МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

(Росгидромет)

СОГЛАСОВАНО
Начальник УМЗА Росгидромета
_____Ю.В.Пешков
«_9_» _июня_____2014 г.

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Руководителя
Росгидромета
_____И.А.Шумаков
«_10_» _июня_____2014 г.

Дата введения 201 -___-___

ЛИСТ УТВЕРЖДЕНИЯ

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ХЛОРИДА ВОДОРОДА В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА. Методика измерений фотометрическим методом

Листов 2

СОГЛАСОВАНО
Генеральный директор
ФГБУ «НПО «Тайфун»
_____В.М.Шершаков
«_23_» _июня_____2014 г.

Руководитель организации-разработчика
Директор ФГБУ «ГГО»
_____В.М.Катцов
«_____»_____201 г.

Заместитель директора
ФГБУ «ГГО»,
главный метролог
_____С.С.Чичерин
«_____»_____201 г.

Копия верна
Зам. директора
ФГБУ „ГГО" М.А.Ищенко

РД 52.04.793-2014
25.06.2014

Продолжение на следующем листе

gost.e-ecolog.ru

Руководитель разработки
Зав. лабораторией
_____Н.Ш.Вольберг
«_____»_____201 г.

Ответственный исполнитель
Старший научный сотрудник
_____А.А.Павленко
«_____»_____201 г.

Нормоконтролер
_____И.Н.Кручина
«_____»_____201 г.

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

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научно-производственное объединение «ТАЙФУН»
(ФГБУ «НПО «Тайфун»)

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

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений № 18.19.793/01.00305-2011/2014

Методика измерений массовой концентрации хлорида водорода 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 52.04.793–2014 «Массовая концентрация хлорида водорода 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 методики измерений установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

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

Копия верна
Зам. директора
ФГБУ "ГГО" Ищенко

Приложение
к «Свидетельству об аттестации
методики (метода) измерений»
№ 18.19.793/01.00305-2011/2014

Метрологические характеристики

Результаты аттестации РД 52.04.793–2014 «Массовая концентрация хлорида водорода 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 /м^3	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, %
Хлорид водорода	От 0,04 до 2,0 включ.	7	11	22

* Показатель воспроизводимости получен по результатам экспериментальных исследований в восьми лабораториях

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

Наименование компонента	Диапазон измерений, мг/м^3	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r, %	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений R, %
Хлорид водорода	От 0,04 до 2,0 включ	20	31

При реализации методики измерений в лаборатории обеспечивают:

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику измерений РД 52.04.793-2014.

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

Начальник ЦМТР МП **А.Ф. Ковалев**

Копия верна
Зам. директора
ФГБУ "ГГО" М.Я. Щипко

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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.04.793–2014

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ХЛОРИДА ВОДОРОДА В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА. Методика измерений фотометрическим методом

Санкт-Петербург
2014

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») 23.06.2014

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 № 18.19.793/01.00305-2011/2014

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» от 25.06.2014 за номером РД 52.04.793-2014

7 ВЗАМЕН РД 52.04.186–89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы». Часть 1 «Загрязнение атмосферы в городах и других населенных пунктах», раздел 5 «Лабораторный анализ атмосферного воздуха для определения уровня загрязнения», подраздел 5.2 «Методики определения массовой концентрации неорганических веществ», пункт 5.2.3.6 «Хлорид водорода: 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 7

8 Требования к квалификации операторов 8

9 Требования к условиям измерений 9

10 Подготовка к выполнению измерений 10

10.1 Приготовление растворов и роданида ртути 10

10.2 Установление градуировочной характеристики 11

10.3 Подготовка сорбционных трубок к отбору проб 15

10.4 Подготовка электроаспиратора к отбору проб 15

10.5 Отбор проб 16

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 хлорида водорода в растворе 22
14.4 Оперативный контроль точности измерений 22
14.5 Контроль повторяемости и точности измерений массовой концентрации хлорида водорода в газовых смесях 23
Приложение А (обязательное) Методика приготовления аттестованных растворов хлорид-ионов АР1-Cl^- и АР2-Cl^- 25
Приложение Б (обязательное) Нормативы для проведения внутреннего контроля 31
Приложение В (рекомендуемое) Контрольные карты Шухарта 33
Библиография 37

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ХЛОРИДА ВОДОРОДА 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) разовой и среднесуточной массовой концентрации хлорида водорода HCl в атмосферном воздухе фотометрическим методом при проведении разовых отборов. Диапазон измерений разовой массовой концентрации хлорида водорода от 0,04 до 2,0 мг/м^3 при объеме пробы воздуха 80 дм^3.

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

2 Нормативные ссылки

2.1 В настоящем руководящем документе использованы нормативные ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.0.004-90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования

ГОСТ 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 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;

х.ч. - химически чистый;

ч.д.а. - чистый для анализа;

ТЗА - таблица с данными о загрязнении атмосферы;

4 Требования к показателям точности измерений

4.1 Нормативные требования к методам определения загрязняющих веществ в атмосферном воздухе установлены в ГОСТ 17.2.4.02. Погрешность метода в соответствии с ГОСТ 17.2.4.02. не должна превышать 25 % во всем диапазоне измеряемых концентраций и

обеспечивать измерение с указанной погрешностью концентрации загрязняющего вещества в пределах величин от 0,8 до 10 ПДК.

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

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

4.2 В соответствии с ГН 2.1.6.1338 максимальная разовая ПДК хлорида водорода равна 0,2 мг/м^3, среднесуточная концентрация составляет 0,1 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 хлорида водорода

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 воспроизводимостисти для двух результатов параллельных определений R, %	Показатель точности (границы, в которых погрешность результатов измерений, полученных по методике, находится с принятой вероятностью P= 0,95) ± δ, %
От 0,04 до 2,0	7	20	11	31	22

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

5.1 При выполнении измерений применяют средства измерений, указанные в таблице 2.

Таблица 2

Наименование средств измерения	Обозначение документа	Метрологические характеристики
Весы высокого (II) класса точности	ГОСТ Р 53228-2008	Наибольший предел взвешивания 220 г дискретностью 0,1 мг
Весы среднего (III) класса точности	ГОСТ Р 53228-2008	Наибольший предел взвешивания 510 г дискретностью 0,01 г
Секундомер механический	ТУ 25-1894.003-90	СО $С_{пр}$-2б-010
Барометр анероид М-67	ТУ 2504-1797-75	От 610 до 790 мм рт. ст.
Фотоэлектроколориметр	ТУ 3-3.2164-89	Предел погрешности по коэффициенту пропускания ± 1 % при длине волны 480 нм
Термометр лабораторный шкальный тип ТЛ-2	ТУ 25-2021.003-88	Цена деления 1°С, пределы от 0 °С до 55 °С
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 (20 ± 1) мин
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 ВКG (1,6)	Государственный реестр № 14080-01	Пределы допускаемой погрешности ± 3 %
Колбы мерные исполнения 2, класс точности 2	ГОСТ 1770 – 74	Вместимость 100 $см^3$ – 3 шт., вместимость 50 $см^3$ - 9 шт., вместимость 500 $см^3$ – 1 шт., вместимость 1000 $см^3$ – 1 шт.

Окончание таблицы 2

Наименование средств измерения	Обозначение документа	Метрологические характеристики
Пипетки градуированные исполнения 1, класс точности 2	ГОСТ 29227-91	Вместимость 1 $см^3$ - 4 шт. вместимость 2 $см^3$ – 2 шт.
Пипетки градуированные исполнения 2, класс точности 2	ГОСТ 29227-91	Вместимость 5 $см^3$ – 2 шт., вместимость 10 $см^3$ – 2 шт.
Цилиндры исполнения 1	ГОСТ 1770-74	Вместимость 100 $см^3$ – 2 шт., вместимость 250 $см^3$ – 1 шт.
Государственный стандартный образец (ГСО) состава водного раствора хлорид–ионов с массовой концентрацией 10,0 $г/дм^3$	Государственный реестр № 7436-98	Пределы допускаемой погрешности 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
Фильтродержатель для фильтров АФА ВП-10	-	-
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 используют материалы, указанные в таблице 4.

Таблица 4

Наименование материала	Обозначение документа	Характеристика материала
Трубка резиновая полувакуумная тип 1	ГОСТ 5496-78	-
Фильтры АФА-ВП-10	ТУ 95.743-80	-

5.4 При выполнении измерений используют реактивы, указанные в таблице 5.

Таблица 5

Наименование реактива	Обозначение документа	Квалификация
Вода дистиллированная	-	-
Азотная кислота	ГОСТ 4461-77	х.ч.
Глицерин	ГОСТ 6259-75	х.ч. или ч.д.а.
Квасцы железоаммонийные	ГОСТ 4205-77	ч.д.а.
Натрий углекислый	ГОСТ 83-79	х.ч.
Спирт этиловый	ГОСТ 51652-2000	Ректификованный
Ртуть (II) азотнокислая, одноводная	ГОСТ 4520-78	ч.д.а.
Калий роданистый	ГОСТ 4139-75	х.ч.

6 Метод измерений

6.1 Метод измерений основан на улавливании хлорида водорода пленочным сорбентом и последующем фотометрическом определении его массы по реакции с роданидом ртути и трехвалентным железом.

6.2 Мешающее влияние аэрозолей хлоридов, бромидов и цианидов металлов устраняется в процессе отбора проб путем улавливания их фильтром АФА-ВП. Сероводород, бромистый водород и цианистый водород определяются совместно с хлоридом водорода.

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

- ТБ при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007;

- электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019

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

7.3 Массовая концентрация вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должна превышать допустимых значений, указанных в ГОСТ 12.1.005 или иных нормативных документах Роспотребнадзора, содержащих гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

7.4 Организацию обучения работников безопасности труда осуществлять по ГОСТ 12.0.004

7.5 Наиболее токсичными из используемых в настоящей методике реактивов являются соли ртути, при работе с которыми следует проявлять особую аккуратность.

8 Требования к квалификации операторов

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

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

8.3 Оператор, проводящий анализ отобранных проб, должен установить градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности от массы хлорид-иона, и выполнить измерения трех проб контрольного раствора с заданными массовыми концентрациями хлорид-иона.

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

9 Требования к условиям 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 0 ^{0}С до 40 ^{0}С.

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

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и роданида ртути

10.1.1 Раствор для обработки сорбционных трубок готовят путем растворения 10 г углекислого натрия в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$ в 50 $см^3$ дистиллированной воды, после чего приливают 20 $см^3$ глицерина и доводят объем до метки дистиллированной водой.

10.1.2 Роданид ртути получают следующим образом:

- 20 г нитрата ртути растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды и подкисляют несколькими каплями азотной кислоты;

- в другой колбе растворяют 13 г роданида калия в 50 $см^3$ дистиллированной воды и при сильном перемешивании по каплям переносят в раствор нитрата ртути;

- образовавшийся аморфный осадок отфильтровывают, промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на роданид-ионы (индикатор-железоаммонийные квасцы);

- высушивают в защищенном от света месте при температуре не выше 50 ^0C.

10.1.3 Роданид ртути, 0,2 %-ный спиртовой раствор готовят путем растворения 0,2 г роданида ртути в 100 $см^3$ этилового спирта. Спустя 1 сут раствор отфильтровывают через воронку с пористой пластинкой N 4. Раствор устойчив в течение 14 сут при хранении в защищенном от света месте.

10.1.4 Для приготовления раствора железоаммонийных квасцов 61 г квасцов вносят в колбу, добавляют 100 $см^3$ дистиллированной воды и 310 $см^3$ азотной кислоты. Раствор фильтруют через воронку с пористой

пластинкой N 4 в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

10.1.5 Исходный раствор для градуировки с массовой концентрацией 100 мкг/см^3 хлорид-ионов готовят путем разбавления дистиллированной водой 1,0 см^3 ГСО раствора хлорид - ионов с массовой концентрацией 10 г/дм^3 в мерной колбе вместимостью 100 см^3 (см. таблицу 5).

Примечание – В случае отсутствия ГСО аттестованные растворы готовят из хлорида калия по приложению А.

10.1.6 Для приготовления рабочего раствора для градуировки с массовой концентрацией 10 мкг/см^3 разбавляют 10 см^3 исходного раствора дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100 см^3.

10.2 Установление градуировочной характеристики

10.2.1 Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности от массы хлорид-ионов, устанавливают по пяти сериям растворов для градуировки. Каждую серию, состоящую из десяти растворов, готовят из свежеприготовленного раствора хлорида калия (согласно 10.1.5, 10.1.6).

10.2.2 Растворы для установления градуировочной характеристики готовят в мерных колбах вместимостью 50 см^3. Для этого в каждую колбу вносят по таблице 6 рабочий или исходный раствор для градуировки, 4 см^3 раствора для обработки сорбционных трубок по 10.1.1 и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Таблица 6 - Растворы для установления градуировочной характеристики при определении хлорида водорода

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем раствора для градуировки с массовой концентрацией 10 мкг/см^3, см^3	3	5	10	-	-	-	-	-	-	-
Объем раствора для градуировки с массовой концентрацией 100 мкг/ см^3, см^3	-	-	-	2	4	6	8	10	12	15
Масса хлорид-ионов в 5 см^3 раствора, мкг	3	5	10	20	40	60	80	100	120	150
Примечание – Знак «-» означает, что указанный раствор не добавляют.										

10.2.3 Для установления градуировочной характеристики отбирают в пробирки по 5,0 см^3 каждого раствора для градуировки, добавляют 0,5 см^3 раствора железоаммонийных квасцов, 0,4 см^3 раствора роданида ртути и перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность растворов по отношению к дистиллированной воде. Измерения проводят в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 10 мм при длине волны 480 нм, соответствующей максимуму светопоглощения образующегося окрашенного соединения.

10.2.4 Аналогично проводят измерение оптической плотности пяти параллельно приготовленных проб нулевого раствора D_o, содержащего все реактивы, кроме растворов для градуировки. Среднее значение величины оптической плотности последних не должно быть более 0,05. В качестве результатов наблюдений при построении градуировочной характеристики используют величины, определяемые как разность величин оптической плотности раствора D_i для градуировки и нулевого D_o. Пример записи данных измерения оптической плотности для градуировки приводится в таблице 7.

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

Номер раствора для градуировки (i)	Соответствует массе хлорид ионов 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	3	$D_{1,1}$	...	...	...	$D_{1,5}$	$\overline{D}_1$
2	5	$D_{2,1}$	...	...	...	$D_{2,5}$	...
3	10	$D_{3,1}$	...	...	...	$D_{3,5}$	...
4	20	$D_{4,1}$	...	...	...	$D_{4,5}$	...
5	40	$D_{5,1}$	...	...	...	$D_{5,5}$	...
6	60	$D_{6,1}$	...	...	...	$D_{6,5}$	...
7	80	$D_{7,1}$	...	...	...	$D_{7,5}$	...
8	100	$D_{8,1}$	...	...	...	$D_{8,5}$	...
9	120	$D_{9,1}$	...	...	...	$D_{9,5}$	...
10	150	$D_{10,1}$	...	...	...	$D_{10,5}$	$\overline{D}_{10}$

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

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

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^* = 8 % (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

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

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 4,0 мкг хлорид-ионов в 5 см^3 раствора;

– 1 см по оси ординат Y соответствует величине оптической плотности, равной 0,02.

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

Для этого используют значения аналитических сигналов всех растворов, применявшихся для её построения (см. таблицу 6), с максимальным отклонением (по модулю) от среднего значения. По их величине и по градуировочной характеристике определяют массу хлорид-ионов в 5 см^3 раствора m_i^*, мкг.

Установленную градуировочную характеристику признают приемлемой при выполнении для каждого из значений условия

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

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

m_i – значение массы хлорид-ионов в 5 см^3 i-го раствора для градуировки, приписанное этому раствору при его приготовлении, мкг (см. таблицу 6);

$K^* = \delta^*$ – норматив приемлемости градуировочной характеристики, равный 14 % (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 ещё два-три раза дистиллированной водой и сушат при температуре от 100 °С до 200 °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 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.

Затем сорбционные трубки тщательно вытирают снаружи чистой фильтровальной бумагой, сразу же закрывают заглушками и упаковывают в полиэтиленовые пакеты.

Срок хранения обработанных сорбционных трубок в герметичной упаковке не более 10 сут.

10.4 Подготовка электроаспиратора к отбору проб

10.4.1 Если для отбора проб используют не электроаспиратор УОПВ 4-40 со встроенным газовым счетчиком, а электроаспиратор другой

модели, например ОП-412 ТЦ, подготовка его к отбору заключается в проверке показаний ротаметра по газовому счетчику. При помощи газового счетчика определяют действительное значение величины расхода 4,0 дм^3/мин. Для этого к входу ротаметра с расходом от 0,2 до 5 дм^3/мин присоединяют обычно используемые при отборе проб сорбционную трубку и фильтродержатель с фильтром АФА-ВП-10. К входу этой системы присоединяют газовый счетчик, включают аспиратор, устанавливают по ротаметру расход 4 дм^3/мин и пропускают воздух в течение 20 мин.

10.4.2 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 4 дм^3/мин. Разница между объемом, измеренным газовым счетчиком и при помощи ротаметра, не должна превышать 4800 см^3 (6 %).

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

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

10.5 Отбор проб

10.5.1 Для определения разовых массовых концентраций хлорида водорода исследуемый воздух с расходом 4 дм^3/мин аспирируют в течение 20 мин через фильтр АФА-ВП-10 и сорбционную трубку, подготовленную к отбору проб. Фильтродержатель с фильтром и сорбционная трубка соединяются с помощью резиновой муфты встык. Сорбционная трубка должна быть укреплена в вертикальном положении слоем сорбента вниз. Воздух должен поступать снизу вверх. Отбор проб

можно проводить при температуре анализируемого воздуха, проходящего через сорбционную трубку, от 0 °С до 40 °С.

10.5.2 При ожидаемых концентрациях хлорида водорода от 5 до 10 ПДК объемный расход воздуха следует снизить до 2 $дм^3$/мин.

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

Отобранные пробы могут сохраняться в герметичной упаковке до проведения анализа в течение 10 сут.

11 Порядок выполнения измерений

11.1 Внешние стенки сорбционной трубки тщательно вытирают фильтровальной бумагой, вначале увлажненной дистиллированной водой, затем сухой. Сорбционную трубку помещают в пробирку слоем сорбента вниз и смывают пробу 5 $см^3$ дистиллированной воды с помощью пипетки, кончик которой касается внутреннего края сорбционной трубки и перемещается по окружности. Путем нескольких прокачиваний раствора через сорбент при помощи резиновой груши, надетой на конец сорбционной трубки, пробу переводят в раствор. Затем в сорбционную трубку, находящуюся в пробирке, вносят 0,5 $см^3$ раствора железоаммонийных квасцов, 0,4 $см^3$ раствора роданида ртути и повторяют операцию перемешивания. Через 10 мин сорбционную трубку удаляют, вытесняя грушей остатки раствора в пробирку, и измеряют оптическую плотность раствора относительно дистиллированной воды по 10.2.2.

11.2 Каждый раз одновременно анализируют аналогично пробе нулевую пробу - сорбционную трубку из той же партии, приготовленной к отбору.

Массу хлорид-ионов в пробе находят с помощью градуировочной характеристики по разности результатов измерений оптической плотности растворов пробы воздуха и нулевой пробы.

12 Обработка результатов измерений

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

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

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

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

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

P_0 – 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 хлорида водорода в исследуемом объеме воздуха С, мг/м^3, рассчитывают по формуле

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

где m – масса хлорид-иона в анализируемом объеме пробы, найденная по градуировочной характеристике, мкг;

K^* – коэффициент для пересчета массы хлорид-иона на массу хлорида водорода, равный 1,03;

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

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

Примечание – Концентрация, выраженная в единицах величины мкг/дм³, численно равна концентрации, выраженной в единицах величины мг/м³.

13 Оформление результатов измерений

13.1 Результат анализа приводят в виде

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

где C_{HCl} – измеренная массовая концентрация определяемого газа в воздухе, мг/м³;

δ – границы относительной погрешности, указанные в таблице 1.

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

Пример

$$C_{HCl} = (0{,}06 \pm 0{,}01)\ \text{мг/м}^3.$$

13.3 Если массовая концентрация хлорида водорода ниже нижней границы диапазона измерений, то производят следующую запись в рабочем журнале: «Массовая концентрация хлорида водорода менее 0,04 мг/м³».

13.4 При расчете среднемесячных и среднесуточных концентраций могут быть использованы результаты из диапазона массовой концентрации хлорида водорода от 0,013 до 0,04 мг/м³ с погрешностью 42 %, которые допустимо вносить в ТЗА-1 со специальной отметкой (звездочкой).

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

14 Контроль точности результатов измерений

14.1 Требования к контролю качества

14.1.1 Для обеспечения достоверности результатов анализов регулярно проводят проверку 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 по результатам межлабораторного эксперимента с участием 8 лабораторий, и представлены в таблице 8.

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

Диапазон измерений, мкг/5 $см^3$	Показатель повторяемости σ_r^*, %	Показатель воспроизводимости σ_R^*, %	Показатель точности δ^*, %
От 3,0 до 150,0	2	3	14

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

Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя методы контроля стабильности стандартного отклонения прецизионности в условиях повторяемости. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта по РМГ-76 (см. приложение В).

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

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

14.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

Контроль проводят по трём растворам, приготавливаемым аналогично растворам для градуировки № 2, № 4 и № 6 (см. таблицу 6). Каждый раствор готовят в трех сериях; одновременно готовят «нулевой» раствор. Измерения оптической плотности растворов проводят согласно 10.2.2. Проверку приемлемости трёх результатов измерений оптической плотности растворов проводят по условию (1) с нормативом для хлорид ионов $r^{\cdot}_{3}$, равным 7 % (см. приложение Б).

14.2.2 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 хлорид-ионов в растворе

14.3.1 Контроль проводится один раз в день, анализируя вместе с отобранными пробами две одинаковые дозы раствора для установления градуировочной характеристики. Средством контроля служит раствор № 3, содержащий 10,0 мкг хлорид-ионов в 5 $см^3$. Раствор хранится в холодильнике.

При контроле в две пробирки отбирают по 5 $см^3$ этого раствора, анализируют по 10.2.2.

Далее измеряют оптическую плотность растворов по 10.2.2. Результат контроля признают удовлетворительным при выполнении условия (1) с нормативом контроля для хлорид-ионов $г^*_2$, равным 6 % (см. приложение Б).

14.3.2 Результаты измерения оптической плотности контрольного раствора должны постоянно сравниваться с данными за прошлые дни. Резкие изменения средних значений оптической плотности свидетельствуют о нежелательных отклонениях в нормальном ходе измерений.

14.4 Оперативный контроль точности измерений

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

14.5 Контроль повторяемости и точности измерений массовой концентрации хлорида водорода в газовых смесях

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

14.5.2 Результаты контроля повторяемости признают удовлетворительными при выполнении следующих условий

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

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

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

r_2 – нормативы контроля повторяемости результатов измерений при анализе проб, отобранных из газовой фазы, при P = 0,95 эти нормативы составят 6 % (см. приложение Б).

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

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

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

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

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

К – норматив контроля точности результатов измерений массовой концентрации хлорида водорода (для Р = 0,95).

Примечание - $K = \delta$.

Приложение А

(обязательное)

Методика приготовления аттестованных растворов хлорид-ионов АР1-Cl^- и АР2-Cl^-

А.1 Назначение и область применения

Методика приготовления аттестованных растворов хлорид-ионов разработана по РМГ 60 и регламентирует процедуру установления градуировочных зависимостей и контроля точности результатов измерения массовой концентрации хлорид-ионов фотометрическим методом.

А.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице А.1.

Таблица А.1

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора	
	АР1-Cl^-	АР2-Cl^-
Аттестованное значение массовой концентрации хлорид-ионов, мкг/см^3	100	10
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации хлорид-ионов, (Р=0,95), мкг/см^3	0,229	0,05

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

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

Наименование реактива	Обозначение документа	Квалификация
Вода дистиллированная	-	-
Калий хлористый	ГОСТ 4234-77	хч

А.4 Приготовление аттестованных растворов хлорид-иона

А.4.1 Приготовление аттестованного раствора АР1-Cl^-

Взвешивают хлорид калия с точностью до четвёртого знака после запятой, 0,2103 г этого вещества количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде, доводят уровень раствора до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. Переносят раствор в склянку с хорошо притёртой стеклянной или пластиковой пробкой. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хлорид-ионов 100 $мкг/см^3$.

А.4.2 Приготовление аттестованного раствора АР2-Cl^-

Пипеткой с одной меткой отбирают 10 $см^3$ раствора АР1-Cl^-, переносят его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки

дистиллированной водой. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хлорид–ионов 10 мкг/см^3.

А.4.3 Расчёт метрологических характеристик аттестованных растворов

А.4.3.1 Аттестованное значение массовой концентрации хлорид-ионов в растворе АР1-Cl^-, мкг/см^3, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{1000 \cdot m \cdot 35{,}45 \cdot 1000}{V \cdot 74{,}55}, \qquad (А.1)$$

где m – масса навески хлорида калия, г;

35,45 – молярная масса хлорид-ионов, г/моль;

V – вместимость мерной колбы, см^3;

74,55 – молярная масса хлорида калия, г/моль.

А.4.3.2 Аттестованное значение массовой концентрации хлорид-ионов в растворе АР2-Cl^-, мг/см^3, рассчитывают по формуле

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

где C_2 – значение массовой концентрации хлорид-ионов, приписанное в растворе АР2-Cl^-;

C_1 - значение массовой концентрации хлорид-ионов, приписанное аттестованному раствору АР1-Cl^-;

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-Cl^- Δ_1, мг/дм^3, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1\sqrt{\left(\frac{\Delta\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2}, \qquad (A.3)$$

где C_1 – приписанное раствору значение массовой концентрации хлорид-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 KCl в реактиве, приписанная реактиву квалификации, хч, %;

Δm – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески хлорида калия, 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-Cl^- равен

$$\Delta_1 = 100\sqrt{\left(\frac{0{,}2}{99{,}8}\right)^2 + \left(\frac{0{,}0002}{0{,}2103}\right)^2 + \left(\frac{0{,}6}{1000}\right)^2} = 0{,}229, \qquad \text{мкг/см}^3.$$

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

$$\Delta_2 = C_2\sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_1}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_2}{V_2}\right)^2}, \qquad (A.4)$$

где C_2 – приписанное раствору АР2-Cl^- значение массовой концентрации хлорид-ионов, мкг/см^3;

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

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

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

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

ΔV_2 – предельное значение возможного отклонения вместимости мер-ной колбы от номинального значения, см^3;

V_2 – вместимость мерной колбы, см^3.

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

$$\Delta_2 = 10\sqrt{\left(\frac{0{,}229}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}04}{10}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2} = 0{,}05, \quad \text{мкг/см}^3.$$

А.5 Требования безопасности, охраны окружающей среды

Требования безопасности приведены в разделе 7.

А.6 Требования к квалификации операторов

Требования к квалификации операторов приведены в разделе 8.

А.7 Требование к упаковке и маркировке

Аттестованный раствор помещают в колбу с пришлифованной пробкой. На колбу наносят маркировку с указанием условного обозначения

аттестованного раствора, массовой концентрации хлорид-ионов и даты приготовления.

А.8 Условия хранения

А.8.1 Аттестованный раствор АР1-Cl^- хранят в герметично закрытой склянке в холодильнике не более шести месяцев.

А.8.2 Аттестованный раствор АР2-Cl^- хранят в герметично закрытой склянке в холодильнике не более одного месяца.

Приложение Б

(обязательное)

Нормативы для проведения внутреннего контроля

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

Таблица Б.1

Наименование операции	Номер пункта настоящей методики	Способ расчета	Норматив
Проверка приемлемости результатов измерений оптической плотности раствора, проанализированного на содержание хлорид-ионов а) при градуировке (n=5); б) при контроле стабильности градуировочной характеристики (n=3).	9.3	Размах результатов n измерений раствора, проанализированного на содержание хлорид-ионов, отнесенный к их среднему арифметическому по формуле (1)	(для P = 0,95) r^{*}_{3} = 7 % r^{*}_{5} = 8 %
Проверка приемлемости градуировочной характеристики	9.2.4	Вычисляют по формуле (3) $\frac{m_i - m_i}{m_i} 100 \le \delta^{*}$	δ^{*} = 14 %
Контроль стабильности градуировочной характеристики	14.2	Вычисляют по формуле (3) $\frac{m_i - m_i}{m_i} 100 \le \delta^{*}$	δ^{*} = 14 %
Оперативный контроль повторяемости результатов измерений оптической плотности растворов	14.3	Разность результатов двух измерений, отнесенная к среднему арифметическому значению концентрации хлорид-ионов	(для P = 0,95) r^{*}_{2} = 6 %
Контроль точности результатов измерений массовой концентрации хлорида водорода в газовой смеси	14.4	Модуль относительного отклонения среднего значения результатов двух измерений от приписанного значения массовой концентрации в газовой смеси по формуле (8)	(для P = 0,95) δ = 22 %

Окончание таблицы Б.1

Наименование операции	Номер пункта настоящей методики	Способ расчета	Норматив
Оперативный контроль повторяемости результатов измерений концентрации хлорида водорода в газовой смеси	14.4	Разность результатов измерения двух проб, последовательно отобранных из поверочной газовой смеси	(для (Р = 0,95) $r_{2\,HCl}$ = 11 %
Контроль точности измерения объема пробы воздуха	10.2	Разность результатов измерения объема пробы воздуха счетчиком и ротаметром, отнесенная к показаниям газового счетчика	4800 $см^3$ (6 %)

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 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 $\sigma_r^* = 2$ (см. таблицу 8).

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.

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

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

где r^{*} – значение предела повторяемости;

X_1 и X_2 – количество хлорид-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 хлорид-ионов оперативный контроль прецизионности в условиях повторяемости был выполнен 30 раз, при этом использовался один и тот же контрольный раствор содержанием 10 мкг хлорид-ионов в 5 см^3 пробы. 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	$r^{*} = 100 \cdot \frac{\lvert X_1 - X_2 \rvert}{\overline{X}}$, %
10,50	10,20	0,3	10,4	2,9
10,20	10,40	0,2	10,3	1,9
10,40	11,00	0,6	10,7	5,6
11,00	10,60	0,4	10,8	3,7
10,80	10,30	0,5	10,6	4,7
9,80	9,80	0,0	9,8	0,0
9,70	10,20	0,5	10,0	5,0
10,30	10,40	0,1	10,4	1,0
10,40	10,00	0,4	10,2	3,9
10,50	9,90	0,6	10,2	5,9
10,60	10,50	0,1	10,6	0,9
11,00	10,80	0,2	10,9	1,8
10,60	10,40	0,2	10,5	1,9
10,50	10,60	0,1	10,6	0,9

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	$r^* = 100 \cdot \frac{\lvert X_1 - X_2 \rvert}{\overline{X}}$, %
10,00	10,20	0,2	10,1	2,0
10,10	10,60	0,5	10,4	4,8
10,40	10,80	0,4	10,6	3,8
10,30	10,80	0,5	10,6	4,7
10,20	10,90	0,7	10,6	6,6
10,30	10,40	0,1	10,4	1,0
10,40	10,60	0,2	10,5	1,9
10,30	10,10	0,2	10,2	2,0
10,70	10,40	0,3	10,6	2,8
10,80	10,60	0,2	10,7	1,9
10,20	10,80	0,6	10,5	5,7
10,50	10,20	0,3	10,4	2,9
11,00	10,60	0,4	10,8	3,7
9,80	10,20	0,4	10,0	4,0
10,00	10,50	0,5	10,3	4,9

В.5 Находим: средняя линия 1,128·2 = 2,6 %, предел предупреждения 2,834·2 = 5,7 %, предел действия 3,686·2 = 7,4 %. Построенная карта Шухарта приведена на рисунке В.1.

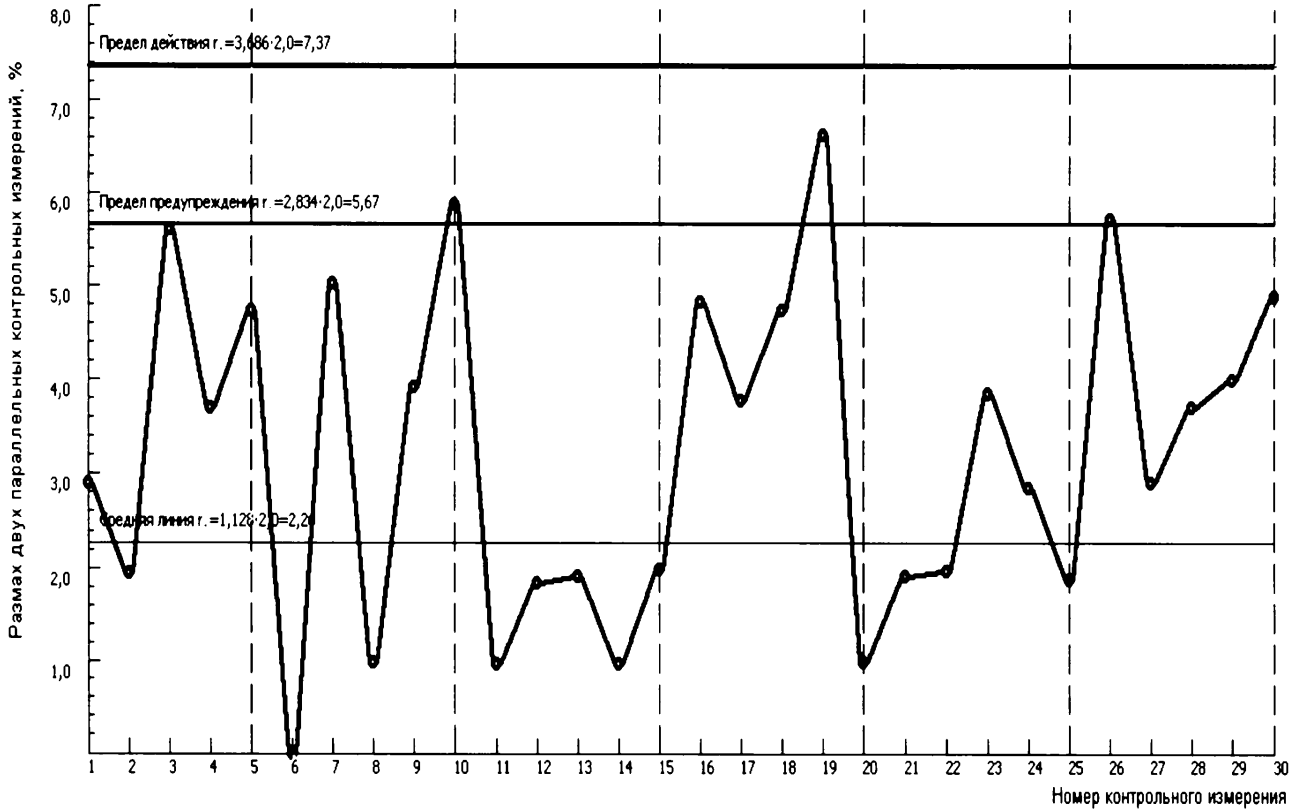

Рисунок В.1 - Пример построения карты Шухарта для контроля прецизионности в условиях сходимости (повторяемости)

Библиография

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

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

gost.e-ecolog.ru