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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.04.798–2014

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ХЛОРА В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА. Методика измерений фотометрическим методом по ослаблению окраски раствора метилового оранжевого

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 52.04.798–2014

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ХЛОРА В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА. Методика измерений фотометрическим методом по ослаблению окраски раствора метилового оранжевого

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.А. Павленко

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 № 18.15.798/01.00305-2011/2014

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» от 25.06.2014 за номером РД 52.04.798-2014

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 5.2 «Методики определения массовой концентрации неорганических веществ», пункт 5.2.3.4 «Хлор: отбор проб в барботеры»

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, материалам и реактивам 5

6 Метод измерений 7

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды 7

8 Требования к квалификации операторов 8

9 Требования к условиям измерений 9

10 Подготовка к выполнению измерений 9

10.1 Приготовление растворов и сорбентов 9

10.2 Подготовка электроаспиратора к отбору проб 11

10.3 Установление градуировочной характеристики 11

10.4 Отбор проб 15

11 Порядок выполнения измерений 15

12 Обработка результатов измерений 16

13 Оформление результатов измерений 17

14 Контроль точности результатов измерений 18

14.1 Требования к контролю качества 18

14.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики 19

14.3 Оперативный контроль повторяемости результатов измерений концентрации хлора в растворе 19

14.4 Оперативный контроль точности измерений 20

14.5 Контроль повторяемости и точности измерений массовой концентрации хлора в газовых смесях 21

Приложение А (обязательное) Методика приготовления аттестованных растворов бромата калия 23

Приложение Б (обязательное) Нормативы для проведения внутреннего контроля 30

Приложение В (рекомендуемое) Контрольные карты Шухарта 32

Библиография 36

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ХЛОРА В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА. Методика измерений фотометрическим методом по ослаблению окраски раствора метилового оранжевого

Дата введения – 2015-07-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации хлора Cl_2 в атмосферном воздухе фотометрическим методом по ослаблению окраски раствора метилового оранжевого при проведении разовых отборов. Диапазон измерений массовой концентрации хлора от 0,05 до 0,72 мг/м^3 при объеме пробы воздуха 10 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 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

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

ГОСТ 17.2.3.01-86 Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов

ГОСТ 17.2.4.02-81 Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязнения веществ

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

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 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

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

Примечание – Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделах 5, А.1, (Приложение А).

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 следующие сокращения:

РД руководящий документ;

ПДК предельно допустимые концентрации;

ТБ техника безопасности;

х.ч. - химически 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 хлора.

4.2 В соответствии с ГН 2.1.6.1338 максимальная разовая предельно допустимая концентрация хлора составляет 0,1 мг/м^3, среднесуточная концентрация составляет 0,03 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 хлора

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного анализа полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r, %	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r, %	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного анализа полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, %	Предел воспроизводимости для двух результатов параллельных определений R, %	Показатель точности (границы, в которых погрешность результатов измерений, полученных по методике, находится с принятой вероятностью P= 0,95) $\pm\delta$, %
От 0,05 до 0,72	8	22	11	31	22

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

5.1 При выполнении измерений 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 510 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.

Окончание 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 ^{0}С до 55 ^{0}С
Электроаспиратор модель УОПВ 4- 40 или модель ОП-412ТЦ	ТУ 4213-004.733327-21-2005 производитель ЗАО «Оптек	Предел основной относительной погрешности объема отобранной пробы ± 5 %
Счетчик газа диафрагменныйтип ВКG (1,6)	Государственный реестр № 14080-01	Пределы допускаемой погрешности ± 3 %
Колбы мерные исполнения 2, класс точности 2	ГОСТ 1770-74	Вместимость 50 см^3 – 8 шт.; вместимость 100 см^3 - 4 шт.
Пипетки градуированные исполнения 2, класс точности 2	ГОСТ 29227-91	Вместимость 5 см^3 – 2 шт.; вместимость 10 см^3 – 1 шт.
Пипетки градуированные исполнения 2, класс точности 2	ГОСТ 29227-91	Вместимость 1 см^3 – 4 шт.; вместимость 10 см^3 – 2 шт.
Бюретки исполнения 3, класс точности 2	ГОСТ 29251-91	Вместимость 25 см^3 с ценой деления 0,1 см^3 – 2 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
Поглотительные приборы Рыхтера	ТУ 25-11-1136-75	-
Пробирки П4-15-1423 ХС	ГОСТ 25336-82	-

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

Таблица4

Наименование реактива	Обозначение документа	Квалификация
Калий бромистый	ГОСТ 4180-74	ч.д.а.
Калий бромноватокислый	ГОСТ 4457-74	х.ч.
Метиловый оранжевый	ТУ 2638-003 22671692-2000	индикатор
Серная кислота	ГОСТ 4204-74	х.ч. (d = 1,84 г/см^3)

6 Метод измерений

Метод измерений основан на поглощении хлора из воздуха раствором метилового оранжевого и дальнейшем его фотометрическом определении по ослаблению окраски раствора метилового оранжевого.

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды

7.1 При выполнении измерений массовой концентрации хлора в пробе атмосферного воздуха необходимо соблюдать следующие правила по технике безопасности (ТБ) на сети наблюдений Росгидромета [1], а также следующие требования:

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

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

7.3 Массовая концентрация вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должна превышать допустимых значений, указанных в

ГОСТ 12.1.005 или иных нормативных документах Роспотребнадзора, содержащих гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

7.4 Организацию обучения работников безопасности труда осуществлять по ГОСТ 12.0.004.

8 Требования к квалификации операторов

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

8.2 Оператор, занимающийся отбором проб, должен уметь правильно подсоединить поглотительное устройство (поглотитель Рыхтера, сорбционную трубку или систему сорбционных трубок согласно настоящей методике) к электроаспиратору, установить показания ротаметра на величине расхода воздуха и проверить правильность показаний ротаметра с помощью газового счетчика по 10.2.

Если результаты, полученные оператором, будут соответствовать указанным в 10.2 нормативам, оператор может быть допущен к проведению отбора проб.

8.3 Оператор, проводящий анализ отобранных проб, должен установить градуировочную характеристику и выполнить измерения трех проб контрольного раствора с заданными массовыми концентрациями хлора.

8.4 Если результаты, полученные оператором, будут соответствовать нормативам, изложенным в подразделах 14.2-14.4, оператор может быть допущен к проведению анализа.

9 Требования к условиям выполнения 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.....от 45 % до 80 % при 25 ^{0}С.

9.2 Отбор проб атмосферного 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 $\pm$ 10) В.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов

10.1.1 Для приготовления 10 %-го раствора серной кислоты в стакан из термостойкого стекла вносят 900 см^3 дистиллированной воды, осто-

рожно приливают 55 см^3 концентрированной серной кислоты и перемешивают.

10.1.2 Для приготовления 0,06 %-ного раствора метилового оранжевого в мерной колбе вместимостью 100 см^3 растворяют 60 мг метилового оранжевого в 50 см^3 дистиллированной воды при температуре от 48 ^{0}С до 50 ^{0}С, охлаждают и объём доводят до 100 см^3 дистиллированной водой.

10.1.3 Поглотительный раствор приготавливают следующим образом:

- 10 см^3 0,06 %-ного раствора метилового оранжевого вносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3;

- добавляют 40 см^3 10 %-ной серной кислоты и 0,5 г бромида калия (или 0,43 г бромида натрия);

- раствор доводят до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают.

Этот раствор используют для заполнения поглотительных приборов. Его оптическая плотность должна быть от 0,74 до 0,78. Раствор хранят в тёмной, герметично закрытой склянке не более месяца.

10.1.4 Раствор метилового оранжевого для установления градуировочной характеристики готовят путем разведения 25 см^3 раствора метилового оранжевого концентрацией 0,06 % и 1,25 г бромида калия в мерной колбе вместимостью 100 см^3 до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в тёмной герметичной склянке не более недели.

10.1.5 Способ приготовления аттестованного исходного раствора бромата калия АР1-Cl_2, соответствующего массовой концентрации хлора 1000 мкг/см^3, описан в приложении А.

10.1.6 Способ приготовления аттестованного раствора бромата калия АР2-Cl_2, соответствующего массовой концентрации хлора 100 мкг/см^3, описан в приложении А.

10.1.7 Способ приготовления аттестованного раствора бромата калия АРЗ-Cl_2, соответствующего массовой концентрации хлора 10 мкг/см^3, описан в приложении А.

10.2 Подготовка электроаспиратора к отбору проб

10.2.1 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 точности показаний ротаметра по газовому счетчику. При помощи газового счетчика определяют действительное значение величины расхода воздуха при установлении по ротаметру расхода 0,5 дм^3/мин. Для этого к входу ротаметра с расходом от 0,2 до 1 дм^3/мин присоединяют обычно используемые при отборе проб защитный патрон и поглотитель Рыхтера, заполненный 6 см^3 дистиллированной воды. К входу системы присоединяют газовый счетчик, включают аспиратор, устанавливают по ротаметру расход 0,5 дм^3/ мин и пропускают воздух в течение 20 мин.

10.2.2 Фиксируют начальные и конечные показания газового 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 0,5 дм^3/мин. Разница между объемом, измеренным счетчиком и при помощи ротаметра, не должна превышать 1400 см^3 (14 %).

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

Рекомендуемая частота проверки при постоянной работе – один раз в месяц.

10.3 Установление градуировочной характеристики

10.3.1 Для установления градуировочной характеристики готовят серию градуировочных растворов в колбах вместимостью 50 $см^3$, для чего в каждую колбу вносят раствор бромата калия согласно таблице 5, объём доводят до метки дистиллированной водой.

Таблица 5 – Градуировочные растворы

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем аттестованного раствора АР3-Cl_2, соответствующего массовой концентрации хлора 10 мкг/$см^3$, $см^3$	4	8	12	-	-	-
Объем аттестованного раствора АР2-Cl_2, соответствующего массовой концентрации хлора 100 мкг/$см^3$, $см^3$	-	-	-	2	4	6
Соответствует массе хлора в 2,5 $см^3$, мкг	2	4	6	10	12	30
Примечание – Знак «-» означает, что указанный рабочий раствор не добавляют.						

10.3.2 Полученные градуировочные растворы используют для приготовления рабочих растворов, для чего в серию пронумерованных колб вместимостью 25 $см^3$ вносят по 2,5 $см^3$ градуировочных растворов, соответствующих номеру колбы, согласно таблице 6, добавляют по 1 $см^3$ раствора метилового оранжевого, приготовленного по 10.1.4, и по 1 $см^3$ 10 %-ного раствора серной кислоты, тщательно перемешивают и оставляют на 30 мин.

Таблица 6 – Рабочие растворы для градуировки

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объём градуировочного раствора	По 2,5 $см^3$ соответствующего номера раствора, приготовленного согласно таблице 5					
Соответствует массе хлора в 5 $см^3$ раствора, мкг	0,4	0,8	1,2	2,0	4,0	6,0

Одновременно аналогично готовят нулевую пробу, внося в колбу вместо градуировочного раствора 2,5 $см^3$ дистиллированной воды. Через

30 мин объём растворов доводят до метки дистиллированной водой и измеряют оптическую плотность раствора из каждой колбы в кюветах 10 мм при длине волны 510 нм, соответствующей максимуму светопоглощения данного окрашенного соединения. Величина оптической плотности нулевого раствора должна быть от 0,730 до 0,780.

Следует учесть, что при определении концентрации хлора измеряют не усиление, а ослабление окраски метилового оранжевого. Поэтому оптическую плотность, соответствующую точке шкалы, находят по разности оптической плотности нулевого раствора и раствора для градуировки.

10.3.3 Градуировочную характеристику устанавливают по шести точкам, на основании средних арифметических значений результатов измерений из пяти серий растворов для градуировки каждой концентрации.

В качестве результатов наблюдений при построении градуировочного графика используют величины, определяемые как разность величин оптической плотности нулевого раствора и раствора для градуировки. Пример записи данных для построения градуировочной характеристики приводится в таблице 7.

Т а б л и ц а 7 - Результаты измерений оптической плотности растворов для градуировки

Номер раствора для градуировки (i)	Соответствует массе хлора в 5 см^3 пробы, мкг	Оптическая плотность растворов 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	0,4	$D_{1,1}$	...	...	...	$D_{1,5}$	$\overline{D}_1$
2	0,8	$D_{2,1}$	...	...	...	$D_{2,5}$	...
3	1,2	$D_{3,1}$	...	...	...	$D_{3,5}$	...
4	2,0	$D_{4,1}$	...	...	...	$D_{4,5}$	...
5	4,0	$D_{5,1}$	...	...	...	$D_{5,5}$	...
6	6,0	$D_{6,1}$	...	...	...	$D_{6,5}$	$\overline{D}_6$

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

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

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;

i – номер раствора для градуировки;

r_5^* – норматив для контроля приемлемости результатов измерений оптической плотности раствора (соответствует вероятности P = 0,95), %.

Для числа измерений n = 5 норматив r^* = 15 % (см. приложение Б).

10.3.4 При построении градуировочного графика в качестве аналитического сигнала Y используют величины, определяемые как разность средних значений оптической плотности нулевого раствора и рабочих растворов

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

где $\overline{D}_0$ – среднее значение оптической плотности нулевого раствора;

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

При этом задают следующий масштаб:

– 1,5 см по оси абсцисс X соответствует массе m, равной 0,4 мкг хлора в 5 см^3 раствора;

– 1 см по оси ординат Y соответствует величине оптической плотности, равной 0,04.

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

10.3.5 Проверку приемлемости градуировочной характеристики проводят по исходным данным, которые использовались для ее построения.

Для этого используют значения аналитических сигналов всех растворов, применявшихся для её построения (см. таблицу 7) с максимальным отклонением (по модулю) от среднего значения.

Установленную градуировочную характеристику признают приемлемой при выполнении условия

$$\frac{\left|m_i^* - m_i\right|}{m_i} 100 \le K^* \quad (K^* = \delta^*), \qquad (3)$$

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

m_i – значение эквивалентной массы хлора в 5 см^3 i–го раствора, приписанное этому раствору, мкг (см. таблицу 5);

K^* – норматив приемлемости градуировочной характеристики хлора ($K^* = \delta^*$), равный 13 % (см. приложение Б).

10.4 Отбор проб

10.4.1 Для определения разовой концентрации хлора исследуемый воздух в течение 20 мин аспирируют с расходом 0,5 дм^3/ мин через поглотительный прибор Рыхтера, содержащий 6 см^3 поглотительного раствора. Срок хранения отобранных проб - 3 сут. Поглотительный прибор с раствором взвешивают до отбора пробы.

10.4.2. При определении суточной концентрации отбирают не менее четырех разовых проб через равные промежутки времени.

11 Порядок выполнения измерений

В лаборатории раствор в поглотительном приборе доводят до исходной массы дистиллированной водой и перемешивают. Переводят жидкость из поглотительного прибора в кювету фотоколориметра. Оптическую плотность раствора измеряют в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 10 мм при длине волны 510 нм. Массу хлора в пробах находят с помощью установленной градуировочной характеристики по разности оптических плотностей нулевого раствора и пробы. В качестве нулевого используют поглотительный раствор.

12 Обработка результатов измерений

12.1 Объем взятой на анализ пробы воздуха приводят к нормальным условиям по формуле

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

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

P – атмосферное давление во время отбора, гПа (мм рт. ст.);

t – температура воздуха на входе в счетчик или ротаметр, ^{0} C;

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

Примечание – 1 мм рт. ст. равен 1,33 гПа.

12.2 Массовую концентрацию хлора в исследуемом объеме воздуха C, $мг/м^3$, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m \cdot V_p}{V_a \cdot V_o}, \qquad \text{мг/дм}^3 \qquad (5)$$

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

V_p – общий объём пробы, см^3;

V_a – объём анализируемого раствора, см^3;

V_0 – объем воздуха, взятого на анализ, дм^3.

Примечание – Концентрация, выраженная в единицах величины мкг/дм^3, численно равна концентрации, выраженной в единицах величины мг/м^3.

12.3 Среднесуточную концентрацию рассчитывают как среднеарифметическое значение концентраций разовых проб, отобранных в течение суток.

13 Оформление результатов измерений

13.1 Результат анализа представляют в виде

$$C_{Cl_2} \pm 0{,}01 \cdot \delta \cdot C_{Cl_2}, \quad \text{мг/м}^3 \quad \text{при} \quad P = 0{,}95, \qquad (6)$$

где C_{Cl_2} – измеренная массовая концентрация определяемого газа 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

$$C_{Cl_2} = 0{,}05 \pm 0{,}01 \quad \text{мг/м}^3.$$

13.3 Если массовая концентрация хлора ниже нижней границы диапазона измерений, то производят следующую запись в рабочем журнале: «Массовая концентрация хлора менее 0,05 мг/м^3».

13.4 При расчете среднесуточных и среднемесячных концентраций могут быть использованы результаты из диапазона массовой концентрации хлора от 0,01 до 0,05 мг/м^3, 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

13.1 Требования к контролю качества

14.1.1 Для обеспечения достоверности результатов анализов регулярно проводят проверку градуировочного графика и оперативный контроль показателей качества, нормативы которого рассчитаны по ГОСТ Р ИСО 5725-2 и представлены в приложении Б.

Эти нормативы рассчитаны на основании показателей, полученных в лаборатории в условиях внутрилабораторной прецизионности, и представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Характеристики погрешности и её составляющих на стадии анализа жидких проб

Диапазон измерений, мкг/ 5 см^3	Показатель повторяемости σ_r^*, %	Показатель воспроизводимости σ_R^*, %	Показатель точности δ^*, %
От 0,4 до 6,0 мкг	4	6	22

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

14.1.3 Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя методы контроля ста-

бильности стандартного отклонения прецизионности в условиях повторяемости. Проверку стабильности можно осуществлять с применением контрольных карт Шухарта по РМГ-76 (приложение В).

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

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 следует проводить при каждой смене партии реактивов или средства измерения, а также периодически – в соответствии с планами внутрилабораторного контроля. Рекомендуемая частота контроля при постоянной работе – один раз в квартал.

14.2.2 Контроль проводят по трём растворам, приготавливаемым аналогично рабочим растворам № 2, № 4 и № 6 (см. таблицу 6). Каждый раствор готовят в трех сериях; одновременно готовят нулевой раствор. Измерения оптической плотности растворов проводят по 10.3. Проверку приемлемости трёх результатов измерений оптической плотности растворов проводят по условию (1) с нормативом для хлора r_3^*, равным 13 % (см. приложение Б).

Градуировочную характеристику признают стабильной при выполнении условия (3).

Если условие не выполняется, необходимо установить новую градуировочную характеристику по 10.3.

14.3 Оперативный контроль повторяемости результатов измерений концентрации хлора в растворе

14.3.1 При проведении оперативного контроля повторяемости ежедневно вместе с анализом отобранных проб проводится анализ двух параллельных проб, соответствующих середине шкалы. Средством контроля служит раствор, соответствующий содержанию 100 мкг/см^3 хлора, приготовленный по 10.1.6. Переносят 2 см^3 этого раствора в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

Отбирают по 2,5 см^3 этого раствора, переносят в мерные колбы вместимостью 25 см^3, содержащие по 1 см^3 раствора метилового оранжевого для установления градуировочной характеристики, приготовленного по 10.1.4 и по 1 см^3 10 %-ного раствора серной кислоты, перемешивают и оставляют на 30 мин. Через 30 мин объем раствора в колбах доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность растворов по 10.3. Результат контроля признают удовлетворительным при выполнении условия (1) с нормативом контроля для хлора r_2^*, равным 11 % (см. приложение Б).

14.3.2 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 анализа.

14.4 Оперативный контроль точности измерений

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

14.5 Контроль повторяемости и точности измерений массовой концентрации хлора в газовых смесях

14.5.1 Данный вид контроля может быть реализован при наличии в лаборатории генератора газовых смесей, включающего источник микропотока хлора. При контроле проводят отбор и анализ двух проб газовой смеси одинаковой концентрации с выхода генератора. Контролируют повторяемость и точность результатов измерений.

14.5.2 Результаты контроля повторяемости признают удовлетворительными при выполнении следующих условий

$$\frac{2\cdot(X_{max}-X_{min})}{X_{max}+X_{min}}100 \le r_2 \ , \qquad (7)$$

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

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

r_2 – норматив контроля повторяемости результатов измерений при анализе проб, отобранных из газовой фазы, при P = 0,95 этот норматив составит 22 % (см. приложение Б).

Результаты контроля точности признают удовлетворительными при выполнении для каждой контрольной пробы условий

$$\frac{|X-C|}{C}100 \le K \quad (K=\delta), \qquad (8)$$

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

C – значение массовой концентрации хлора, приписанное газовой смеси на выходе генератора (при 0 ^{0}C и 101,3 кПа), мг/м^3;

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

К – норматив контроля точности результатов измерений массовой концентрации хлора (для Р = 0,95), равный 25 %.

14.5.3 Не реже одного раза в месяц производится проверка расхода воздуха при отборе проб хлора с помощью электроаспиратора. Для проверки используют ротаметр, имеющий метку расхода воздуха при отборе проб хлора, установленную с помощью газового счетчика. При необходимости корректируется метка ротаметра электроаспиратора.

Приложение А

(обязательное)

Методика приготовления аттестованных растворов бромата калия

А.1 Назначение и область применения

Методика приготовления аттестованного раствора бромата калия, представляющего собой имитатор массовой концентрации хлора, разработана в соответствии с РМГ 60 и регламентирует процедуру установления градуировочных зависимостей и контроля точности результатов измерения массовой концентрации хлора фотометрическим методом.

А.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице А.1

Таблица А.1

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора		
	АР1-Cl_2	АР2 – Cl_2	АР3 – Cl_2
Аттестованное значение растворов бромата калия, имитирующее массовую концентрацию хлора, мкг/см^3	1000	100	10
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации хлора, мкг/см^3	3,81	0,587	0,074

А.3 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам и реактивам

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

А.3.2 При выполнении измерений применяются реактивы, указанные в таблице А.2.

Таблица А.2

Реактивы	Обозначение документа	Квалификация
Вода дистиллированная	-	-
Калий бромноватокислый (бромат калия)	ГОСТ 445774	х.ч.

А.4 Приготовление аттестованных растворов бромата калия, представляющих собой имитатор массовых концентраций хлора

А.4.1 Приготовление аттестованного раствора АР1-Cl_2

Взвешивают 0,0784 г бромата калия с точностью до четвертого знака после запятой, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде, доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. Полученному раствору приписывают значение массовой концентрации хлора 1000 $мкг/см^3$.

А.4.2 Приготовление аттестованного раствора АР2-Cl_2

Пипеткой с одной меткой отбирают 10 $см^3$ раствора АР1-Cl_2, переносят его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хлора 100 $мкг/см^3$.

А.4.3 Приготовление аттестованного раствора АР3-Cl_2

Пипеткой с одной меткой отбирают 10 $см^3$ раствора АР2-Cl_2, переносят его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хлора 10 $мкг/см^3$.

А.4.4 Расчёт метрологических характеристик аттестованных растворов

А.4.4.1 Аттестованное значение раствора бромата калия, представляющего имитатор массовой концентрации хлора в растворе АР1-Cl_2, $мкг/см^3$, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{1000 \cdot m \cdot 1,2755 \cdot 1000}{V} = 999,9, \qquad (А.1)$$

где m – масса навески бромата калия, г;

1,2755 – коэффициент пересчета молярной массы бромата калия в эквивалентную ей массу хлора, г/моль;

V – вместимость мерной колбы, $см^3$.

А.4.4.2 Аттестованное значение массовой концентрации хлора в растворах АР2-Cl_2, $мкг/см^3$, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2}, \qquad (А.2)$$

где C_2 – значение массовой концентрации хлора, приписанное в растворе АР2-Cl_2;

C_1 – значение массовой концентрации хлора, приписанное аттестованному раствору АР1-Cl_2;

V_1 – номинальный объём раствора с концентрацией C_1, отбираемого пипеткой, $см^3$;

V_2 – вместимость мерной колбы, $см^3$.

А.4.4.3 Аттестованное значение массовой концентрации хлора в растворах АР3-Cl_2, $мкг/см^3$, рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_3}, \qquad (А.3)$$

где C_3 – значение массовой концентрации хлора, приписанное в растворе АР3-Cl_2;

C_2 – значение массовой концентрации хлора, приписанное аттестованному раствору АР2-Cl_2;

V_2 – номинальный объём раствора с концентрацией C_2, отбираемого пипеткой, $см^3$;

V_3 – вместимость мерной колбы, $см^3$.

А.4.4.4 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-Cl_2 выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \sqrt{\left(\frac{\Delta\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2}, \qquad (А.4)$$

где C_1 – приписанное раствору значение АР1-Cl_2 массовой концентрации хлора, $мкг/дм^3$;

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

μ – массовая доля основного вещества $KBrO_3$ в реактиве, приписанная реактиву квалификация х.ч., %;

Δm – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески бромата калия, г;

Δ V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, $см^3$;

V – вместимость мерной колбы, $см^3$.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-Cl_2 равен

$$\Delta_1 = 1000\sqrt{\left(\frac{0.2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0.0002}{0,0784}\right)^2 + \left(\frac{0.2}{100}\right)^2} = 3,81, \quad \text{мкг/см}^3.$$

А.4.4.5 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-Cl_2, Δ_2, $мкг/см^3$, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2\sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_1}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_2}{V_2}\right)^2}, \qquad (А.5)$$

где C_2 – приписанное раствору АР2-Cl_2 значение массовой концентрации хлора, $мкг/см^3$;

Δ_1 – предел возможного значения погрешности приготовления раствора с массовой концентрацией хлора, C_1;

C_1 – приписанное раствору АР1-Cl_2 значение массовой концентрации хлора, $мкг/см^3$;

ΔV_1 – предельное значение возможного отклонения объема мерной колбы от номинального значения, $см^3$;

V_1 – вместимость мерной колбы, $см^3$;

ΔV_2 – предельное значение возможного отклонения объёма раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, $см^3$;

V_2 – объем раствора АР1-Cl_2, отбираемый пипеткой, $см^3$.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-Cl_2 равен

$$\Delta_2 = 100\sqrt{\left(\frac{3{,}81}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}04}{10}\right)^2} = 0{,}587, \qquad \text{мкг/см}^3.$$

А.4.4.6 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР3-Cl_2 выполняют по формуле

$$\Delta_3 = C_3\sqrt{\left(\frac{\Delta_2}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_2}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_3}{V_3}\right)^2}, \qquad (А.6)$$

где C_3 – приписанное раствору АР3-Cl_2 значение массовой концентрации хлора, мкг/см^3;

Δ_2 – предел возможного значения погрешности приготовления раствора с массовой концентрацией хлора C_2;

C_2 – приписанное раствору АР2-Cl_2 значение массовой концентрации хлора, мкг/см^3;

ΔV_2 – предельное значение возможного отклонения объема мерной колбы от номинального значения, см^3;

V_2 – вместимость мерной колбы, см^3;

ΔV_3 – предельное значение возможного отклонения объёма раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см^3;

V_3 – объем раствора АР2-Cl_2, отбираемый пипеткой, см^3.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР3-Cl_2 равен

$$\Delta_2 = 10\sqrt{\left(\frac{0{,}587}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{.}04}{10}\right)^2} = 0{,}074\ . \qquad \text{мкг/см}^3$$

А.5 Требования безопасности, охраны окружающей среды

Требования безопасности приведены в разделе 7.

А.6 Требования к квалификации операторов

Требования к квалификации операторов приведены в разделе 8.

А.7 Требование к упаковке и маркировке

Аттестованный раствор помещают в колбу с пришлифованной пробкой. На колбу наносят маркировку с указанием массовой концентрации хлора и даты приготовления.

А.8 Условия хранения

А.8.1 Аттестованный раствор АР1-Cl_2 хранят в герметично закрытой склянке в холодильнике не более 1 месяца.

А.8.2 Аттестованный раствор АР2-Cl_2 хранят в герметично закрытой склянке в холодильнике не более 1 месяца.

А.8.3 Аттестованный раствор АР3-Cl_2 хранят в герметично закрытой склянке в холодильнике не более 1 сут.

Приложение Б
(обязательное)

Нормативы для проведения внутреннего контроля

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

Таблица Б.1

Наименование операции	Номер пункта настоящей методики	Способ расчета	Норматив
Проверка приемлемости результатов измерений оптической плотности раствора, проанализированного на содержание хлора: а) при градуировке (n = 5); б) при контроле стабильности градуировочной характеристики (n = 3).	10.3	Размах результатов n измерений е.о.п. раствора, проанализированного на содержание хлора, отнесенный к среднему арифметическому $\frac{D_{i\,max} - D_{i\,min}}{\overline{D_i}} 100 \le r_5$	(для P = 0,95) r^*_3 = 13 % r^*_5 = 15 %
Проверка приемлемости градуировочной характеристики	10.3	Вычисляют по формуле (2) $\frac{m_i^* - m_i}{m_i} 100 \le \delta$	δ^* = 13 %
Контроль стабильности градуировочной характеристики	14.2	Вычисляют по формуле (2) $\frac{m_i^* - m_i}{m_i} 100 \le \delta$	δ^* = 13 %
Оперативный контроль повторяемости результатов измерений оптической плотности растворов	14.3	Разность результатов двух измерений, отнесенная к их среднему арифметическому	(для P = 0,95) r^*_2 = 11 %
Контроль точности результатов измерений массовой концентрации хлора в газовой смеси	14.4	Модуль относительного отклонения среднего результата двух измерений от приписанного значения массовой концентрации хлора в газовой смеси	для P = 0,95) δ = 25 %
Оперативный контроль повторяемости результатов измерения концентрации хлора в газовой смеси	14.4	Разность результатов измерения двух проб, последовательно отобранных из поверочной газовой смеси по формуле (8)	(для P = 0,95) δ = 22 %

Окончание таблицы Б.1

Наименование операции	Номер пункта настоящей методики	Способ расчета	Норматив
Контроль точности измерения объема пробы воздуха	10.2	Разность результатов измерения объема пробы воздуха счетчиком и ротаметром, отнесенная к показаниям газового счетчика	1400 $см^3$ 14 %

Приложение В

(рекомендуемое)

Контрольные карты Шухарта

В.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.

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

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

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 $\sigma_r^* = 4$ (см. таблицу 8).

Расчет предела предупреждения UCL и предела действия LCL выполняется по формулам

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

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

где D_1 и D_2 – коэффициент для двух параллельных измерений.

Для предела предупреждения $D_1 = 2,834$, для предела действия $D_2 = 3,686$.

При этом все значения, наносимые на контрольную карту, выражают в относительных величинах в процентах.

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

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

где r^* – значение предела повторяемости;

X_1 и X_2 – количество хлора, найденное в пробе, мкг.

В.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.

В.4 В течение определенного промежутка времени при проведении внутрилабораторного контроля точности определения хлора оперативный контроль прецизионности в условиях повторяемости был выполнен тридцать раз, при этом использовался один и тот же контрольный раствор с концентрацией 2 мкг хлора в 5 см^3 пробы. Результаты контроля приведены в таблице В.1.

Таблица В.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	$r^* = 100 \cdot \frac{\lvert X_1 - X_2 \rvert}{\overline{X}}$, %
2,10	1,90	0,200	2,00	10,0
2,20	2,10	0,100	2,15	4,7
2,20	1,90	0,300	2,05	14,6
2,05	2,00	0,050	2,00	2,5
2,10	2,00	0,100	2,05	4,9
1,90	1,85	0,050	1,90	2,6
2,05	1,95	0,100	2,00	5,0
2,00	1,95	0,050	2,00	2,5
1,85	1,95	0,100	1,90	5,3
2,15	2,05	0,100	2,10	4,8
2,20	2,15	0,050	2,20	2,3
2,00	1,950	0,050	2,00	2,5
1,95	2,000	0,050	2,00	2,5
2,00	2,000	0,000	2,00	0,0
2,10	2,000	0,100	2,05	4,9
1,90	1,850	0,050	1,90	2,6

Окончание таблицы В.1

X_1, мкг/5 см^3	X_2, мкг/5 см^3	$\lvert X_1 - X_2 \rvert$, мкг/5 см^3	$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$, мкг/5 см^3	$r^* = 100 \cdot \frac{\lvert X_1 - X_2 \rvert}{\overline{X}}$, %
1,85	1,800	0,050	1,80	2,8
1,95	1,850	0,100	1,90	5,3
2,00	2,100	0,100	2,05	4,9
2,20	2,000	0,200	2,10	9,5
1,95	1,800	0,150	1,90	7,9
2,05	1,850	0,200	2,00	10,0
2,00	1,950	0,050	2,00	2,5
1,85	1,800	0,050	1,80	2,8
2,50	2,520	0,020	2,50	0,8
2,48	2,485	0,005	2,50	0,2
2,47	2,480	0,010	2,50	0,4
2,00	1,950	0,050	2,00	2,5
1,95	1,900	0,050	1,90	2,6
2,05	2,100	0,050	2,10	2,4

В.5 Находим: средняя линия 1,128·4 = 4,5 %, предел предупреждения 2,834·4 = 11,3 %, предел действия 3,686·4 = 14,7 %. Построенная карта Шухарта приведена на рисунке В.1.

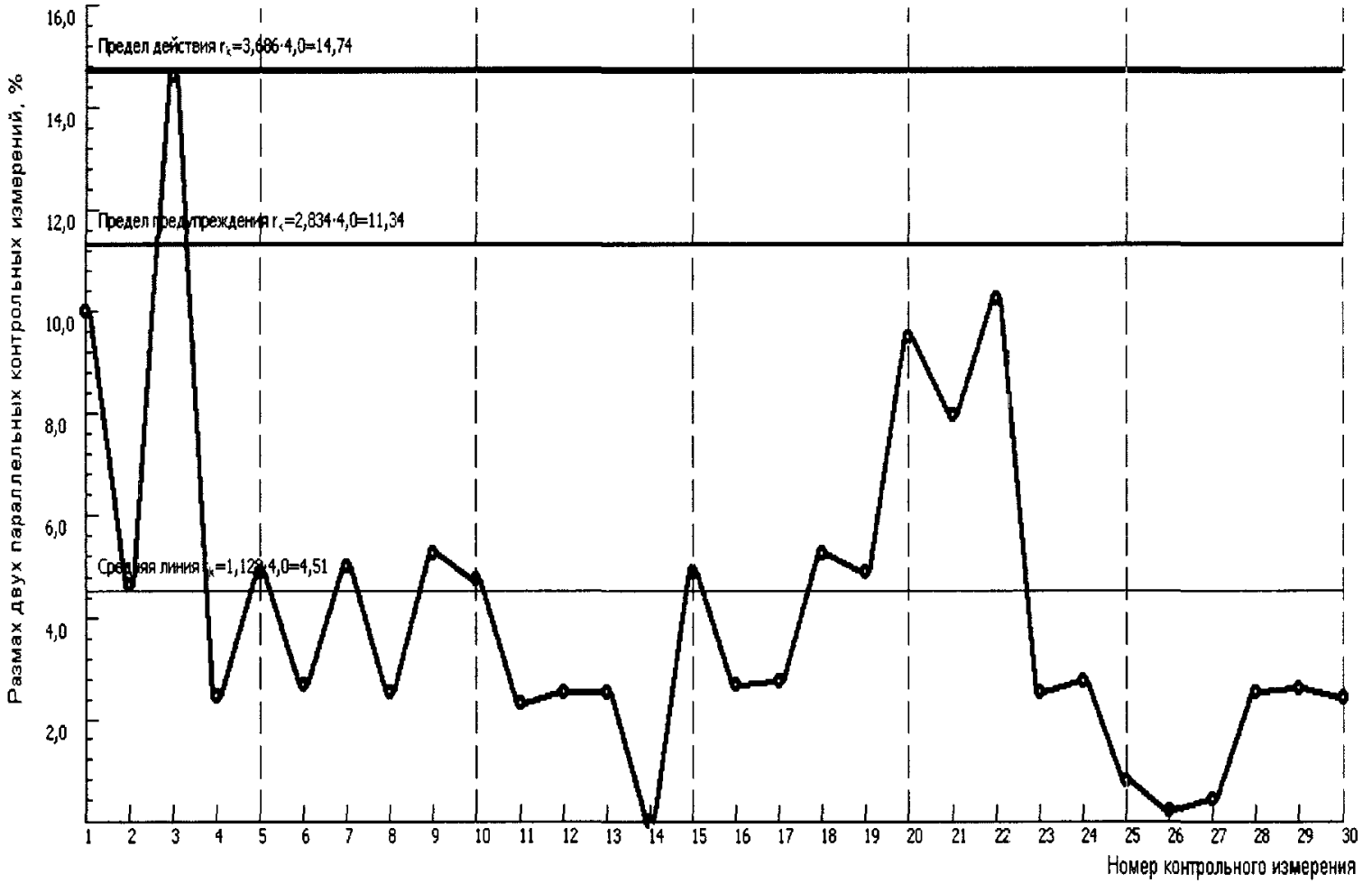

Рисунок В.1 - Пример построения карты Шухарта для контроля прецизионности в условиях сходимости (повторяемости)

Библиография

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

Ключевые слова: анализ атмосферного воздуха, хлор, мониторинг загрязнения атмосферы, фотометрический метод по ослаблению окраски раствора метилового оранжевого

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

№ 18.15.798/01.00305-2011/2014

Методика измерений массовой концентрации хлора в пробах атмосферного воздуха фотометрическим методом по ослаблению окраски раствора метилового оранжевого,
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 52.04.798-2014 «Массовая концентрация хлора в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений фотометрическим методом по ослаблению окраски раствора метилового оранжевого»,

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 М.П. **В.М. Шершаков**
Дата выдачи: 16.04.2014

1

Приложение
к «Свидетельству об аттестации
методики (метода) измерений»
№ 18.15.798/01.00305-2011/2014

Метрологические характеристики

Результаты аттестации РД 52.04.798–2014 «Массовая концентрация хлора в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений фотометрическим методом по ослаблению окраски раствора метилового оранжевого»,
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, %
Хлор	От 0,05 до 0,72 включ	8,0	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, %
Хлор	От 0,05 до 0,72 включ	22	31

При реализации методики измерений в лаборатории обеспечивают
– контроль исполнителем проведения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры),
– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).
Алгоритм контроля исполнителем процедуры проведения измерений приведен в документе на методику измерений РД 52.04.798–2014.
Периодичность контроля и контроль стабильности результатов измерений устанавливают в Руководстве по качеству лаборатории.

Начальник ЦМТР **А.Ф. Ковалев**

gost.e-ecolog.ru