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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.04.792–2014

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ОКСИДА И ДИОКСИДА АЗОТА В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА.
Методика измерений фотометрическим методом с использованием сульфаниловой кислоты и 1-нафтиламина

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
52.04.792–
2014

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ОКСИДА И ДИОКСИДА АЗОТА В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА.

Методика измерений фотометрическим методом с использованием сульфаниловой кислоты и 1-нафтиламина

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 № 18.11.792/01.00305-2011/2014

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» от 25.06.2014 за номером РД 52.04.752-2014

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», пункты 5.2.1.3 «Диоксид азота: отбор проб на пленочный сорбент», 5.2.1.5 «Оксид азота: отбор проб на пленочный сорбент», 5.2.1.7 «Оксид и диоксид азота из одной пробы воздуха: отбор на пленочный сорбент»

Содержание

1 Область применения 1

2 Нормативные ссылки 2

3 Термины, определения и сокращения 3

4 Требования к показателям точности измерений 4

5 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам и реактивам 6

6 Метод измерений 8

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды 9

8 Требования к квалификации операторов 9

9 Требования к условиям измерений 10

10 Подготовка к выполнению измерений 11

10.1 Приготовление растворов и сорбентов 11

10.2 Установление градуировочной характеристики 14

10.3 Подготовка сорбционных трубок 17

10.4 Подготовка колонки осушителя 18

10.5 Подготовка электроаспиратора к отбору проб 18

10.6 Отбор проб 19

11 Порядок выполнения измерений 21

12 Обработка результатов измерений 22

13 Оформление результатов измерений 23

14 Контроль точности результатов измерений 24

14.1 Требования к контролю качества 24

14.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики 25
14.3 Оперативный контроль результатов измерений нитрит-ионов в растворе 26
14.4 Контроль точности измерений 26
Приложение А (обязательное) Методика приготовления аттестованных растворов нитрита натрия АР1-NO_2, АР2-NO_2^- и АР3-NO_2^- 29
Приложение Б (обязательное) Нормативы для проведения внутреннего контроля 36
Приложение В (рекомендуемое) Контрольные карты Шухарта 38
Библиография 42

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ОКСИДА И ДИОКСИДА АЗОТА В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА. Методика измерений фотометрическим методом с использованием сульфаниловой кислоты и 1-нафтиламина

Дата введения – 2015-07-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовых концентраций оксида азота NO и диоксида азота NO_2 в атмосферном воздухе фотометрическим методом с использованием сульфаниловой кислоты и 1-нафтиламина.

1.2 Диапазон измерений разовой массовой концентрации при объеме пробы воздуха 15 $дм^3$ и с учетом возможности разбавления пробы при анализе составляет:

- оксида азота от 0,028 до 2,8 $мг/м^3$;
- диоксида азота от 0,021 до 4,3 $мг/м^3$.

Возможно определение любого из этих газов отдельно.

1.3 Диапазон измерений суточных массовых концентраций при объёме пробы воздуха 72 $дм^3$ и с учетом возможности разбавления пробы при анализе составляет:

- оксида азота от 0,006 до 0,6 $мг/м^3$;
- диоксида азота от 0,004 до 0,9 $мг/м^3$.

Возможно определение любого из этих газов отдельно.

1.4 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 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 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 разделах 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;

х.ч. - химически чистый;

ч.д.а. - чистый для анализа;

ПАН - пероксиацетилнитрат;

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 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.

Согласно 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 оксида и диоксида азота.

4.2 В соответствии с ГН 2.1.6.1338 максимальная разовая предельно допустимая концентрация диоксида азота составляет 0,2 мг/м^3, среднесуточная концентрация диоксида азота составляет 0,04 мг/м^3; максимальная разовая предельно допустимая концентрация оксида азота составляет 0,4 мг/м^3, среднесуточная концентрация оксида азота составляет 0,06 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 оксида и диоксида азота

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) ± δ, %
Оксид азота от 0,028 до 2,8 при объёме пробы воздуха 15 дм^3 от 0,006 до 0,6 при объёме пробы воздуха 72 дм^3	9	25	11	31	23
Диоксид азота от 0,021 до 4,3 при объёме пробы воздуха 15 дм^3 от 0,004 до 0,9 при объёме пробы воздуха 72 дм^3	7	20	12	34	25

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

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

Таблица 2

Наименование средств измерения	Обозначение документа	Метрологические характеристики
Фотоэлектроколориметр	ТУ 3-3.2164-89	Предел погрешности по коэффициенту пропускания ± 1 % при длине волны 520 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 $С_{пр}$-26-010
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 4213-004.733327-21-2005 производитель ЗАО «Оптек»	Предел основной относительной погрешности объема отобранной пробы ± 5 %
Счетчик газа диафрагменный тип BKG (1,6)	Государственный реестр № 14080-01	Пределы допускаемой погрешности ± 3 %
Электронный таймер	-	Должен обеспечивать автоматическое включение и отключение аспиратора через заданные промежутки времени, дискретность включений – не менее двенадцати раз 1 сут, погрешность установки времени срабатывания таймера не больше ± 1 мин, общий период работы таймера не менее 24 ч, период единичного включения (20 ± 1) мин

Окончание таблицы 2

Наименование средств измерения	Обозначение документа	Метрологические характеристики
Колбы мерные исполнения 2, 2-го класса точности	ГОСТ 1770-74	Вместимость 100 $см^3$ – 3 шт., вместимость 50 $см^3$ – 8 шт., вместимость 1000 $см^3$ – 1 шт.
Пипетки градуированные исполнения 1, 2-го класса точности	ГОСТ 29227-91	Вместимость 1 $см^3$ – 4 шт.
Пипетки градуированные исполнения 1, 2-го класса точности	ГОСТ 29227-91	Вместимость 5 $см^3$ – 2 шт., вместимость 10 $см^3$ – 1 шт.
Цилиндры исполнения 1	ГОСТ 1770-74	Вместимость 100 $см^3$ – 2 шт., вместимость 250 $см^3$ – 1 шт.
Пробирки П1-16-150-ХС	ГОСТ 25336-88	Диаметр 16 мм, высота 150 мм
Государственный стандартный образец (ГСО) состава водного раствора нитрит-ионов с массовой концентрацией 1 $мг/см^3$.	Государственный реестр № 7021-93	Пределы допускаемой погрешности (при P = 0,95) ± 1 %
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
Трубки сорбционные	ТУ 25-1110.039-82	СТ 412 или СТ 212
Колонка осушительная	-	Изготовлена из стеклянной трубки длиной 100 мм и внутренним диаметром 12 мм
Заглушки	-	Отрезки полихлорвиниловой или резиновой трубки длиной 30 мм, внутренним диаметром 12 мм, закрытые с одной стороны стеклянной или пластиковой пробкой.

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

Таблица 4

Наименование реактива	Обозначение документа	Квалификация
Вода дистиллированная	-	-
Калий йодистый	ГОСТ 4232-74	х.ч.
Калия карбонат	ГОСТ 4221-76	х.ч.
Натрия ацетат	ГОСТ 199-78	ч.д.а.
Натрия нитрит	ГОСТ 4197-74	х.ч.
I–нафтиламин	ТУ6-09-07-1703-90	ч.д.а.
Сульфаниловая кислота	ГОСТ 5821-78	ч.д.а.
Уксусная кислота	ГОСТ 61-75	х.ч.
Хрома оксид (VI)	ГОСТ 3776-78	ч.д.а.
Этиленгликоль	ГОСТ 19710-83	ч.д.а.
Кирпич легковесный шамотный дробленый	ГОСТ 5040-96	Фракция 1-2 мм

6 Метод измерений

6.1 Метод измерений по [1] и [2] основан на улавливании диоксида азота пленочным хемосорбентом на основе калия иодистого и последующем фотометрическом определении образующегося нитрит-иона по окраске продукта его реакции с сульфаниловой кислотой и I–нафтиламином. Определение оксида азота осуществляется таким же образом после окисления его до диоксида азота с помощью оксида хрома (VI), нанесенного на стеклянные гранулы.

6.2 Присутствие наиболее часто встречающихся в атмосфере вредных веществ (CO, NH_3, SO_2, H_2S, O_3, взвешенных частиц) во время отбора проб не мешает определению. Пероксиацетилнитрат (ПАН) может завышать результат измерений, если его концентрация выше, чем концентрация диоксида азота.

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды

7.1 При выполнении измерений массовой концентрации оксида и диоксида азота в пробе атмосферного воздуха необходимо соблюдать правила по технике безопасности (ТБ) на сети наблюдений Росгидромета [3], 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 по ГОСТ 12.1.005 или 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 Наиболее токсичными из используемых в настоящей методике измерений реактивов являются 1-нафтиламин и оксид хрома (VI), все работы с которыми следует проводить под тягой в резиновых перчатках.

8 Требования к квалификации операторов

8.1 Проведение отбора проб и определение массовой концентрации оксида азота и диоксида азота 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 методике) к электроаспиратору, установить показания ротаметра на величине расхода воздуха и проверить правильность показаний ротаметра с помощью газового счетчика по 10.5. Если результаты, полученные оператором, будут соответствовать указанным в 10.5 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 контрольных растворов с заданной массовой концентрацией нитрит-иона.

8.4 Если результаты, полученные оператором, будут соответствовать нормативам, изложенным в 14.1-14.3, то 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 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 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 Для приготовления раствора для обработки сорбционных трубок следует:

- навеску 40 г иодистого калия растворить в 35 см^3 дистиллированной воды и добавить 15 см^3 этиленгликоля;
- отдельно растворяют в 10 см^3 дистиллированой воды навеску 1 г карбоната калия;
- оба раствора сливают вместе;
- полученный раствор хранят в темном месте не более 14 сут.

10.1.2 Для приготовления 12 %-ного раствора уксусной кислоты:

- в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 наливают 500 см^3 дистиллированной воды;
- добавляют 120 см^3 концентрированной уксусной кислоты;
- жидкость перемешивают и объем раствора доводят до метки дистиллированной водой.

10.1.3 Приготовление раствора сульфаниловой кислоты производят путем растворения навески 0,5 г сульфаниловой кислоты в 150 см^3

12 %-ного раствора уксусной кислоты по 10.1.2. Раствор хранят в холодильнике не более одного месяца.

10.1.4 Приготовление раствора I-нафтиламина производят следующим образом:

- навеску 0,2 г I-нафтиламина растворяют в 20 $см^3$ дистиллированной воды при нагревании на водяной бане до образования липовых пятен на дне колбы;

- раствор сливают в темную склянку, оставляя осадок в колбе;

- в склянку с раствором I-нафтиламина вливают 150 $см^3$ 12 %-ного раствора уксусной кислоты по 10.1.2.

Раствор хранят в холодильнике не более одного месяца.

10.1.5 Приготовление составного реактива производят путем смешивания перед применением растворов сульфаниловой кислоты по 10.1.3 и I–нафтиламина по 10.1.4 в отношении 1: 1.

10.1.6 В качестве исходного раствора нитрита натрия для градуировки с массовой концентрацией 1 $мг/см^3$ используют ГСО нитрит-ионов с массовой концентрацией 1 $г/дм^3$ (см. таблицу 2).

1 $см^3$ этого раствора соответствует 1 мг диоксида азота или 0,65 мг оксида азота.

Примечание – В случае отсутствия ГСО аттестованные растворы нитрита натрия готовят согласно приложению А.

10.1.7 Приготовление раствора «А» производят путем разбавления 1 $см^3$ ГСО нитрит-ионов с массовой концентрацией 1 $мг/см^3$ в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$ дистиллированной водой. Получают рабочий раствор "А", соответствующий массовой концентрации диоксида азота – 10 $мкг/см^3$ или массовой концентрации оксида азота - 6,5 $мкг/см^3$.

Примечание - Раствор «А» готовят перед применением.

10.1.8 Приготовление рабочего раствора «Б» производят путем разведения 10 $см^3$ раствора «А» по 10.1.7 в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$ дистиллированнюй водой.

1 $см^3$ раствора «Б» соответствует 1 мкг диоксида азота или 0,65 мкг оксида азота.

Примечание - Раствор «Б» готовят перед применением.

10.1.9 Приготовление 17 %-ного раствора хромового ангидрида производят путем растворения навески 8,5 г хромового ангидрида в 50 $см^3$ дистиллированной воды.

10.1.10 Носитель - кирпич легковесный огнеупорный (фракция 1-2 мм).

Промывают горячей дистиллированной водой и высушивают при температуре от 120 ^{0}С до 200 ^{0}С.

10.1.11 Подготовку осушителя производят следующим образом:

- носитель, обработанный по 10.1.10, смачивают насыщенным раствором ацетата натрия, избыток раствора сливают;

- сорбент высушивают при температуре от 150 ^{0}С до 200 ^{0}С, периодически перемешивая во избежание слипания гранул. Хранят в склянке с притертой пробкой.

10.1.12 Подготовку сорбционной трубки – окислителя производят следующим образом:

- в чистую сухую сорбционную трубку СТ 412 с помощью пипетки заливают 0,4 $см^3$ 17 %-ного раствора оксида хрома (VI) по 10.1.9;

- с помощью резиновой груши раствор распределяют так, чтобы он равномерно смочил слой стеклянных гранул.

Обработанную таким образом СТ 412 высушивают 2 ч при температуре от 105 ^{0}С до 115 ^{0}С. После охлаждения до комнатной температуры закрывают заглушками. Из-за летучести оксида хрома (VI) обработанные сорбционные трубки следует сушить под тягой отдельно от другой посуды во избежание её загрязнения.

10.2 Установление градуировочной характеристики

10.2.1 Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности от массы нитрит-ионов в 5 $см^3$ раствора, устанавливают по растворам для градуировки, приготовленным в пяти сериях.

10.2.2 Каждую серию, состоящую из шести растворов для градуировки, готовят из свежеприготовленного рабочего раствора нитрита натрия. Растворы для градуировки готовят в мерных колбах вместимостью 50 $см^3$, для чего в каждую колбу приливают от 25 до 30 $см^3$ дистиллированной воды, рабочего раствора согласно таблице 5, по 4,0 $см^3$ раствора для обработки сорбционных трубок по 10.1.1, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Аналогично готовят нулевой раствор, содержащий все реактивы и растворы кроме рабочего раствора. Для этого в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ вносят 4,0 $см^3$ раствора для обработки сорбционных трубок и доводят до метки дистиллированной водой.

Таблица 5 - Растворы нитрит-ионов для установления градуировочной характеристики при определении оксида азота и диоксида азота

Номера раствора для градуировки	1	2	3	4	5	6
Рабочий раствор «Б», $см^3$	2	4	6	8	-	-
Рабочий раствор «А», $см^3$	-	-	-	-	2	4
Соответствует массе в 5 $см^3$ пробы, мкг:						
- диоксида азота	0,2	0,4	0,6	0,8	2,0	4,0
- оксида азота	0,13	0,26	0,39	0,52	1,3	2,6
Примечание - Знак «-» означает, что указанный рабочий раствор не добавляют.						

10.2.3 Для установления градуировочной характеристики отбирают по 5 $см^5$ каждого из растворов для градуировки и нулевого раствора в пробирки, с интервалом от 1 до 2 мин приливают по 0,5 $см^3$ составного реактива по 10.1.5. Содержимое пробирок взбалтывают. Через 20 мин определяют оптическую плотность растворов по отношению к дистиллированной воде. Проводят измерения пяти серий каждого градуировочного раствора

в кюветах 10 мм при длине волны 520 нм.

10.2.4 Аналогично проводят измерение оптической плотности пяти параллельно приготовленных проб нулевого раствора D_0. Среднее значение величины оптической плотности нулевых растворов не должно быть более 0,04. В качестве результатов наблюдений при построении градуировочной характеристики используют величины, определяемые как разность величин оптической плотности раствора для градуировки и нулевого раствора D_0. Пример записи результатов приводится в таблице 6.

Таблица 6 – Результаты измерения оптической плотности растворов для градуировки

Номер раствора для градуировки (i)	Соответствует массе в 5 см³ пробы, мкг		Оптическая плотность растворов для градуировки					
	диоксида азота	оксида азота	единичное измерение (l = 1,...,5)					среднее значение $\overline{D}$
			1	2	3	4	5	
0	0	0	$D_{0,1}$	...	...	...	$D_{0,5}$	$\overline{D}_0$
1	0,2	0,13	$D_{1,1}$	...	...	...	$D_{1,5}$	$\overline{D}_1$
2	0,4	0,26	$D_{2,1}$	...	...	...	$D_{2,5}$	...
3	0,6	0,39	$D_{3,1}$	...	...	...	$D_{3,5}$	...
4	0,8	0,52	$D_{4,1}$	...	...	...	$D_{4,5}$	...
5	2,0	1,30	$D_{5,1}$	...	...	...	$D_{5,5}$	...
6	4,0	2,60	$D_{6,1}$	...	...	...	$D_{6,5}$	$\overline{D}_6$

10.2.5 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;

r^*_n – предел повторяемости (соответствует вероятности P = 0,95), %. Для числа измерений n = 5 предел повторяемости r^*_5, равный 15 % (см. приложение Б).

10.2.6 При построении градуировочного графика в качестве аналитического сигнала Y используют величины, определяемые как разность средних значений оптической плотности растворов для градуировки и нулевого

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

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

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

При этом задают следующий масштаб:

- 1 см по оси абсцисс X соответствует массе m, равной 0,20 мкг нитрит-иона или диоксида азота в 5 $см^3$ раствора;

- 1 см по оси ординат Y соответствует величине оптической плотности 0,025. При определении оксида азота полученное по градуировочной характеристике значение m умножают на коэффициент пересчета 0,65.

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

10.2.7 Проверку приемлемости градуировочной характеристики проводят по исходным данным, которые применялись для ее построения.

Для всех растворов одной концентрации выбирают значения, максимально отличающиеся (по модулю) от среднего для этих растворов значения (см. таблицу 6), и определяют по градуировочной характеристике массу нитрит-иона в 5 $см^3$ раствора m_i^*, мкг.

Построенную градуировочную характеристику признают приемлемой при выполнении для каждого из выбранных значений условия

$$\frac{|m_i^* - m_i|}{m_i} 100 \le K^*, \qquad (3)$$

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

m_i – значение массы нитрит-иона 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, равный 20 % (см. приложение Б).

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

10.3 Подготовка сорбционных трубок к отбору проб

10.3.1 Новые сорбционные трубки заливают дистиллированной водой и кипятят, меняя дистиллированную воду два-три раза. Затем сорбционные трубки промывают 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.

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

10.3.2 В чистую сухую сорбционную трубку заливают со стороны сорбента 0,4 см^3 раствора, приготавливаемого по 10.1.1, в случае использования СТ 412 или 0,2 см^3 для СТ 212.

При помощи резиновой груши раствор осторожно перемещают по слою гранул, добиваясь их равномерного смачивания.

Избыток раствора выдувают.

10.3.3 Затем сорбционные трубки тщательно вытирают снаружи чистой фильтровальной бумагой, сразу же закрывают заглушками и упако-

вывают в полиэтиленовые пакеты. Срок хранения обработанных сорбционных трубок в герметичной упаковке не более 7 сут.

10.4 Подготовка колонки-осушителя

В колонку вводят тампон из ваты, всыпают 10 $см^3$ осушителя, приготовленного по 10.1.11, и фиксируют вторым тампоном.

10.5 Подготовка электроаспиратора к отбору проб

10.5.1 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 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 сорбционные трубки и колонку. К входу этой системы присоединяют газовый счетчик, включают аспиратор, устанавливают по ротаметру расход 0,5 $дм^3$/мин и пропускают воздух в течение 30 мин.

10.5.2 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 газовым счетчиком и при помощи ротаметра, не должна превышать 2100 $см^3$ (14 %).

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

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

10.6 Отбор проб

10.6.1 При определении разовой концентрации оксида азота и диоксида азота из одной пробы воздуха к ротаметру аспиратора с диапазоном измеряемых расходов от 0,2 до 1,0 дм^3/мин присоединяют систему, состоящую из двух последовательно соединенных СТ 412, подготовленных к отбору, и расположенных между ними по ходу воздуха: колонки, заполненной 10 см^3 осушителя, и СТ-окислителя. Первая по ходу воздуха сорбционная трубка служит для поглощения диоксида азота из воздуха, вторая - для поглощения диоксида азота, образовавшегося в результате окисления оксида азота СТ-окислителем. Перед отбором воздуха на сорбционных трубках должны быть проставлены номера и наименование определяемого газа.

10.6.2 При отборе проб колонка и сорбционные трубки должны быть укреплены в вертикальном положении слоем сорбента вниз. Воздух должен проходить снизу вверх. Все соединения делаются резиновыми муфтами встык. Включают аспиратор и устанавливают поплавок ротаметра точно на метку 0,5 дм^3/мин. Одновременно включают секундомер. Воздух аспирируют в течение 30 мин.

10.6.3 При определении суточной концентрации оксида азота и диоксида азота из одной пробы исследуемый воздух аспирируют дискретно, двенадцать раз в 1 сут по 20 мин через равные промежутки времени с расходом 0,3 дм^3/мин через систему, состоящую из двух последовательно соединенных СТ 412, подготовленных к отбору и расположенных между ними по ходу воздуха: колонки, заполненной 100 см^3 осушителя, и СТ-окислителя.

Для отбора суточных проб используют устройство для непрерывной аспирации воздуха на основе мембранного побудителя расхода, электронный таймер и газовый счетчик типа G 1,6. Счетчик подключается между системой трубок и аспиратором.

При отборе проб колонки и сорбционные трубки должны быть укреплены в вертикальном положении слоем сорбента вниз. Воздух должен проходить снизу вверх. Все соединения делаются резиновыми муфтами встык.

Включают побудитель расхода, регистрируют время начала отбора и показания газового счетчика. После окончания отбора вновь регистрируют время и показания счетчика.

10.6.4 Отбор проб можно проводить при температуре воздуха, проходящего через сорбционную трубку, от минус 10 ^{0}С до 40 ^{0}С. При отсутствии сорбционных трубок СТ 412 вместо каждой из них в схему включают по две сорбционные трубки СТ 212. По истечении срока отбора аспиратор выключают, разбирают схему, герметизируют сорбционные трубки заглушками и помещают их в полиэтиленовые мешки с номером пункта отбора проб. В сопроводительном листе указывают номер пункта отбора проб, дату, время и продолжительность отбора, величину расхода воздуха. Допустимый срок хранения в герметичной упаковке – 10 сут.

10.6.5 Осушитель и СТ-окислитель после восьми-десяти отборов разовых проб должны быть заменены свежевысушенными. При отборе суточных проб замена производится ежесуточно.

Для регенерации использованные СТ-окислитель и осушитель выдерживают в течение 2 ч в сушильном шкафу по 10.1.11 и 10.1.12.

Во избежание слипания гранул осушитель при сушке извлекают из колонки и помещают в выпарную чашку. В таком режиме работы (при периодическом высушивании) осушитель можно использовать неограниченно долго. По мере разрушения гранул сорбента до порошкообразного со-

стояния эту часть сорбента заменяют свежеприготовленной. Окислитель может быть использован в течение 10 сут.

10.6.6 Отработанный СТ-окислитель кипятят в 5 %-ном растворе серной кислоты, затем отмывают дистиллированной водой, меняя воду два-три раза, и высушивают. Сухие и чистые сорбционные трубки используют повторно для приготовления свежих СТ-окислителей.

11 Порядок выполнения измерений

11.1 При определении массы оксида азота и диоксида азота в отобранной пробе производят следующие операции:

- помещают сорбционную трубку СТ 412 или две сорбционные трубки СТ 212 в стакан вместимостью от 25 до 50 $см^3$ и заливают 8 $см^3$ дистиллированной воды;

- переводят сорбированное вещество в раствор путем нескольких прокачиваний при помощи резиновой груши дистиллированной воды через сорбент, выдувают его остатки и вынимают сорбционную трубку из стаканчика. При наличии мути от взвешенных частиц раствор фильтруют через фильтр «красная лента»;

- переносят в пробирку 5,0 $см^3$ элюата для анализа. К этому раствору добавляют 0,5 $см^3$ составного реактива и встряхивают. Через 20 мин определяют оптическую плотность раствора. Каждый раз одновременно готовят нулевой раствор, для чего сорбционную трубку СТ 412 или две СТ 212 (из той же партии подготовленных к отбору сорбционных трубок) анализируют аналогично пробе;

- находят с помощью градуировочной характеристики по разности результатов измерений оптической плотности растворов пробы и нулевого массу оксида азота или диоксида азота в пробе.

11.2 Если оптическая плотность раствора более 0,4, то вместо 5 см^3 для анализа берут 0,5 см^3 элюата, приливают 0,2 см^3 раствора для обработки сорбционных трубок и 4,3 см^3 дистиллированной воды и анализ проводят по 10.2.3. В этом случае расчет проводят с учетом разбавления в десять раз.

12 Обработка результатов измерений

12.1 Объем взятого на анализ воздуха приводят к нормальным условиям согласно формуле:

$$V_o = \frac{V_t \cdot 273 \cdot P_i}{(273+t) \cdot P_o}, \qquad (4)$$

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

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

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

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

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

12.2 Массовую концентрацию оксида азота и диоксида азота в исследуемом объеме воздуха, мг/м^3, находят по формуле

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

где m – масса оксида азота или диоксида азота в анализируемом объеме раствора пробы, найденная по градуировочному графику, мкг;

V_p – общий объём элюата, см^3;

$V_в$ – объём анализируемого раствора, см^3;

V_0 – объем воздуха, взятого на анализ, приведенный к нормальным условиям, дм^3.

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

13 Оформление результатов измерений

13.1 Результат анализа представляют в виде

$$C_{NO_2} \pm 0{,}01 \cdot \delta \cdot C_{NO_2}, \text{ мг/м}^3 \text{ при P = 0,95,} \qquad (6)$$

где C_{NO_2} – измеренная массовая концентрация определяемого газа в воздухе, мг/м^3;

δ – относительная погрешность измерения, %, 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_{NO_2} = (0,04 ± 0,01) мг/м^3.

13.3 Если массовая концентрация оксида азота или диоксида азота ниже нижней границы диапазона измерений, то производят следующую запись в рабочем журнале: «Массовая концентрация оксида азота менее 0,028 мг/м^3» или «Массовая концентрация диоксида азота менее 0,021 мг/м^3».

13.4 При расчете среднесуточных и среднемесячных концентраций могут быть использованы результаты из диапазона массовых концентра-

ций оксида азота от 0,003 до 0,028 мг/м^3 с погрешностью 52 % и диоксида азота от 0,005 до 0,021 мг/м^3 с погрешностью 50 %, которые следует вносить в ТЗА-1 со специальной отметкой (звездочкой).

13.5 Выдача протоколов с результатами из диапазона массовых концентраций от 0,003 до 0,028 мг/м^3 оксида азота и 0,005 до 0,021 мг/м^3 диоксида азота в качестве результатов единичных измерений недопустима.

14 Контроль точности результатов измерений

14.1 Требования к контролю качества

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

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

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

Диапазон измерений, мкг/6 см^3	Показатель повторяемости σ_r^*, %	Показатель воспроизводимости σ_R^*, %	Показатель точности δ^*, %
От 0,2 до 4,0	4	9	20

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

14.1.2 Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории осуществляют, используя методы контроля стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности по ГОСТ Р ИСО 5725 6 в

виде контрольных карт Шухарта с учетом рекомендаций РМГ 76 (см. приложение В). Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от двадцати до тридцати.

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

14.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики

14.2.1 Контроль 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 Контроль проводят по трём растворам, приготавливаемым аналогично растворам для градуировки № 2, № 4 и № 6 (см. таблицу 5). Каждый раствор готовят в трёх сериях. Измерения оптической плотности растворов проводят по 10.2. Одновременно готовят нулевой раствор по 10.2.2.

Проверку приемлемости трёх результатов измерений оптической плотности растворов проводят по условию (1) с нормативом для нитритиона 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 10.2.

14.3 Оперативный контроль повторяемости результатов измерений концентрации нитрит – ионов 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 с содержанием 0,4 мкг/см^3 нитрит-иона. Его готовят путем разведения 1 см^3 раствора «А» (10.1.7) в мерной колбе вместимостью 25 см^3 дистиллированной водой. Контрольный раствор хранят в холодильнике.

14.3.2 При контроле повторяемости отбирают по 1 см^3 этого раствора, добавляют по 0,4 см^3 раствора для пропитки СТ и по 3,6 см^3 дистиллированной воды. Измерения проводят по 10.2.3. Результат контроля признают удовлетворительным при выполнении условия (1) с нормативом контроля для диоксида азота r^*_2, равным 11% (см. приложение Б).

14.3.3 Результаты измерений оптической плотности контрольного раствора должны постоянно сравниваться с данными за прошлые дни. Изменения средних значений оптической плотности более чем на 11% свидетельствуют о нежелательных отклонениях в нормальном ходе анализа.

14.4 Оперативный контроль точности измерений

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

Контроль повторяемости и точности измерений массовой концентрации оксида азота и диоксида азота в газовых смесях может быть реализован при наличии в лаборатории генератора поверочных газовых смесей.

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

14.4.2 Результаты контроля повторяемости признают удовлетворительными при выполнении следующих условий

$$\frac{2\cdot(X_{max}-X_{min})}{X_{max}+X_{min}}\cdot 100 \le r_{2NO}\ , \qquad (7)$$

$$\frac{2\cdot(X_{max}-X_{min})}{X_{max}+X_{min}}\cdot 100 \le r_{2NO_2}\ , \qquad (8)$$

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

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

r_{2NO} и r_{2NO_2} – нормативы контроля повторяемости результатов измерений при анализе проб, отобранных из газовой фазы, при P = 0,95 эти нормативы составят 25 % и 20 % соответственно.

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

$$\frac{|X-C|}{C}\cdot 100 \le K\ , \qquad (9)$$

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

C – значение массовой концентрации оксида азота или диоксида азота, приписанное газовой смеси на выходе генератора (при 0° С и 101,3 кПа), мг/м^3;

Если по паспортным данным значение массовой концентрации оксида и диоксида азота, приписанное газовой смеси на выходе генератора,

указано при 20 °С, то для приведения к 0 °С это значение умножают на 1,07.

К – норматив контроля точности результатов измерений массовой концентрации оксида азота или диоксида азота (для Р = 0,95), равный 23 % и 25 % соответственно.

Примечание - $K = \delta$.

Приложение А

(обязательное)

Методика приготовления аттестованных растворов нитрита натрия АР1-NO_2^-, АР2-NO_2^- и АР3-NO_2^-

А.1 Назначение и область применения

Методика приготовления аттестованных растворов нитрита натрия разработана в соответствии с РМГ 60 и регламентирует процедуру, предназначенную для установления градуировочных зависимостей и контроля точности результатов измерения массовой концентрации нитрит-ионов фотометрическим методом.

А.2 Метрологические характеристики

А.2.1 Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице А.1.

Таблица А.1

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора		
	АР1-NO_2^-	АР2-NO_2^-	АР3-NO_2^-
Аттестованное значение массовой концентрации нитрит-ионов, мкг/см^3	1000	10	1
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации нитрит-ионов, (Р = 0,95), мкг/см^3	10,29	0,145	0,015

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
Натрий азотистокислый (нитрит натрия)	ГОСТ 4197-74	х.ч., содержание основного вещества не менее 99 %

А.4 Приготовление аттестованных растворов нитрита натрия

А.4.1 Приготовление аттестованного раствора АР1-NO_2^-

Взвешивают с точностью до четвёртого знака после запятой 0,150 г нитрита натрия, предварительно высушенного при 60 ^{0}С в течение 2 ч, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в дистиллированной воде, доводят уровень раствора до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию нитрит-ионов 1000 мкг/см^3.

А.4.2 Приготовление аттестованного раствора АР2-NO_2^-

Для приготовления раствора АР2-NO_2^- 1 см^3 раствора АР1-NO_2^- переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки дистиллированной водой. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию нитрит-ионов 10 мкг/см^3.

А.4.3 Приготовление аттестованного раствора АР3-NO_2^-

Для приготовления раствора АР3-NO_2^- 10 $см^3$ раствора АР2-NO_2^- отбирают пипеткой с одной меткой, переносят его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию нитрит-ионов 1 мкг/$см^3$.

А.4.4 Расчёт метрологических характеристик аттестованных растворов

А.4.4.1 Аттестованное значение массовой концентрации нитрит-ионов в растворе АР1-NO_2^-, мкг/$см^3$, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{1000 \cdot m \cdot 46 \cdot 1000}{V \cdot 69}, \qquad (А.1)$$

где m – масса навески нитрита натрия, г;

46,0 – молярная масса нитрит-ионов, г/моль;

V – вместимость мерной колбы, $см^3$;

69 – молярная масса нитрита натрия, г/моль.

А.4.4.2 Аттестованное значение массовой концентрации нитрит-ионов в растворе АР2-NO_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 нитрит-ионов, приписанное раствору АР2-NO_2^-;

C_1 - значение массовой концентрации нитрит-ионов, приписанное аттестованному раствору АР1-NO_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 нитрит-ионов в растворе АР3-NO_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 нитрит-ионов, приписанное раствору АР3-NO_2^-;

C_2 - значение массовой концентрации нитрит-ионов, приписанное аттестованному раствору АР2-NO_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-NO_2^-, Δ_1, $мкг/см^3$, 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 нитрит-ионов, $мкг/см^3$;

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

μ – массовая доля активного вещества $NaNO_2$ в реактиве, приписанная реактиву квалификации, хч, %;

Δm – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески нитрита натрия, г;

ΔV – 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-NO_2^- равен

$$\Delta_1 = 1000\sqrt{\left(\frac{1}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}0002}{0{,}150}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2} = 10{,}29 \text{ , мкг/см}^3.$$

А.4.4.5 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-NO_2^-, Δ_3, 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-NO_2^- значение массовой концентрации нитрит- ионов, мкг/см^3;

Δ_1 – предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-NO_2^- с массовой концентрацией C_1, мкг/см^3;

C_1 – приписанное раствору АР1-NO_2^- значение массовой концентрации нитрит-ионов, мкг/см^3;

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

V_1 – объём раствора АР1-NO_2^-, отбираемый пипеткой, см^3;

ΔV_2 – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы V_2 от номинального значения, см^3;

V_2 – вместимость мерной колбы, см^3.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-NO_2^- равен

$$\Delta_2 = 10\sqrt{\left(\frac{10{,}29}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0{,}01}{1}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2} = 0{,}145, \text{ мкг/см}^3.$$

А.4.4.6 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР3-NO_2^-, Δ_2, мкг/см^3, 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-NO_2^- значение массовой концентрации нитрит- ионов, мкг/см^3;

Δ_2 – предел возможного значения погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-NO_2^- с массовой концентрацией C_2, мкг/см^3;

C_2 – приписанное раствору АР2-NO_2^- значение массовой концентрации нитрит- ионов, мкг/см^3;

ΔV_2 – предельное значение возможного отклонения объёма V_2 от номинального значения, см^3;

V_2 – объём раствора АР2-NO_2^-, отбираемого пипеткой, см^3;

ΔV_3 – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы V_3 от номинального значения, см^3;

V_3 – вместимость мерной колбы, см^3.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР3-NO_2^- равен

$$\Delta_3 = 1\sqrt{\left(\frac{0{,}145}{10}\right)^2 + \left(\frac{0{,}04}{10}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2} = 0{,}0152, \text{ мкг/см}^3.$$

А.5 Требования безопасности, охраны окружающей среды

Требования безопасности приведены в разделе 7.

6 Требования к квалификации операторов

Требования к квалификации операторов приведены в разделе 8.

А.7 Требование к упаковке и маркировке

Аттестованные растворы помещают в колбу с пришлифованной пробкой. На колбу наносят маркировку с указанием массовой концентрации нитрит-ионов и даты приготовления.

А.8 Условия хранения

8.1 Аттестованный раствор АР1-NO_2^- хранят в герметично закрытой склянке в холодильнике в течение 7 сут при температуре от 4 ^{0}С до 6 ^{0}С.

8.2 Аттестованные растворы АР2-NO_2^- и АР3-NO_2^- готовят 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 - Нормативы для проведения внутреннего контроля

Наименование операции	Номер пункта настоящей методики	Способ расчета	Норматив
Проверка приемлемости результатов измерений оптической плотности раствора, проанализированного на содержание нитрит-ионов: а) при градуировке (n = 5); б) при контроле стабильности градуировочной характеристики (n = 3).	10.2 14.1	По размаху результатов n измерений раствора, проанализированного на содержание нитрит-иона, отнесённому к среднему арифметическому по формуле (1)	(для P = 0,95) $r'_б$ = 15 % $r'_з$ = 13 %
Проверка приемлемости градуировочной характеристики	10.3	Производится по формуле (3)	δ' = 20 %
Контроль стабильности градуировочной характеристики	14.2	Производится по формуле (3)	δ' = 20 %
Оперативный контроль повторяемости результатов измерений оптической плотности раствора	14.3	Разность результатов двух измерений, отнесённая к среднему арифметическому значению	для (P = 0,95) r'_2 = 11%
Контроль точности измерений объема пробы воздуха	10.5	По разности результатов измерений объема пробы счетчиком и ротаметром	2100 $см^3$ (14 %)
Контроль точности измерений по анализу контрольных растворов	14.3.1	Производится по формуле (3)	δ' = 20 %

Окончание таблицы Б.1

Наименование операции	Номер пункта настоящей методики	Способ расчета	Норматив
Контроль точности результатов измерений массовой концентрации оксида азота и диоксида азота в газовой смеси	14.3.2	По модулю относительного отклонения результатов измерения от приписанного значения массовой концентрации оксида азота и диоксида азота в газовой смеси	(для P = 0,95) NO_2 $\delta = 25\%$ NO $\delta = 23\%$
Оперативный контроль повторяемости результатов измерений концентрации оксида азота и диоксида азота в газовой смеси	14.3.2	По разности результатов измерения двух проб, последовательно отобранных из поверочной газовой смеси	(для P = 0,95) NO_2 $r_2 = 20\%$ NO $r_2 = 25\%$

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

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

где 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 σ^*_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.

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

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

где r^{*} – значение предела повторяемости;

X_1 и X_2 – количество NO_2^{-}-ионов, 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 нитрит-ионов оперативный контроль прецизионности в условиях повторяемости был выполнен 26 раз, при этом использовался один и тот же контрольный раствор с концентрацией 0,4 мкг нитрит-ионов в 5 см^3 пробы по 10.2.2. Результаты контрольных измерений 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	$r^{*} = 100 \cdot \frac{\lvert X_1 - X_2 \rvert}{\overline{X}}$, %
0,471	0,450	0,021	0,4605	4,56
0,454	0,430	0,024	0,4420	5,43
0,410	0,390	0,020	0,4000	5,00
0,44	0,411	0,029	0,4255	6,82
0,417	0,412	0,005	0,4145	1,21
0,415	0,380	0,035	0,3975	8,81
0,395	0,375	0,020	0,3850	5,19
0,415	0,405	0,010	0,4100	2,44
0,420	0,360	0,060	0,3900	15,38
0,390	0,360	0,030	0,3750	8,00
0,410	0,350	0,060	0,3800	15,79
0,410	0,37	0,040	0,3900	10,26
0,431	0,390	0,041	0,4105	9,99

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	$r^* = 100 \cdot \frac{\lvert X_1 - X_2 \rvert}{\overline{X}}$, %
0,395	0,365	0,030	0,3800	7,89
0,412	0,378	0,034	0,3950	8,61
0,391	0,356	0,035	0,3735	9,37
0,407	0,368	0,039	0,3875	10,06
0,393	0,366	0,027	0,3795	7,11
0,405	0,375	0,030	0,3900	7,69
0,411	0,379	0,032	0,3950	8,10
0,435	0,404	0,031	0,4195	7,39
0,414	0,386	0,028	0,4000	7,00
0,434	0,385	0,049	0,4095	11,97
0,405	0,385	0,020	0,3950	5,06
0,393	0,370	0,023	0,3815	6,03
0,412	0,384	0,028	0,3980	7,04

Б.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.

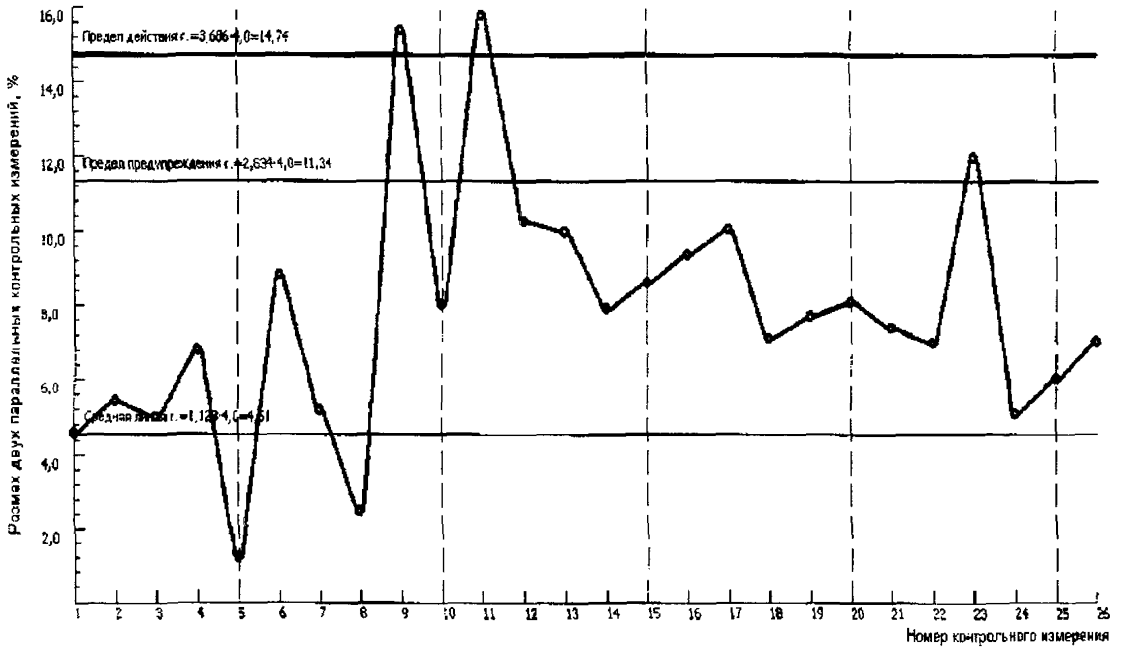

Рисунок В.1 - Пример построения карты Шухарта для контроля прецизионности в условиях сходимости (повторяемости)

Библиография

[1] Павленко А.А., Вольберг Н.Ш. Использование твердых сорбентов при определении окислов азота/Труды ГГО. - Вып. 417. - с. 105-112. - ГГО, 1979

[2] Методическое письмо «Состояние работ по мониторингу загрязнения атмосферного воздуха в 2005 г.». - с. 43-44. - М.: 2006

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

Ключевые слова: анализ атмосферного воздуха, оксид азота, диоксид азота, мониторинг загрязнения атмосферы, фотометрический метод с использованием сульфаниловой кислоты и I-нафтиламина

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

№ 18.11.792/01.00305-2011/2014

Методика измерений массовой концентрации оксида и диоксида азота в пробах атмосферного воздуха фотометрическим методом с использованием сульфаниловой кислоты и 1-нафтиламина»,
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 52.04.792-2014 «Массовая концентрация оксида и диоксида азота в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений фотометрическим методом с использованием сульфаниловой кислоты и 1-нафтиламина».

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 «Методики (методы) измерений».

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

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

Генеральный директор **В.М. Шершаков**

Дата выдачи: 16.04.20

МП

Приложение
к «Свидетельству об аттестации
методики (метода) измерений»
№ 18.11.792/01.00305-2011/2014

Метрологические характеристики

Результаты аттестации РД 52.04.792–2014 «Массовая концентрация оксида и диоксида азота в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений фотометрическим методом с использованием сульфаниловой кислоты и 1-нафтиламина»,
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 квадратических 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) $\pm\delta$, %
Оксид азота	От 0,028 до 2,8 включ. при объёме пробы воздуха 15 дм³	9,0	11	23
	От 0,606 до 0,8 включ. при объёме пробы воздуха 72 дм³	9,0	11	23
Диоксид азота	От 0,021 до 4,3 включ. при объёме пробы воздуха 15 дм³	7,0	12	25
	От 3,304 до 0,9 включ. при объёме пробы воздуха 72 дм³	7,0	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, %
Оксид азота	От 0,028 до 2,8 включ. при объёме пробы воздуха 15 дм³	25	31
	От 0,005 до 0,6 включ. при объёме пробы воздуха 72 дм³	25	31
Диоксид азота	От 0,021 до 4,3 включ. при объёме пробы воздуха 15 м³	20	34
	От 0,004 до 0,9 включ. при объёме пробы воздуха 72 дм³	20	34

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 52.04.792-2014

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории

Начальник ЦМТР **А.Ф. Ковалев**

gost.e-ecolog.ru