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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ **РД 52.04.796–2014**

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ СЕРОУГЛЕРОДА В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА. Методика измерений фотометрическим методом

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 52.04.796–2014

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ СЕРОУГЛЕРОДА В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА. Методика измерений фотометрическим методом

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 № 18.18.796/01.00305-2011/2014

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» от 20.06.2014 за номером РД 52.04.796-2014

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 5.2.7.5 «Сероуглерод: отбор проб на пленочный сорбент»

Содержание

1 Область применения 1

2 Нормативные ссылки 1

3 Термины, определения и сокращения 3

4 Требования к показателям точности измерений 3

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

6 Метод измерений 7

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды 8

8 Требования к квалификации операторов 8

9 Требования к условиям измерений 9

10 Подготовка к выполнению измерений 10

10.1 Приготовление растворов 10

10.2 Установление градуировочной характеристики 13

10.3 Построение градуировочного графика 14

10.4 Подготовка сорбционных трубок к работе 15

10.5 Подготовка сорбционных трубок к отбору проб 15

10.6 Подготовка электроаспиратора к отбору проб 16

10.7 Обор проб 17

11 Порядок выполнения измерений 17

12 Обработка результатов измерений 18

13 Оформление результатов измерений 19

14 Контроль точности результатов измерений 20

14.1 Требования к контролю качества 20

14.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики 21

14.3 Оперативный контроль результатов измерений концентрации сероуглерода в растворе 22

14.4 Оперативный контроль точности измерений массовой концентрации сероуглерода в газовых смесях 23

14.5 Оперативный контроль точности измерений 23

Приложение А (обязательное) Методика приготовления аттестованных растворов сероуглерода АР1-CS_2 и АР2-CS_2 25

Приложение Б (обязательное) Нормативы для проведения внутреннего контроля 31

Приложение В (рекомендуемое) Контрольные карты Шухарта 33

Библиография 37

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ СЕРОУГЛЕРОДА В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА. Методика измерений фотометрическим методом

Дата введения 2015-07-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации сероуглерода CS_2 в атмосферном воздухе фотометрическим методом при проведении разовых отборов. Диапазон измерений массовой концентрации сероуглерода от 0,02 до 0,4 мг/м^3 при объеме пробы воздуха 60 дм^3.

1.2 Настоящая методика предназначена для использования в лабораториях, выполняющих измерения в области мониторинга 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 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 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 разделе 5, А.3 (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 введены и применены следующие сокращения:

ПДК - предельно допустимые концентрации;

ТБ - техника безопасности;

ГСО - государственный стандартный образец;

ч. - чистый;

ч.д.а. - чистый для анализа;

ТМДТ – тетраметилдипропилентриамин.

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 сероуглерода.

4.2 В соответствии с ГН 2.1.6.1338 максимальная разовая предельно допустимая концентрация сероуглерода составляет 0,03 мг/м^3, среднесуточная концентрация составляет 0,005 мг/м^3

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

Т а б л и ц а 1 - Диапазон измерений, значения показателей качества (количественная оценка) повторяемости, воспроизводимости, точности методики измерений сероуглерода

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 0,02 до 0,4	6	17	12	32	25

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 434 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 25-2021.003-88	СО $С_{пр}$-2б-010
Барометр анероид М-67	ТУ 2504-1797-75	От 610 до 790 мм рт. ст.
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 4213-004.733 327-21-2005 производитель ЗАО «Оптек»	Предел основной относительной погрешности объема отобранной пробы ± 5 %
Счетчик газа диафрагменный тип BKG (1,6)	Государственный реестр № 14080-01	Пределы допустимой погрешности ± 3 %
Электронный таймер	-	Должен обеспечивать автоматическое включение и отключение аспиратора через заданные промежутки времени, дискретность включений – не менее двенадцати раз в 1 сут, погрешность установки времени срабатывания таймера не больше ± 1 мин, общий период работы таймера не менее 24 ч, период единичного включения (30 ± 1) мин

Окончание таблицы 2

Наименование средств измерения	Обозначение документа	Метрологические характеристики
Сушильный шкаф	ШС-80-01	Диапазон рабочих температур от 50 ^{0}С до 200 ^{0}С
Колбы мерные исполнения 2, класс точности 2	ГОСТ 1770-74	Вместимость 50 см^3 - 8 шт., вместимость 100 см^3 - 2 шт.,
Пипетки градуированные исполнения 1, класс точности 2	ГОСТ 29227-91	Вместимость 25 см^3 - 2 шт.
Пипетки градуированные исполнения 1, класс точности 2	ГОСТ 29227-91	Вместимость 1 см^3 - 1 шт.; вместимость 5 см^3 - 2 шт., вместимость 10 см^3 - 1 шт.
Бюретки исполнения 1, класс точности 2	ГОСТ 29251-91	Вместимость 25 см^3, с ценой деления 0,1 см^3 - 2 шт.
Государственный стандартный образец (ГСО) состава водного раствора сероуглерода в этаноле с массовой концентрацией 1 г/дм^3.	Государственный реестр № 0540-03	Пределы допускаемой погрешности (при Р = 0,95) ± 1 %
Пробирки П1-16-150 ХС	ГОСТ 25336-82	Диаметр 16 мм, высота 150 мм
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

Вспомогательные устройства	Обозначение документа	Характеристики устройств
Трубки сорбционные	ТУ 25-1110.039-82	СТ 412 или СТ 212
Заглушки	-	Отрезки полихлорвиниловой или резиновой трубки длиной 30 мм, внутренним диаметром 12 мм, закрытые с одной стороны стеклянной или пластиковой пробкой.
Поглотительный патрон	-	Стеклянная трубка диаметром 15 мм, длиной 100 мм

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

Таблица 4

Реактивы	Обозначение документа	Квалификация
Глицерин	ГОСТ 6259-75	ч.д.а.
Сероуглерод	Импортный для синтеза	Не менее 99,9 %
Диэтилдитиокарбамат натрия	ГОСТ 8864-71	ч.д.а.
Кальций хлористый	ТУ6-09-4578-81	ч.д.а.
Крахмал растворимый	ГОСТ 10163-76	
Медь уксуснокислая	ГОСТ 5852-79	ч.д.а.
Натрий уксуснокислый	ГОСТ 199-78	ч.д.а.
Спирт этиловый,	ГОСТ Р-51652-2000	Ректификованный
Соль динатриевая этилендиамин – N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты (Трилон Б)	ГОСТ 10652-73	ч.д.а.
Тетраметилдипропилентриамин (ТМДТ) (3,3'-иминобис (N,N'-диметилпропиламин))	-	ч.
Цинк уксуснокислый	ГОСТ 5823-78	ч.д.а.
Кирпич легковесный шамотный дроблёный	ГОСТ 5040-96	Фракция 1-2 мм

6 Метод измерения

6.1 Метод измерений по [1], [2], [3] основан на улавливании сероуглерода из воздуха пленочным хемосорбентом и фотометрическом его определении по соединению, образующемуся в результате взаимодействия сероуглерода, ТМДТ и ацетата меди.

6.2 Мешающее влияние сероводорода и диоксида серы устраняется улавливанием их фильтрами с твердыми сорбентами.

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды

7.1 При выполнении измерений массовой концентрации сероуглерода в пробе атмосферного воздуха необходимо соблюдать правила по технике безопасности (ТБ) на сети Росгидромета [4], 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 12.0.004 и быть обеспечено средствами пожаротушения по ГОСТ 12.4.009;

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

Организацию обучения работников безопасности труда следует осуществлять по ГОСТ 12.0.004.

7.4 Сероуглерод - токсичное вещество. Поэтому все работы с ним необходимо проводить в резиновых перчатках и в вытяжном шкафу.

8 Требования к квалификации операторов

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

8.2 Оператор, занимающийся отбором проб, должен уметь правильно подсоединить поглотительное устройство (поглотитель Рыхтера, сорбционную трубку или систему сорбционных трубок согласно настоящей мето-

дике) к электроаспиратору, установить показания ротаметра на нужной величине расхода воздуха и снять показания счетчика в начале и конце отбора.

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

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

9 Требования к условиям выполнения измерений

9.1 При выполнении измерений в химической 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 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 гПа4

(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 минус 10 ^{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 Раствор для обработки сорбционных трубок готовят следующим образом:

- 0,2 г уксуснокислой меди растворяют в 100 см^3 ТМДТ;
- раствор используют для обработки сорбционных трубок;
- срок хранения этого раствора в холодильнике 1 месяц.

10.1.2 Трилон Б, 1 %-ный раствор готовят путем растворения 5 г трилона Б в 500 см^3 дистиллированной воды.

10.1.3 Смешанный реактив для установления градуировочной характеристики готовят путем смешивания 40 см^3 1 %-ного раствора трилона Б, 40 см^3 раствора для обработки сорбционных трубок и 420 см^3 этилового спирта. Полученный раствор используют при приготовлении растворов для градуировки.

10.1.4 Аттестованный раствор для градуировки с массовой концентрацией сероуглерода 10 мкг/см^3 готовят путём разбавления 1 см^3 ГСО сероуглерода с массовой концентрацией 1 г/дм^3 (см. таблицу 2) этиловым спиртом в мерной колбе вместимостью 100 см^3.

Примечание – При отсутствии ГСО аттестованные растворы готовят из импортного сероуглерода с чистотой не менее 99 % по приложению А.

10.1.5 Порошок легковесного огнеупорного кирпича (фракция 1-2 мм) промывают горячей дистиллированной водой, высушивают в сушильном шкафу. Используют для приготовления сорбента по 10.1.6 и осушителя по 10.1.7.

10.1.6 Сорбент для улавливания сероводорода и диоксида серы из анализируемого воздуха готовят из порошка легковесного огнеупорного кирпича (фракция 1-2 мм), который смачивают смесью (1:1) насыщенных растворов ацетатов натрия и цинка с добавкой 10 % (по объему) глицерина. Избыток раствора сливают и сорбент высушивают при температуре от 90 ^{0}С до 100 ^{0}С.

10.1.7 Осушитель воздуха готовят из порошка легковесного огнеупорного кирпича (фракция 1-2 мм), который смачивают насыщенным раствором хлористого кальция. Избыток раствора сливают и сорбент высушивают при температуре от 150 ^{0}С до 160 ^{0}С.

10.1.8 Поглотительный патрон заполняют 5 см^3 сорбента для поглощения H_2S и SO_2 и 10 см^3 осушителя воздуха. Сорбенты разделяют между собой тампонами из стекловаты.

10.2. Установление градуировочной характеристики

10.2.1 Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности от массы сероуглерода в анализируемой пробе, устанавливают по растворам для градуировки, приготовленным в пяти сериях. Каждую серию, состоящую из восьми растворов для градуировки, готовят из свежеприготовленного раствора сероуглерода по 10.1.4. Растворы для градуировки готовят в мерных колбах вместимостью 50 см^3, для чего в каждую колбу приливают от 25 до 30 см^3 смешанного реактива, рабочего раствора по 10.1.4 согласно таблице 5, доводят до метки смешанным реактивом и тщательно перемешивают.

Таблица 5 – Растворы сероуглерода для установления градуировочной характеристики

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем раствора сероуглерода для градуировки с массовой концентрацией 10 мкг/см^3, см^3	1	2	4	6	8	10	15	20
Масса сероуглерода в 5 см^3 пробы, мкг	1	2	4	6	8	10	15	20

10.2.2 Для установления градуировочной характеристики через 10 мин после приготовления измеряют оптическую плотность растворов, содержащихся в колбах, по отношению к дистиллированной воде. Измерения производят в кюветах с расстоянием между гранями 10 мм при длине волны 434 нм, соответствующей максимуму светопоглощения тиокарбамата меди.

10.2.3 В качестве нулевой пробы используют смешанный реактив для установления градуировочной характеристики. Значение величины оптической плотности этого раствора, среднее из трех измерений, не должно превышать 0,02. В том случае, если оно превышает эту величину, необходимо проверить чистоту посуды, измерительных кювет, качество дистиллированной воды и приготовленных реактивов.

Действительные значения оптической плотности находят по разности значений оптической плотности растворов для градуировки и нулевого.

Пример записи результатов измерения оптической плотности растворов для градуировки приводится в таблице 6.

Т а б л и ц а 6 – Результаты измерения оптической плотности растворов для градуировки

Номер раствора для градуировки (i)	Соответствует массе сероуглерода 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	1	$D_{1,1}$	...	...	...	$D_{1,5}$	$\overline{D}_1$
2	2	$D_{2,1}$	...	...	...	$D_{2,5}$	...
3	4	$D_{3,1}$	...	...	...	$D_{3,5}$	...
4	6	$D_{4,1}$	...	...	...	$D_{4,5}$	...
5	8	$D_{5,1}$	...	...	...	$D_{5,5}$	...
6	10	$D_{6,1}$	...	...	...	$D_{6,5}$	...
7	15	$D_{7,1}$	...	...	...	$D_{7,5}$	...
8	20	$D_{8,1}$	...	...	...	$D_{8,5}$	$\overline{D}_8$

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

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

где $D_{i,max}$ и $D_{i,min}$ – 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_n^* – предел повторяемости результатов измерений оптической плотности раствора (соответствует вероятности P = 0,95), %. Для числа измерений n = 5 предел повторяемости r_5^* = 15 % (см. приложение Б).

10.3 Построение градуировочного графика

10.3.1 В качестве аналитического сигнала при построении градуировочного графика используют величины, определяемые как разность сред-

них значений оптической плотности растворов для градуировки и нулевого раствора.

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

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

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

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

- 1 см по оси абсцисс X соответствует массе m, равной 0,50 мкг сероуглерода в 5 см^3 раствора;

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

Примечание - Вместо графика можно использовать коэффициент, рассчитанный методом наименьших квадратов для функции вида M = K·Y.

10.3.3 Проверку приемлемости градуировочной характеристики проводят по исходным данным, которые использовались для её построения. Для этого используют максимальные (по модулю) значения аналитических сигналов всех растворов, применявшихся для её построения (см. таблицу 5). По их величине и по градуировочной характеристике определяют массу сероуглерода в 5 см^3 раствора m_i, мкг.

10.3.4 Установленную градуировочную характеристику признают приемлемой при выполнении условия

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

где m_i^* – значение массы сероуглерода в 5 см^3 i-го раствора для градуировки, найденное по градуировочной характеристике для соответству-

ющего аналитического сигнала Y_i, мкг;

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

$K^* = \delta^*$ – норматив приемлемости градуировочной характеристики сероуглерода, равный 20 % (см. приложение Б).

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

10.4 Подготовка сорбционных трубок к работе

Новые сорбционные трубки заливают дистиллированной водой и кипятят, меняя дистиллированную воду два-три раза. Затем сорбционные трубки промывают еще два-три раза дистиллированной водой и сушат при температуре от 100 ^{0}С до 200 ^{0}С. После каждого анализа сорбционные трубки тщательно промывают дистиллированной водой и сушат.

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

10.5 Подготовка сорбционных трубок к отбору проб

В чистую сухую сорбционную трубку со стороны сорбента заливают 0,2 см^3 раствора для обработки сорбционных трубок при использовании СТ 212 или 0,4 см^3 для СТ 412. 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 и упаковывают в полиэтиленовые пакеты. Хранить только в

холодильнике не более недели. Одновременно с сорбционными трубками, предназначенными для отбора проб, также готовят и направляют на пост наблюдений сорбционные трубки, используемые в качестве нулевых проб. На посту и в лаборатории все подготовленные сорбционные трубки хранят в одинаковых условиях.

10.6 Подготовка электроаспиратора к отбору проб

10.6.1 Если для отбора проб используют не электроаспиратор УОПВ 4-40 со встроенным газовым счетчиком, а электроаспиратор другой модели, например ОП-412 ТЦ, подготовка его к отбору заключается в проверке показаний ротаметра по газовому счетчику. При помощи газового счетчика определяют действительное значение величины расхода 2,0 дм^3/мин. Для этого к входу ротаметра с расходом от 0,2 до 2 дм^3/мин присоединяют обычно используемые при отборе проб сорбционные трубки и колонку. К входу этой системы присоединяют газовый счетчик, включают аспиратор, устанавливают по ротаметру расход 2 дм^3/мин и пропускают воздух в течение 30 мин.

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

10.6.3 Далее периодически контролируют счетчиком действительную величину расхода воздуха при установленном по ротаметру расходе 2 дм^3/мин. Разница между объемом, измеренным газовым счетчиком и при помощи ротаметра, не должна превышать 3000 см^3 (5 %).

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

Рекомендуемая частота контроля при постоянной работе - 1 раз в месяц.

10.7 Отбор проб

10.7.1 Для определения разовой массовой концентрации сероуглерода исследуемый воздух аспирируют с расходом 2 $дм^3$/мин в течение 30 мин через сорбционную трубку СТ 412 или две последовательно соединенные сорбционные трубки СТ 212, подготовленные к отбору. При отборе поглотительный патрон с фильтром для очистки и осушки воздуха и сорбционные трубки укрепляют в вертикальном положении. Воздух должен идти последовательно через фильтр очистки, осушитель воздуха и затем сорбционные трубки. Сорбционные трубки необходимо защищать от света экраном из черной бумаги или фольги. Пробы сразу же после отбора закрывают заглушками, упаковывают в полиэтиленовый мешок и помещают в морозильную камеру или термос со льдом. В этих условиях пробы хранят не более двух дней.

10.7.2 Сорбент для поглощения SO_2 и H_2S можно использовать в течение 6 месяцев, а осушитель воздуха меняют ежедневно. Для регенерации его высушивают при температуре от 150 ^{0}С до 160 ^{0}С в течение 2 ч.

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

11 Порядок выполнения измерений

При определении массы сероуглерода в отобранной пробе должны быть выполнены следующие операции:

- сорбционную трубку СТ 412 или две сорбционные трубки СТ 212 помещают в один стаканчик вместимостью от 25 до 50 $см^3$;

- приливают 5,2 $см^3$ этилового спирта и 0,4 $см^3$ 1 %-ного раствора трилона Б.

Путем нескольких прокачиваний при помощи резиновой груши переводят абсорбат в раствор и оставляют на 10 мин до полного развития окраски. После этого сорбционные трубки вынимают, выдувают с помощью резиновой груши остатки раствора и измеряют оптическую плотность анализируемого раствора. Измерения проводят в кюветах с расстоянием между гранями 10 мм при длине волны 434 мм. Одновременно с пробами проводят измерение нулевой пробы из партии сорбционных трубок, отправленных на пункт, но не использованных для отбора. В зависимости от того какие сорбционные трубки применялись для отбора, при подготовке нулевой пробы используют сорбционную трубку СТ 412 или две СТ 212 и анализируют их аналогично пробам. Массу сероуглерода в пробе находят с помощью градуировочной характеристики по разности измерений оптической плотности растворов пробы и нулевого.

12 Обработка результатов измерений

12.1 Объем взятого на анализ воздуха приводят к нормальным условиям по формуле

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

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

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

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

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

Примечание - 1 мм рт. ст. = 1,33 гПа

12.2 Массовую концентрацию сероуглерода в исследуемом объеме воздуха находят по формуле

$$C = \frac{m \cdot V_P}{V_0 \cdot V_a}, \qquad \text{мг/дм}^3 \qquad (5)$$

где m – масса пробы сероуглерода, найденная по градуировочной характеристике, мкг;

V_P – объем раствора, см^3, используемый для извлечения пробы (6 см^3);

V_0 – объем воздуха, взятый на анализ, приведенный к нормальным условиям, дм^3;

V_a – объем раствора, см^3, используемый при установлении градуировочной характеристики (5 см^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 Результаты измерений приводят в виде

$$C_{cs_2} \pm 0{,}01 \cdot \delta \cdot C_{cs_2}, \text{ мг/м}^3 \text{ при P = 0,95} \qquad (6)$$

где C_{CS_2} – массовая концентрация сероуглерода в воздухе, мг/м^3;

δ – относительная погрешность, указанная 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

$C_{CS_2} = (0{,}04 \pm 0{,}01)$ мг/м^3.

13.3 Если массовая концентрация сероуглерода ниже нижней границы измерений, то производят следующую запись в рабочем журнале: массовая концентрация сероуглерода менее 0,02 мг/м^3.

14 Контроль точности результатов измерений

14.1 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 приведены в приложении Б.

Эти нормативы рассчитаны на основании показателей, полученных в лаборатории в условиях внутрилабораторной прецизионности и представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Характеристики погрешности и её составляющих стадии анализа жидких проб

Диапазон измерений, мкг/ 5 см^3	Показатель повторяемости σ_r^*, %	Показатель воспроизводимости σ_R^*, %	Показатель точности δ^*, %
От 1,0 до 20,0	4	9	20

14.1.2 Периодичность контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в «Руководстве по качеству лаборато-

рии».

14.1.3 Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя методы контроля стабильности стандартного отклонения прецизионности в условиях повторяемости, при этом используют контрольные карты Шухарта, которые строят с учетом рекомендаций РМГ-76. Пример построения контрольной карты приведен в приложении В.

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

14.1.4 При неудовлетворительных результатах контроля, например, превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

14.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

14.2.2 Для обеспечения достоверности результатов анализов регулярно проводят проверку градуировочного графика и оперативный контроль показателей качества, нормативы которого приведены в приложении Б. Проверку градуировочного графика следует проводить при каждой смене партии реактивов, но не реже одного раза в квартал.

14.2.3 Контроль проводят по растворам, приготавливаемым аналогично растворам для градуировки № 2 и № 7 (см. таблицу 5). Каждый раствор готовят в трех сериях; одновременно готовят нулевой раствор. Изме-

рения оптической плотности растворов проводят по 10.2. Проверку приемлемости трех результатов измерений оптической плотности растворов проводят по условию (1) с нормативом для сероуглерода r_3^*, равным 13 % (см. приложение Б).

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

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

14.3 Оперативный контроль повторяемости результатов измерений концентрации сероуглерода в растворе

14.3.1 Оперативный контроль повторяемости проводят один раз в день, анализируя вместе с элюатами с сорбционных трубок две одинаковые дозы контрольного раствора. Средством контроля служит раствор с массовой концентрацией 10 мкг/см^3 сероуглерода. Его готовят путем разведения исходного раствора по 10.1.4.

14.3.2 При контроле повторяемости отбирают по 0,5 см^3 этого раствора, добавляют по 0,4 см^3 раствора для пропитки сорбционных трубок, раствора трилона Б и по 3,7 см^3 этилового спирта. Измеряют оптическую плотность согласно 10.2. Результат контроля признают удовлетворительным при выполнении условия (1) с нормативом контроля для сероуглерода r_2^*, равным 11 % (см. приложение Б).

14.3.3 Результаты измерений 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 Контроль повторяемости измерений массовой концентрации сероуглерода в газовых смесях

14.4.1 Контроль повторяемости измерений может быть реализован при наличии в лаборатории генератора газовых смесей, включающего источник микропотока сероуглерода. При контроле проводят отбор и анализ двух проб газовой смеси одинаковой концентрации с выхода генератора. Контролируют повторяемость результатов измерений. Результаты контроля повторяемости признают удовлетворительными при выполнении следующего условия

$$\frac{2\cdot(X_{max}-X_{min})}{X_{max}+X_{min}}\cdot 100 \le r_{2CS_2}, \qquad (7)$$

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

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

r_{2CS} – нормативы контроля повторяемости результатов измерений. При анализе проб, отобранных из газовой фазы, при P = 0,95 этот норматив составляет 15 % (см. приложение Б).

14.5 Оперативный контроль точности измерений

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

14.5.2 Контроль точности измерений массовой концентрации сероуглерода в газовых смесях может быть реализован при наличии в лаборатории генератора газовых смесей, включающего источник микропотока се-

роуглерода. При контроле проводят отбор и анализ двух проб газовой смеси одинаковой концентрации с выхода генератора. Контролируют точность результатов измерений.

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

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

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

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

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

K – норматив контроля точности результатов измерений массовой концентрации сероуглерода (для P = 0,95).

Примечание - K = δ.

Приложение А

(обязательное)

Методика приготовления аттестованных растворов сероуглерода АР1-CS_2 и АР2-CS_2

А.1 Назначение и область применения

Методика приготовления аттестованных растворов сероуглерода разработана в соответствии с РМГ 60 и регламентирует процедуру, предназначенную для установления градуировочных зависимостей и контроля точности результатов измерения массовой концентрации сероуглерода 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-CS_2	АР2-CS_2
Аттестованное значение массовой концентрации сероуглерода, мкг/см^3	704	10
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации сероуглерода, (Р = 0,95), мкг/см^3	8,8	0,16

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 приготовлении аттестованных растворов применяют реактивы, указанные в таблице А.2.

Таблица А.2

Реактивы	Обозначение документа	Квалификация
Сероуглерод	Импортный для синтеза	не менее 99 %
Спирт этиловый, ректификат	ГОСТ 5962-67	-

А.4 Приготовление аттестованных растворов сероуглерода

А.4.1 Приготовление аттестованного раствора АР1-CS_2

В мерную колбу с притёртой пробкой вместимостью 50 $см^3$ вливают около 20 $см^3$ этилового спирта, закрывают пробкой и взвешивают на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой. Затем добавляют одну-две капли сероуглерода и колбу взвешивают вторично. По разности результатов взвешиваний находят величину навески сероуглерода, она может быть от 0,03 до 0,05 г. Содержимое колбы доводят до метки этиловым спиртом и тщательно перемешивают. Вычисляют массу сероуглерода в 1 $см^3$ раствора. При величине навески 0,0352 г полученному раствору приписывают массовую концентрацию сероуглерода 704 $мкг/см^3$.

А.4.2 Приготовление аттестованного раствора АР2-CS_2

А.4.2.1 Градуированной пипеткой вместимостью 2 $см^3$ отбирают объём раствора АР1-CS_2, необходимый для получения аттестованного раствора с массовой концентрацией 10 $мкг/см^3$ CS_2.

А.4.2.2 Если использовали раствор АР1-CS_2 с массовой концентрацией 704 $мкг/см^3$, объём этого раствора, необходимый для получения раствора АР2-CS_2 с массовой концентрацией 10 $мкг/см^3$, рассчитывают по формуле

$$V_{AP1-CS_2} = \frac{10 \cdot 100}{704}, \qquad (А.1)$$

где 100 – вместимость мерной колбы, $см^3$;

10 – массовая концентрация раствора АР2-CS_2;

704 – массовая концентрация, приписанная раствору АР1-CS_2.

А.4.2.3 Тогда согласно результатам расчета 1,42 $см^3$ раствора АР1-CS_2 переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки этиловым спиртом. Полученному раствору АР2-CS_2 приписывают массовую концентрацию сероуглерода 10 $мкг/см^3$.

А.4.3 Расчёт метрологических характеристик аттестованных растворов

А.4.3.1 Аттестованное значение массовой концентрации сероуглерода в растворе АР1-CS_2, $мкг/см^3$, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{1000 \cdot m \cdot 1000}{V}, \qquad (А.2)$$

где m – масса навески сероуглерода, г;

V – вместимость мерной колбы, $см^3$.

А.4.3.2 Аттестованное значение массовой концентрации сероуглерода в растворе АР2-CS_2, $мкг/см^3$, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2}, \qquad (А.3)$$

где C_2 – значение массовой концентрации сероуглерода, приписанное раствору АР2-CS_2;

C_1 – значение массовой концентрации сероуглерода, приписанное аттестованному раствору АР1-CS_2;

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

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

А.4.3.3 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-CS_2, Δ_1, $мкг/дм^3$, 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 массовой концентрации сероуглерода, $мкг/дм^3$;

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

μ – массовая доля сероуглерода в реактиве, %;

Δ m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески сероуглерода, 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-CS_2 равен

$$\Delta_1 = 704\sqrt{\left(\frac{1}{99}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,0352}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{50}\right)^2} = 8.8, \quad мкг/см^3.$$

А.4.3.4 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-CS_2, Δ_2, $мкг/дм^3$, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2\sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_1}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_2}{V_2}\right)^2}, \qquad (А.6)$$

где C_2 – приписанное раствору АР2-CS_2^- значение массовой концентрации сероуглерода, $мкг/см^3$;

Δ_1 – предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-CS_2, $мкг/см^3$;

C_1 – приписанное раствору АР1-CS_2^- значение массовой концентрации сероуглерода, $мкг/см^3$;

ΔV_1 – предельное значение возможного отклонения объёма V_1 от номинального значения, $см^3$;

V_1 – объём раствора АР1-CS_2, отбираемый пипеткой, $см^3$;

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

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

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-CS_2 равен

$$\Delta_2 = 10\sqrt{\left(\frac{8,8}{704}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{1,42}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2} = 0,16, \quad мкг/см^3.$$

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 склянку с пришлифованной пробкой. На склянку наносят маркировку с указанием массовой концентрации сероуглерода и даты приготовления.

А.8 Условия хранения

Аттестованные растворы АР1-CS_2 и АР2-CS_2 не подлежат хранению, готовят их непосредственно перед применением.

Приложение Б

(обязательное)

Нормативы для проведения внутреннего контроля

Б.1 Нормативы для проведения внутреннего контроля получены на основе показателей точности, приведенных в таблице 7, 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 сероуглерода: а) при градуировке (n = 5); б) при контроле стабильности градуировочной характеристики (n = 3).	10.5	Размах результатов n измерений е.о.п. раствора, проанализированного на содержание сероуглерода, отнесенный к среднему арифметическому по формуле (2)	(для P = 0,95) $r_3^* = 13\ \%$ $r_5^* = 15\ \%$
Проверка приемлемости градуировочной характеристики	10.6	Вычисляют по формуле (3) $\frac{m_i^* - m_i}{m_i} 100 \le \delta_{ан}$	$\delta^* = 20\ \%$
Контроль стабильности градуировочной характеристики	14.2	Вычисляют по формуле (3)	$\delta^* = 20\ \%$
Оперативный контроль повторяемости результатов измерений оптической плотности растворов	14.3	Разность результатов двух измерений, отнесенная к их среднему арифметическому значению	(для P = 0,95) $r_2^* = 11\%$
Оперативный контроль повторяемости результатов измерений в газовой смеси	14.4	Разность результатов двух измерений, отнесенная к их среднему арифметическому значению	(для P = 0,95) $r_2 = 15\ \%$
Контроль точности результатов измерений массовой концентрации сероуглерода в контрольных растворах	14.5.1	Вычисляют по формуле (3)	$\delta^* = 20\ \%$

Окончание таблицы Б.1

Наименование операции	Номер пункта настоящей методики	Способ расчета	Норматив
Контроль точности результатов измерений массовой концентрации сероуглерода в газовой смеси	14.5.2	Модуль относительного отклонения результата измерения от приписанного значения массовой концентрации в газовой смеси по формуле (7)	(для P = 0,95) δ_{CS2}= 25 %
Контроль точности измерений объёма пробы воздуха	10.6	Разность результатов измерений объёма пробы счетчиком и ротаметром, отнесенная к показаниям газового счетчика	3000 $см^3$ (5 %)

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

Для построения контрольных карт используют полученные ранее результаты контроля повторяемости.

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

$$CL = d_2 \cdot \sigma^*_r, \qquad (В.1)$$

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 7).

Расчет предела предупреждения UCL и предела действия LCL выполняется по формулам

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

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

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.

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

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

где r * - значение предела повторяемости;

X_1 и X_2 – количество сероуглерода, 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 сероуглерода оперативный контроль прецизионности в условиях повторяемости был выполнен тридцать раз, при этом использовался один и тот же контрольный раствор с концентрацией 10 мкг/см^3 сероуглерода, из которого готовили раствор с содержанием 5мкг 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	$r^* = 100 \cdot \frac{\lvert X_1 - X_2 \rvert}{\overline{X}}$, %
5,10	4,90	0,20	5,00	4,0
5,20	5,00	0,20	5,10	3,9
5,30	4,90	0,40	5,10	7,8
4,90	4,80	0,10	4,85	2,1
5,00	4,80	0,20	4,90	4,1
4,90	4,70	0,20	4,80	4,2

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	$r^* = 100 \cdot \frac{\lvert X_1 - X_2 \rvert}{\overline{X}}$, %
5,10	4,80	0,30	4,95	6,1
4,70	4,60	0,10	4,65	2,2
4,90	4,70	0,20	4,80	4,2
5,05	4,95	0,10	5,00	2,0
4,80	4,60	0,20	4,70	4,3
4,90	4,70	0,20	4,80	4,2
4,80	4,60	0,20	4,70	4,3
5,00	4,80	0,20	4,90	4,1
5,05	4,85	0,20	4,95	4,0
4,80	4,70	0,10	4,75	2,1
4,90	4,85	0,05	4,88	1,0
4,85	4,60	0,25	4,73	5,3
4,70	4,60	0,10	4,65	2,2
4,80	4,70	0,10	4,75	2,1
4,60	4,50	0,10	4,55	2,2
4,75	4,55	0,20	4,65	4,3
5,00	4,70	0,30	4,85	6,2
4,80	4,60	0,20	4,70	4,3
4,70	4,60	0,10	4,65	2,2
4,85	4,60	0,25	4,73	5,3
4,60	4,40	0,20	4,50	4,4
4,50	4,40	0,1	4,45	2,2
4,80	4,70	0,10	4,75	2,1
4,70	4,50	0,20	4,60	4,3

В.5 Находим: средняя линия 1,13·4 = 4,5%, предел предупреждения 2,83·4 = 11,3%, предел действия 3,68·4 = 14,7%. Построенная карта Шухарта приведена на рисунке В.1.

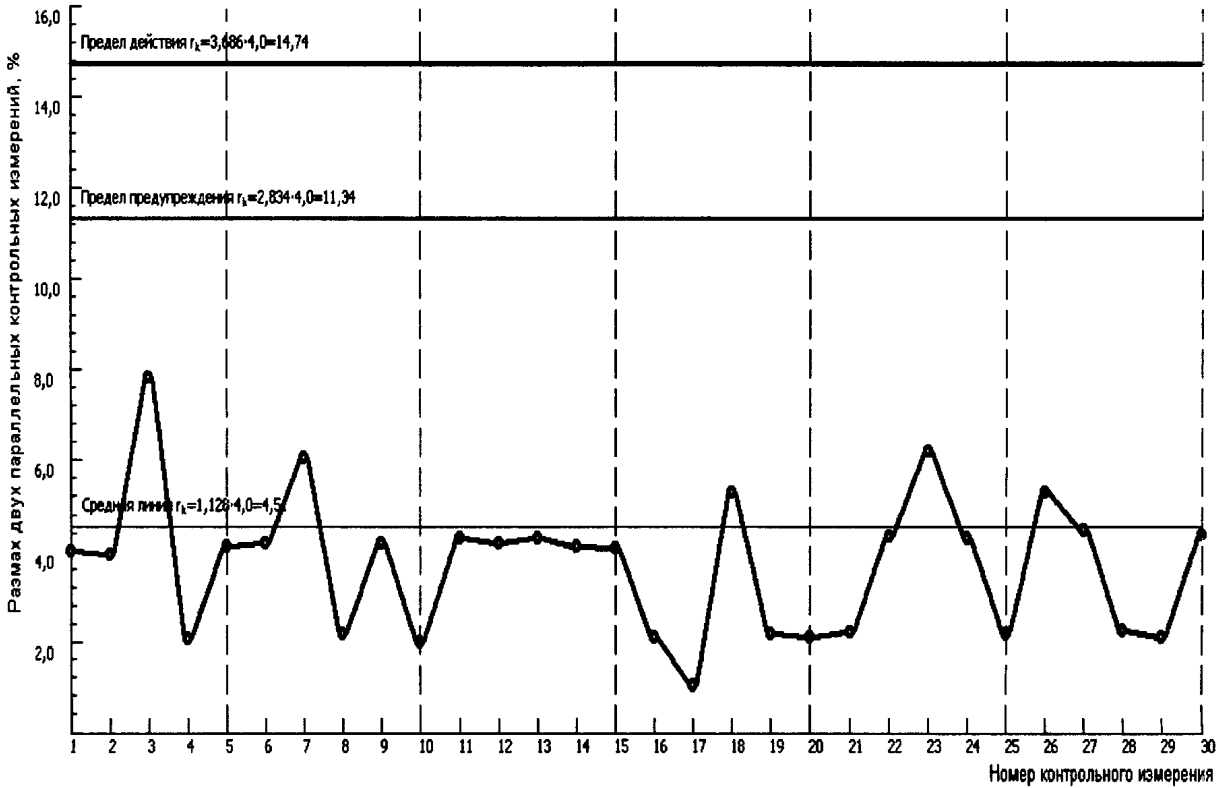

Рисунок В.1 - Построение карты Шухарта для контроля прецизионности в условиях сходимости (повторяемости)

Библиография

[1] Вольберг Н.Ш., Павленко А.А./ А. с. № 927746; заявл. 13.06.80; опубл.15.05.82, Бюл. № 8

[2] Павленко А.А., Вольберг Н.Ш., Котов В.И. Определение сероуглерода в атмосферном воздухе с отбором проб на твердый пленочный сорбент. - с. 115-124, вып. 479. - Труды ГГО, 1984

[3] Вольберг Н.Ш., Павленко А.А. Исследование фотометрического метода определения сероуглерода с использованием тетраметилдипропилентриамина. - с.102-107, вып. 495. - ГГО, 1985

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

Ключевые слова: анализ атмосферного воздуха, сероуглерод, мониторинг загрязнения атмосферы, фотометрический метод

Лист регистрации изменений

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

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научно-производственное объединение «ТАЙФУН»
(ФГБУ «НПО «Тайфун»)
Россия, 249038, г. Обнинск Калужской обл., ул. Победы, 4
телефон.: (48439) 71540, факс: (48439)40910, e-mail:post@rpatyphoon.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 18.17.796/01.00305-2011/2014

Методика измерений массовой концентрации сероуглерода в пробах атмосферного воздуха фотометрическим методом,
разработанная
Федеральным государственным бюджетным учреждением «Главная геофизическая обсерватория им. А.И. Воейкова» (ФГБУ «ГГО»), Карбышева ул., д. 7, г. Санкт-Петербург, 194021,
предназначенная для целей мониторинга загрязнения окружающей среды и регламентированная в
РД 52.04.796-2014 «Массовая концентрация сероуглерода в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений фотометрическим методом»,
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 установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Генеральный директор **В.М. Шершаков**
Дата выдачи: 16.04.20

Приложение
к «Свидетельству об аттестации
методики (метода) измерений»
№ 18.17.796/01.00305-2011/2014

Метрологические характеристики

Результаты аттестации РД 52.04.796–2014 «Массовая концентрация сероуглерода в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений фотометрическим методом»,
соответствующие предъявляемым метрологическим требованиям, приведены в таблицах 1 и 2 (при принятой вероятности P= 0,95).

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

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, %
Сероуглерод	От 0,02 до 0,4 включ.	6,0	12	25

* 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, %
Сероуглерод	От 0,02 до 0,4 включ.	17	32

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 52.04.796-2014.

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