о загрязнении атмосферы.

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.

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

Настоящая методика измерений предназначена для получения информации по полной программе наблюдений о разовых и среднесуточных концентрациях фенола.

4.2 В соответствии с ГН 2.1.6.1338 максимальная разовая предельно допустимая концентрация фенола составляет 0,01 мг/м^3, среднесуточная концентрация составляет 0,003 мг/м^3.

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 измерений фенола

Диапазон измерений, мг/л	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) ± δ, %
От 0,003 до 0,1	7,0	20	11	31	22

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

5.1 При проведении отбора и анализа проб применяют средства измерений, указанные в таблице 2.

Таблица 2

Наименование средств измерения	Обозначение документа	Метрологические характеристики
Фотоэлектроколориметр	ТУ 3-3.2164-89	Предел погрешности по коэффициенту пропускания ± 1 % при длине волны 680 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
Барометр анероид М-67	ТУ 2504-1797-75	От 610 до 790 мм рт. ст.

Продолжение таблицы 2

Наименование средств измерения	Обозначение документа	Метрологические характеристики
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 %
Электронный таймер	-	Должен обеспечивать автоматическое включение и отключение аспиратора через заданные промежутки времени, дискретность включений – не мечее двенадцати раз в 1 сут, погрешность установки времени срабатывания таймера не больше ± 1 мин, общий период работы таймера не менее 24 час, период единичного включения (20 ± 1) мин
Счетчик газа «Галлус-2000» тип G 1,6	Государственный реестр № 13750-01	Пределы допускаемой погрешности ± 3 %
Государственный стандартный образец (ГСО) фенола в метаноле с массовой концентрацией 1 г/дм^3.	ГСО 7353-97	Пределы допускаемой погрешности при Р = 0,95 ± 1 %
Колбы мерные исполнения 2, 2-го класса точности	ГОСТ 1770–74	Вместимость 25 см^3 – 1 шт., вместимость 50 см^3 – 4 шт., вместимость 100 см^3 - 12 шт., вместимость 500 см^3 – 1 шт., вместимость 1000 см^3 – 2 шт.
Пипетки градуированные исполнения 1, 2-го класса точности	ГОСТ 29227-91	Вместимость 1 см^3 - 5 шт. вместимость 2 см^3 – 2 шт.
Пипетки градуированные исполнения 2, 2-го класса точности	ГОСТ 29227-91	Вместимость 5 см^3 – 10 шт., вместимость 10 см^3 – 3 шт.
Цилиндры исполнения 2	ГОСТ 1770-74	Вместимость 25 см^3 – 1 шт.
Пробирки П-1-16-150-ХС	ГОСТ 25336-88	Диаметр 16 мм, высота 150 мм
Бюретка типа 1, исполнения 1, 2 класса точности	ГОСТ 29251-91	Вместимость 25 см^3 с ценой деления 0.1 см^3 – 2 шт.

Окончание таблицы 2

Наименование средств измерения	Обозначение документа	Метрологические характеристики
Колбы конические КН-1-250-29/32	ГОСТ 23932-90	Вместимость от 200 до 250 $см^3$ – 5 шт.
Примечание – Допускается применение средств измерения другого типа, обеспечивающих необходимую точность измерений.		

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

Таблица 3

Наименование вспомогательного устройства	Обозначение документа	Характеристика вспомогательного устройства
Трубка сорбционная	ТУ 25-1110.039-82	СТ 412 или СТ 212
Фильтры бумажные, обеззоленные	ТУ 6-09-1678-86	-
Заглушки	-	Отрезки полихлорвиниловой трубки длиной 30 мм, внутренним диаметром 12 мм, закрытые с одной стороны стеклянной или пластиковой пробкой.

5.3 При выполнении измерений используют реактивы, указанные в таблице 4

Таблица 4

Наименование реактива	Обозначение документа	Квалификация
Вода дистиллированная		-
4-аминоантипирин	ТУ 6-09-3948-75	ч.д.а.
Глицерин	ГОСТ 6259-75	ч.д.а. или х.ч.
Калий железосинеродистый	ГОСТ 4206-75	х.ч.
Кислота соляная, раствор, содержащий 0,1 г-экв	ТУ 2642-001-56278322-2008	стандарт-титр
Натрия гидроксид	ГОСТ 4328-77	х.ч.
Натрия тетраборат, 10-водный	ГОСТ 4199-76	ч.д.а.
Феноловый красный (водорастворимый индикатор)	ТУ 6-09-3070-84	ч.д.а.

6 Метод измерений

6.1 Метод измерений основан на улавливании фенола из атмосферного воздуха пленочным хемосорбентом и последующем фотометрическом определении его массы по реакции с 4-аминоантипирином в присутствии окислителя – железосинеродистого калия.

6.2 Определению фенола не мешают: формальдегид, спирты, ацетон, стирол, α-метилстирол, ароматические углеводороды, циклогексанон, фенолы с замещенным п-положением, диоксид серы, сероводород, анилин.

6.3 Фенолы со свободным п-положением, а также фенолы, содержащие в п-положении галоген, гидроксил, метокси- или карбоксил-группы (м-крезол, о-крезол, 3-аминофенол, 2,4-диоксибензофенон, 2-оксиацетофенон, 2-оксидифенил, ксиленолы, α-нафтол, 3-нитрофенол, пирокатехин, пирогаллол, тимол, салициловый альдегид, 2-хлорфенол и 4-хлорфенол, 2,4,6-трихлорфенол) даёт ту же реакцию, что и фенол, завышая результаты его определения.

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды

7.1 При выполнении измерений массовой концентрации фенола в атмосферном воздухе необходимо соблюдать правила по технике безопасности (ТБ) на сети наблюдений Росгидромета [1], а также 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 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 по иным нормативным документам Роспотребнадзора, содержащим гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

7.4 Организацию обучения работников безопасности труда осуществлять по ГОСТ 12.0.004.

8 Требования к квалификации операторов

8.1 Проведение отбора проб и определение массовой концентрации фенола может производить инженер или лаборант, имеющий опыт работ по отбору или анализу проб атмосферного воздуха.

8.2 Оператор, занимающийся отбором проб, должен уметь правильно подсоединить поглотительное устройство (сорбционную трубку или систему сорбционных трубок согласно настоящей методике измерений) к электроаспиратору, установить показания ротаметра на величине расхода воздуха и снять показания счетчика в начале и в конце отбора пробы атмосферного воздуха.

8.3 Оператор, проводящий анализ отобранных проб, должен установить градуировочную характеристику и выполнить измерения в трех пробах растворов с заданными массовыми концентрациями.

8.4 Если полученные результаты будут соответствовать нормативам, приведенным в разделе 14, то оператор может быть допущен к проведению анализа.

9 Требования к условиям измерений

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

- температура воздуха.....от 15 ^{0}С до 30 ^{0}С;
- атмосферное давление .....от 840 до 1067 гПа;

(от 630 до 800 мм рт. ст.);

- относительная влажность воздуха .....не более 80 % при 25 ^{0}С.

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

- температура воздуха.....от 5 ^{0}С до 40 ^{0}С;
- атмосферное давление.....от 840 до 1067 гПа;

(от 630 до 800 мм рт. ст.);

- относительная влажность воздуха .....не более 90 %.

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

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

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и сорбентов

10.1.1 Для приготовления раствора натрия тетрабората с молярной концентрацией 0,05 моль/дм^3 необходимо 19,1 г тетрабората натрия растворить в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см^3. Раствор устойчив в течение 6 мес.

Примечание - Если рабочий раствор фенола для установления градуировочной характеристики готовят из ГСО № 7353-97 (спиртовой раствор фенола с массовой концентрацией 1 г/дм^3), то дополнительно следует приготовить 500 см^3 указанного в 10.1.1 раствора тетрабората натрия.

10.1.2 Раствор 4-аминоантипирина концентрацией 0,5 % готовят путем растворения 0,25 г реагента в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 50 см^3. Раствор сохраняется в течение 7 сут.

10.1.3 Раствор калия железосинеродистого концентрацией 1 % готовят путем растворения 0,5 г соли в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 50 см^3. Раствор сохраняется в течение 7 сут.

10.1.4 Раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 0,2 моль/дм^3 готовят из стандарт-титра, содержащего 0,1 г-эквивалентов соляной кислоты, разбавляя содержимое ампулы дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 500 см^3.

10.1.5 Феноловый красный, водорастворимый, 0,1 %-ный раствор готовят следующим образом: растворяют (0,050 ± 0,005) г индикатора в 50 см^3 дистиллированной воды. При отсутствии водорастворимого индикатора можно использовать феноловый красный в форме сульфокислоты. В этом случае навеску индикатора растворяют в 50 см^3 20 %-ного раствора этилового спирта и в случае необходимости отфильтровывают.

10.1.6 Исходный раствор гидроксида натрия готовят следующим образом:

- 24 г гидроксида натрия растворяют в стакане из термостойкого стекла в 50 см^3 свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воды;

- раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3;

- закрывают пробкой и после охлаждения доводят до метки свежепрокипяченной дистиллированной водой;

- раствор переливают в полиэтиленовую посуду с герметичной пробкой. Раствор устойчив.

Точную молярную концентрацию гидроксида натрия устанавливают титрометрически. Для этого в три конические колбы вместимостью 200 - 250 $см^3$ вносят по 0,5 $см^3$ исходного раствора гидроксида натрия, добавляют приблизительно по 20 $см^3$ дистиллированной воды, 1-2 капли раствора фенолового красного и титруют раствором соляной кислоты с молярной концентрацией 0,2 моль/$дм^3$ до перехода окраски из красной в желтую.

Рассчитывают молярную концентрацию раствора гидроксида натрия C_{NaOH}, моль/$дм^3$, по формуле

$$C_{NaOH} = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl}}{V_{NaOH}}, \quad (1)$$

где V_{HCl} - объём раствора соляной кислоты, пошедший на титрование (усредненное значение), $см^3$;

C_{HCl} - молярная концентрация раствора соляной кислоты C_{HCl}, равная 0,2 моль/$дм^3$;

V_{NaOH} - объём раствора гидроксида натрия, взятый для титрования (V_{NaOH} = 0,5 $см^3$).

10.1.7 Раствор гидроксида натрия с молярной концентрацией 3,5 моль/$дм^3$ готовят путем разбавления исходного оттитрованного раствора гидроксида натрия дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 25 $см^3$.

Рассчитывают требуемый объём раствора гидроксида натрия, приготовленного по 10.1.6 (V, $см^3$), который необходимо внести для разбавления в колбу вместимостью 25 $см^3$, по формуле

$$V = \frac{V_1 \cdot C_{тр}}{C_{NaOH}}, \quad (2)$$

где V_1= 25 см^3;

$C_{тр.}$ – требуемая молярная концентрация раствора гидроксида натрия $C_{тр.}$ равная 3,5 моль/дм^3;

C_{NaOH} – молярная концентрация исходного раствора гидроксида натрия, установленная титрометрически, моль/дм^3.

Вносят рассчитанный по формуле (2) объём исходного раствора гидроксида натрия в мерную колбу вместимостью 25 см^3 и доводят до метки свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной водой. Раствор хранят в герметичной полиэтиленовой посуде не более двух недель.

10.1.8 Раствор для обработки сорбционных трубок готовят следующим образом:

- в пробирку вместимостью 20 или 25 см^3 с пришлифованной пробкой вносят 10 см^3 глицерина (с помощью пипетки с широким отверстием таким образом, чтобы глицерин не растекался по стенкам пробирки выше метки 10 см^3);

- приливают 10 см^3 раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 3,5 моль/дм^3 (точно до метки 20 см^3) и тщательно перемешивают;

- раствор сохраняется не более 7 сут.

10.1.9 Растворы для установления градуировочной характеристики, содержащие 100 и 10 мкг/см^3 фенола, готовят из стандартного образца фенола (спиртовой раствор фенола с массовой концентрацией 1 г/дм^3).

Рабочий раствор для установления градуировочной характеристики с массовой концентрацией 100 мкг/см^3 готовят путем разбавления 2,5 см^3 стандартного образца раствором тетрабората натрия в мерной колбе вместимостью 25 см^3.

Рабочий раствор с массовой концентрацией фенола 10 мкг/см^3 готовят путем разбавления 5 см^3 рабочего раствора с массовой концентрацией 100 мкг/см^3 раствором тетрабората натрия в мерной колбе вместимостью 50 см^3.

Рабочие растворы для градуировки готовят перед употреблением.

10.2 Подготовка сорбционных трубок к работе

Новые сорбционные трубки СТ 412 заливают дистиллированной водой и кипятят, меняя воду два - три раза. Затем сорбционные трубки промывают два - три раза дистиллированной водой, выдувают грушей остатки дистиллированной воды и сушат при температуре от 100^{0}С до 200^{0}С. После каждого анализа сорбционные трубки тщательно промывают горячей дистиллированной водой, затем кипятят (желательно, чтобы вся трубка была погружена в воду - вертикально). Чтобы не оставались остатки щелочи и глицерина в сорбенте, лучше прокипятить и промыть сорбционную трубку несколько раз дистиллированной водой. После чего сорбционные трубки сушат, предварительно выдув остатки дистиллированной воды.

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

10.3 Подготовка сорбционных трубок к отбору проб атмосферного воздуха

В чистую сухую сорбционную трубку со стороны сорбента заливают 0,4 см^3 раствора для пролитки сорбционных трубок. При помощи резиновой груши раствор осторожно перемещают по слою гранул, добиваясь их равномерного смачивания. Избыток раствора выдувают. Затем сорбционные трубки тщательно обтирают снаружи фильтровальной бумагой, сразу же закрывают заглушками из полихлорвиниловой трубки и упаковывают в полиэтиленовые пакеты. Срок хранения обработанных трубок в упаковке 2 сут. Одновременно с сорбционными трубками, предназначенными для отбора проб, также готовят сорбционные трубки, используемые в качестве

нулевых проб. На посту наблюдений и в лаборатории все подготовленные сорбционные трубки хранят в одинаковых условиях.

При отсутствии сорбционных трубок СТ 412 используют две последовательно соединенных трубки СТ 212 (пропитанных 0,2 $см^3$ поглотительного раствора каждая). Сорбционные трубки должны быть плотно соединены друг с другом. После отбора каждую трубку анализируют отдельно, а результаты суммируют.

10.4 Подготовка электроаспиратора к отбору проб

10.4.1 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 воздуха при установлении по ротаметру расхода точно 5,0 $дм^3$/мин. Для этого ко входу ротаметра электроаспиратора с диапазоном измерений от 0,2 до 5 $дм^3$/мин присоединяют обычно используемые при отборе проб сорбционные трубки, обработанные раствором по 10.1.8. Ко входу системы присоединяют газовый счетчик, включают электроаспиратор, устанавливают по ротаметру расход 5 $дм^3$/ мин и пропускают воздух в течение 30 мин. Фиксируют начальные и конечные показания счетчика и рассчитывают действительный расход воздуха. Полученное значение расхода используют при расчетах объема отобранной пробы. Далее периодически контролируют счетчиком действительную величину расхода воздуха при установленном по ротаметру расходе 5 $дм^3$/мин. Разница между объемом, измеренным счетчиком и при помощи ротаметра, не должна превышать 7500 $см^3$ (5 %). Уточненная величина расхода воздуха должна быть указана на этикетке, прикрепленной к проверенному каналу электроаспиратора.

10.4.2 Рекомендуемая частота проверки при постоянной работе – один раз в 1 мес.

10.5 Установление градуировочной характеристики

10.5.1 Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности от массы фенола, устанавливают по растворам для градуировки, приготовленным в пяти сериях.

10.5.2 Каждую серию, состоящую из девяти растворов для градуировки, готовят из свежеприготовленных рабочих растворов фенола. Растворы для градуировки готовят в мерных колбах вместимостью 100 $см^3$. Для этого в каждую колбу приливают от 40 до 50 $см^3$ раствора тетрабората натрия, рабочие растворы фенола в соответствии с таблицей 5, доводят до метки раствором тетрабората натрия и тщательно перемешивают. Растворы для градуировки (см. таблицу 5) используют в день установления градуировочной характеристики.

Таблица 5 - Растворы для установления градуировочной характеристики при определении фенола

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем раствора для градуировки, С = 10 мкг/$см^3$, $см^3$	1,0	2,0	4,0	8,0	-	-	-	-	-
Объем раствора для градуировки, С = 100 мкг/$см^3$, $см^3$	-	-	-	-	1,2	1,6	2,0	2,4	3,0
Масса фенола в 5 $см^3$ раствора, мкг	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	15,0
Примечание – Знак «-» означает, что указанный рабочий раствор не добавляют									

10.5.3 Для установления градуировочной характеристики в пробирки отбирают по 5 $см^3$ каждого раствора для градуировки или раствора тетра-

бората натрия - нулевой раствор и вносят последовательно по 0,4 см^3 раствора для обработки сорбционных трубок (по 10.1.8), 2 см^3 раствора тетрабората натрия, 0,4 см^3 раствора 4-аминоантипирина и 0,4 см^3 раствора железосинеродистого калия. Содержимое пробирок тщательно перемешивают и через 30 мин измеряют оптическую плотность растворов по отношению к дистиллированной воде. Измерения проводят в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 20 мм при длине волны 508 нм, соответствующей максимуму светопоглощения образующегося окрашенного соединения.

10.5.4 Одновременно измеряют оптическую плотность трёх нулевых проб, содержащих нулевой раствор и те же реактивы. Значение оптической плотности нулевых проб относительно дистиллированной воды не должно превышать 0,045. В качестве результатов наблюдений при построении градуировочной характеристики используют величины, определяемые как разность величин оптической плотности раствора D_i для градуировки и «нулевого» D_0. Пример записи результатов приводится в таблице 6.

Таблица 6 - Результаты измерений оптической плотности растворов для градуировки

Номер раствора для градуировки i	Масса фенола в 5 см^3 пробы раствора для градуировки, мкг	Оптическая плотность растворов для градуировки					
		единичное измерение (i=1,...,5)					среднее значение
		1	2	3	4	5	$\overline{D}_i$
0	0	$D_{0,1}$	...	...	...	$D_{0,5}$	$\overline{D}_0$
1	0,5	$D_{1,1}$	...	...	...	$D_{1,5}$	$\overline{D}_1$
2	1,0	$D_{2,1}$	...	...	...	$D_{2,5}$	...
3	2,0	$D_{3,1}$	...	...	...	$D_{3,5}$	...
4	4,0	$D_{4,1}$	...	...	...	$D_{4,5}$	...
5	6,0	$D_{5,1}$	...	...	...	$D_{5,5}$	...
6	8,0	$D_{6,1}$	...	...	...	$D_{6,5}$	...
7	10,0	$D_{7,1}$	...	...	...	$D_{7,5}$	...
8	12,0	$D_{8,1}$	...	...	...	$D_{8,5}$	...
9	15,0	$D_{9,1}$	...	...	...	$D_{9,5}$	$\overline{D}_9$

10.5.5 Далее проводят оценку приемлемости полученных результатов для построения градуировочной характеристики.

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

$$\frac{D_{i,max}-D_{i,min}}{\overline{D_i}} \cdot 100 \le r_n^* \qquad (3)$$

где $D_{i,max}$ и $D_{i,min}$ – 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^* = 12 % (см. приложение А).

10.6 Построение градуировочного графика

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

$$Y_i = \overline{D_i} - \overline{D_0}, \qquad (4)$$

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

$\overline{D_0}$ – среднее значение оптической плотности нулевого раствора.

10.6.2 При построении градуировочной характеристики в виде графика задают следующий масштаб:

- 1 см по оси абсцисс X соответствует массе m, равной 0,25 мкг фенола в 5 см^3 раствора;

- 1 см по оси ординат Y соответствует 0,01 единиц оптической плотности.

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

10.6.3 Проверку приемлемости градуировочной характеристики проводят по исходным данным, которые использовались для её построения. Для этого используют максимальные значения аналитических сигналов всех растворов, применявшихся для её построения (см. таблицу 5) с максимальным отклонением (по модулю) от среднего значения.

По их величине и по градуировочной характеристике определяют массу фенола в 5 см^3 раствора $m_{,}$, мкг.

10.6.4 Установленную градуировочную характеристику признают приемлемой при выполнении условия

$$\frac{\left|m_i^* - m_i\right|}{m_i} 100 \le K^*, \qquad (5)$$

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

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

$K^* = \delta^*$ – норматив приемлемости градуировочной характеристки, равный 18 % (см. приложение А).

Если условие не выполняется, необходимо установить новую градуировочную характеристику по 10.5.

10.7 Отбор проб атмосферного воздуха

10.7.1 Для определения разовой массовой концентрации фенола исследуемый воздух протягивают через сорбционную трубку, обработанную пропитывающим раствором, с расходом 5 $дм^3$/мин в течение 30 мин. При отборе сорбционная трубка должна быть укреплена в вертикальном положении слоем сорбента вниз.

10.7.2 По окончании отбора пробы сорбционную трубку закрывают заглушками. Все соединительные трубки, через которые проходит исследуемый воздух, должны быть изготовлены из фторопласта или стекла и соединены с сорбционной трубкой встык резиновыми муфтами. Необходимо следить за тем, чтобы внутренняя поверхность соединительных трубок была сухой во избежание сорбции фенола.

10.7.3 При определении суточной концентрации фенола отбирают не менее 4 разовых проб через равные промежутки времени.

Отобранные пробы могут сохраняться в герметической упаковке до проведения анализа в течение 2 сут при температуре от 18 ^{0}С до 25 ^{0}С в темноте. Нулевые пробы транспортируются на пункт отбора проб, а затем в лабораторию вместе с отобранными разовыми пробами.

10.7.4 Для измерения объема отобранной пробы используются газовый счетчик, установленный в системе отбора между сорбционной трубкой и электроаспиратором.

11 Порядок выполнения измерений

11.1 Внешние стенки сорбционной трубки тщательно вытирают фильтровальной бумагой, сначала увлажненной дистиллированной водой,

затем сухой. Сорбционные трубки с отобранными пробами помещают в пробирку слоем сорбента вниз и вносят в неё с помощью пипетки 7 $см^3$ раствора тетрабората натрия. Путём многократного прокачивания раствора через сорбент с помощью резиновой груши переводят пробу в раствор. Затем в сорбционную трубку, находящуюся в пробирке, приливают последовательно по 0,4 $см^3$ раствора 4-аминоантипирина и железосинеродистого калия, тщательно перемешивают содержимое, затягивая раствор с помощью груши на возможно более высокий уровень и вытесняя раствор из трубки в пробирку. Через 30 мин сорбционную трубку удаляют из пробирки, вытесняют остатки раствора и измеряют оптическую плотность раствора относительно дистиллированной воды, как указано в 10.5.3.

11.2 Каждый раз одновременно анализируют аналогично пробе три нулевые пробы – сорбционную трубку из той же партии, приготовленной к отбору. Результаты анализа нулевых проб записывают в рабочий журнал, а затем усредняют.

Массу фенола в пробе определяют с помощью градуировочной характеристики по разности оптической плотности растворов пробы и средней оптической плотности нулевых проб.

12 Обработка результатов измерений

12.1 Массовую концентрацию фенола в атмосферном воздухе С, $мг/м^3$, вычисляют по формуле

$$C = \frac{m}{V_0}, \ (мг/м^3) \qquad (6)$$

где m - масса фенола в растворе пробы, найденная по градуировочной характеристике, мкг;

V_0 - объём отобранной пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям (0 ^{0}C и 101,3 кПа), $дм^3$.

12.2 Объем взятой на анализ пробы воздуха приводят к нормальным условиям V_0, дм^3, по формуле

$$V_o = \frac{V_t \cdot 273 \cdot P_i}{(273+t) \cdot P_o}, \quad (7)$$

где V_0 – объем отобранной пробы атмосферного воздуха, приведенной к нормальным условиям (0 ^{0}С и 760 мм рт. ст. или 1013 гПа);

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. (гПа);

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

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

Примечание - 1 мм рт. ст. = 1,33 гПа.

12.3 Среднесуточную массовую концентрацию фенола в атмосферном воздухе $C_{сс}$ рассчитывают как среднеарифметическое значение концентраций разовых проб, отобранных в течение суток

$$C_{сс} = \frac{\sum_{i=1}^{n} C_i}{n}, \quad (8)$$

где C_i – массовая разовая концентрация фенола, измеренная в i-той пробе, мг/м^3;

n - число отобранных проб за 24 ч.

13 Оформление результатов измерений

13.1. Результаты измерений приводят в виде

$$C_{с.н.он} \pm 0{,}01 \cdot \delta \cdot C_{с.п.он}, \text{ мг/м}^3 \text{ при } P = 0{,}95, \quad (9)$$

где $C_{C_6H_5OH}$ – измеренная массовая концентрация определяемого вещества в воздухе, мг/м^3;

δ – границы относительной погрешности, указанные в таблице 1.

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

Пример

$$C_{C_6H_5OH} = 0{,}02 \pm 0{,}01 \text{ мг/м}^3.$$

13.3 Если массовая концентрация фенола ниже нижней границы используемого диапазона измерений, производят следующую запись в журнале: «Массовая концентрация фенола менее 0,003 мг/м^3».

13.4 При расчете среднемесячных и среднегодовых концентраций могут быть использованы результаты из диапазона массовой концентрации фенола от 0,0017 до 0,003 мг/м^3 с погрешностью 51 %, которые следует вносить в ТЗА-1 со специальной отметкой (звездочкой).

Выдача протоколов с результатами из этого диапазона в качестве результатов единичных измерений недопустима.

14 Контроль точности результатов измерений

14.1 Требования к контролю качества

14.1.1 Для обеспечения достоверности результатов анализов регулярно проводят проверку стабильности градуировочной характеристики и оперативный контроль повторяемости, нормативы которого рассчитаны по ГОСТ Р ИСО 5725-2 и приведены приложением А.

Эти нормативы рассчитаны на основании показателей, полученных по результатам межлабораторного эксперимента с участием 8 лабораторий, и представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Характеристики погрешности и ее составляющих на стадии анализа жидких проб

Диапазон измерений, мкг/ 5 см^3	Показатель повторяемости σ_r, %	Показатель воспроизводимости σ_R, %	Показатель точности δ, %
От 0,5 до 15,0	3	8	18

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

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 (см. приложение Б). Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от двадцати до тридцати.

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

14.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики

14.2.1 Контроль 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 1 квартал.

14.2.2 Контроль проводят по растворам, приготавливаемым аналогично растворам для градуировки № 2, № 4 и № 6 (см. таблицу 5). Каждый

раствор готовят в трех сериях, одновременно готовят нулевой раствор. Измерения оптической плотности растворов проводят в соответствии с разделом 11. Проверку приемлемости трёх результатов измерений оптической плотности растворов проводят по условию (3) с нормативом для фенола r_3^*, равным 10 % (см. приложение А).

14.2.3 Градуировочную характеристику признают стабильной при выполнении условия (3).

Если условие не выполняется, необходимо установить новую градуировочную характеристику по 10.5.

14.3 Оперативный контроль повторяемости результатов измерений концентрации фенола в растворе

14.3.1 Контроль проводят ежедневно, анализируя вместе с рабочими пробами две одинаковые дозы контрольного раствора с известным содержанием фенола, от 0,1 до 3 мкг/см^3. Его готовят путем разведения в мерной колбе вместимостью 100 см^3 необходимого объема раствора для градуировки раствором тетрабората натрия с молярной концентрацией 0,05 моль/дм^3. Контрольный раствор хранят в холодильнике.

14.3.2 При контроле повторяемости в пробирки отбирают по 5 см^3 контрольного раствора, 0,4 см^3 раствора для пропитки сорбционной трубки, 2,0 см^3 раствора тетрабората натрия, 0,4 см^3 раствора 4-аминоантипирина и 0,4 см^3 раствора железосинеродистого калия, приготовленных согласно 10.1. Измеряют оптическую плотность согласно 10.5.3 Результат контроля признают удовлетворительным при выполнении условия (3) с нормативом контроля для фенола r^*_2, равным 8 % (см. Приложение А).

14.3.3 Результаты измерения оптической плотности контрольного раствора должны постоянно сравниваться с данными за прошлые дни.

Резкие изменения средних значений оптической плотности свидетельствуют о нежелательных отклонениях в нормальном ходе измерений.

14.4 Оперативный контроль точности измерений жидкой пробы

Данный вид контроля 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 измерений массовой концентрации фенола в газовых смесях

14.5.1 Данный вид контроля может быть реализован при наличии в лаборатории генератора газовых смесей, включающего источник микропотока фенола и систему разбавления, обеспечивающую возможность задания концентрации фенола от 0,003 до 0,1 мг/м^3. При контроле проводят отбор и анализ двух проб газовой смеси с выхода генератора. Контролируют повторяемость и точность результатов измерений.

14.5.2 Результаты контроля повторяемости признают удовлетворительными при выполнении условия

$$\frac{2 \cdot (X_{max} - X_{min})}{X_{max} + X_{min}} \cdot 100 \le r_{2C_6H_5OH} \quad , \qquad (10)$$

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

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

$r_{2C_6H_5OH}$ - норматив контроля повторяемости результатов измерений при анализе проб, отобранных из газовой смеси, при Р = 0,95 этот нормативы составят 25 % (см. приложение А).

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

$$\frac{|X - C|}{C} 100 \le K \ , \qquad (11)$$

где X - результат измерения массовой концентрации фенола в смеси на выходе генератора, приведенный к нормальным условиям, мг/м^3;

С - значение массовой концентрации фенола, приписанное газовой смеси на выходе генератора (при 0 °С и 101,3 кПа), мг/м^3;

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

К - норматив контроля точности результатов измерений массовой концентрации фенола (для Р = 0,95) составляет 25 %.

Примечание - $K = \delta$.

Приложение А
(обязательное)
Нормативы для проведения внутреннего контроля

А.1 Нормативы для проведения внутреннего контроля получены на основе показателей точности, приведенных в таблице 7 и представлены в таблице А.1.

Таблица А.1

Наименование операции	Номер пункта настоящей методики	Способ расчета	Норматив
Проверка приемлемости результатов измерений оптической плотности раствора, проанализированного на определение массовой концентрации фенола: а) при градуировке (n = 5); б) при контроле стабильности градуировочной характеристики (n = 3)	10.5	Размах результатов n измерений оптической плотности раствора, проанализированного на определение массовой концентрации фенола, отнесенный к среднему арифметическому по формуле (3)	(для $P = 0,95$) $r'_5 = 12$ % $r'_3 = 10$ %
Проверка приемлемости градуировочной характеристики	10.6	Вычисляют по формуле (5) $\frac{m_i^* - m_i}{m_i} 100 \le K^*$	$\delta^* = 18$ %
Контроль стабильности градуировочной характеристики	14.2	Вычисляют по формуле (5) $\frac{m_i^* - m_i}{m_i} 100 \le K^*$	$\delta^* = 18$ %
Оперативный контроль повторяемости результатов измерений оптической плотности растворов	14.3	Разность результатов двух измерений, отнесенная к среднему арифметическому значению результатов измерения содержания фенола по формуле (3)	(для $P = 0,95$) $r'_2 = 8$ %
Контроль точности измерений объёма пробы воздуха	10.4	Разность результатов измерений объема пробы счетчиком и ротаметром, отнесенная к показаниям газового счетчика	7,5 дм^3 5 %

Окончание таблицы А.1

Наименование операции	Номер пункта настоящей методики	Способ расчета	Норматив
Контроль точности результатов измерений массовой концентрации фенола в газовой смеси	14.5	Модуль относительного отклонения каждого результата измерения от приписанного значения массовой концентрации в газовой смеси по формуле (11)	(для P = 0,95) δ = 25 %
Оперативный контроль повторяемости результатов измерений массовой концентрации фенола в газовой смеси	14.5	Разность результатов измерения проб, последовательно отобранных из поверочной газовой смеси по формуле (10)	(для P = 0,95) r_2 = 25 %

Приложение Б

(рекомендуемое)

Контрольные карты Шухарта

Б.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.

Для построения контрольных карт используют полученные ранее результаты контроля повторяемости.

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

$$CL = d_2 \cdot \sigma_r^*, \qquad (Б.1)$$

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

σ_r^* – показатель повторяемости для стадии анализа отобранных проб, %. Для настоящей методики $\sigma_r^* = 3$ (см. таблицу 7).

Расчет предела предупреждения UCL и предела действия LCL выполняется по формулам

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

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

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.

Предел повторяемости r* вычисляют по формуле

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

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

где X_1 и X_2 – количество фенола, найденное в пробе, мкг.

Б.3 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.

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

Таблица Б.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	$r^* = 100 \cdot \frac{\lvert X_1 - X_2 \rvert}{\overline{X}}$, %
0,48	0,510	0,030	0,490	6,1
0,51	0,500	0,010	0,510	2,0
0,49	0,520	0,030	0,510	5,9
0,52	0,530	0,010	0,530	1,9
0,51	0,530	0,020	0,520	3,8
0,52	0,480	0,040	0,500	8,0

Окончание таблицы Б.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	$r^* = 100 \cdot \frac{\lvert X_1 - X_2 \rvert}{\overline{X}}$, %
0,50	0,490	0,010	0,490	2,0
0,51	0,520	0,010	0,515	1,9
0,48	0,490	0,010	0,485	2,0
0,53	0,510	0,020	0,520	3,8
0,50	0,480	0,020	0,490	4,1
0,52	0,520	0,000	0,520	0,0
0,45	0,470	0,020	0,460	4,3
0,51	0,500	0,010	0,505	2,0
0,43	0,450	0,020	0,440	4,5
0,49	0,470	0,020	0,480	4,2
0,46	0,500	0,040	0,480	8,3
0,50	0,480	0,020	0,490	4,1
0,49	0,480	0,010	0,485	2,1
0,48	0,500	0,020	0,490	4,1
0,51	0,500	0,010	0,510	2,0
0,53	0,520	0,010	0,530	1,9
0,54	0,490	0,050	0,520	9,6
0,55	0,560	0,010	0,555	1,8
0,50	0,520	0,020	0,510	3,9
0,48	0,485	0,005	0,480	1,0
0,47	0,480	0,010	0,480	2,0
0,45	0,460	0,010	0,465	2,1
0,49	0,510	0,020	0,500	4,0
0,52	0,530	0,010	0,525	1,9

Б.5 Находим: средняя линия 1,128·3 = 3,384 %, предел предупреждения 2,834·3 = 8,502 %, предел действия 3,686·3 = 11,058 %. Построенная карта Шухарта приведена на рисунке Б.1.

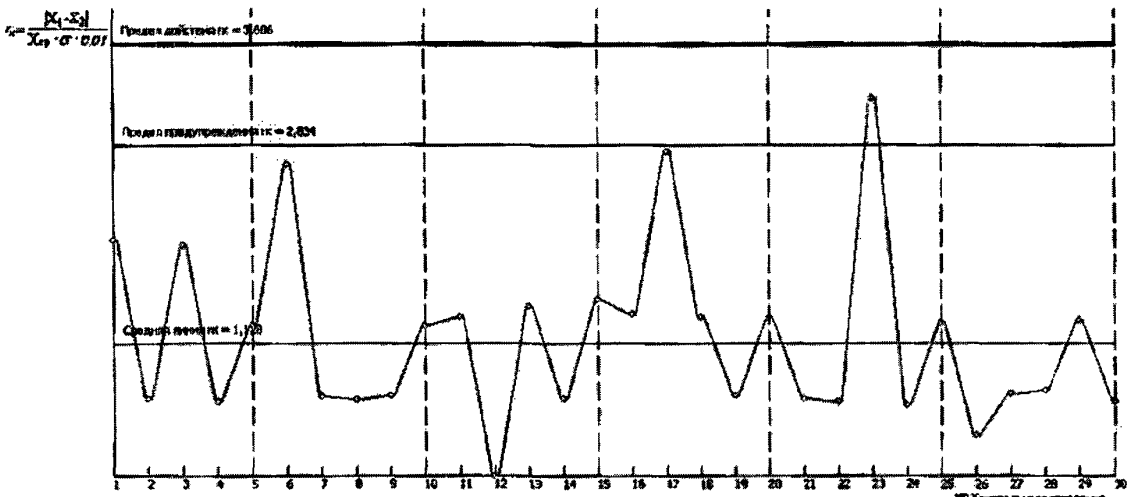

Рисунок Б.1 - Карта Шухарта для контроля прецизионности в условиях сходимости

Библиография

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

Ключевые слова: анализ атмосферного воздуха, фенол, мониторинг загрязнения атмосферы, фотометрическим методом с использованием 4-*аминоантипирина*

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»)

Россия, 249038, г. Обнинск Калужской обл., ул. Победы, 4
телефон.: (48439) 71540, факс: (48439)40910, e-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 18.12.799/01.00305-2011/2014

Методика измерений массовой концентрации фенола в пробах атмосферного воздуха фотометрическим методом с использованием 4-аминоантипирина,
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 52.04.799–2014 «Массовая концентрация фенола в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений фотометрическим методом с использованием 4-аминоантипирина»,
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 «Методики (методы) измерений».

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

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

Генеральный директор **В.М. Шершаков**
Дата выдачи: 16.04.2014

Приложение
к «Свидетельству об аттестации
методики (метода) измерений»
№ 16.12.799/01.00305-2011/2014

Метрологические характеристики

Результаты аттестации РД 52.04.799–2014 «Массовая концентрация фенола в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений фотометрическим методом с использованием 4-аминоантипирина»,
соответствующие предъявляемым метрологическим требованиям, приведены в таблицах 1 и 2 (при принятой вероятности P= 0,95).

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

Наименование компонента	Диапазон измерений, мг /м³	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости* (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность результатов измерений, полученных по методике) ± δ, %
Фенол	От 0,003 до 0,1 включ.	7,0	11	22
*Показатель воспроизводимости получен по результатам экспериментальных исследований в восьми лабораториях				

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

Наименование компонента	Диапазон измерений, мг /м³	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r, %	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений R, %
Фенол	От 0,003 до 0,1 включ.	20	31

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 52.04.799–2014.
Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Начальник ЦМТР **А.Ф. Ковалев**

2

gost.e-ecolog.ru