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 2015-07-01

ЛИСТ УТВЕРЖДЕНИЯ

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА. Методика измерений фотометрическим формальдегидопарарозанилиновым методом

Листов 2

СОГЛАСОВАНО
Генеральный директор
ФГБУ «НПО «Тайфун»
_____В.М.Шершаков
«10» июня 2014 г.

Руководитель организации-разработчика
Директор ФГБУ «ГГО»
_____В.М.Катцов
«____» _____2014 г.

Заместитель директора
ФГБУ «ГГО»,
главный метролог
_____С.С.Чичерин
«____» _____2014 г.

РД 52.04.794-2014
25.06.2014

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

Продолжение на следующем листе

gost.e-ecolog.ru

Продолжение листа утверждения РД 52.04.794-2014
Массовая концентрация диоксида серы в пробах атмосферного воздуха. Методика измерения фотометрическим формальдегидопарарозанилиновым методом

Руководитель разработки
Зав. лабораторией
_____Н.Ш.Вольберг
«_____»_____2014 г.

Ответственный исполнитель
Старший научный сотрудник
_____А.А.Павленко
«_____»_____2014 г.

Нормоконтролер
_____И.Н.Кручина
«_____»_____2014 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

№ 18.14.794/01.00305-2011/2014

Методика измерений массовой концентрации диоксида серы в пробах атмосферного воздуха фотометрическим формальдегидопарарозанилиновым 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 52.04.794—2014 «Массовая концентрация диоксида серы в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений фотометрическим формальдегидопарарозанилиновым 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»
№ 18.14.794/01.00305-2011/2014

Метрологические характеристики

Результаты аттестации РД 52.04.794-2014 «Массовая концентрация диоксида серы в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений фотометрическим формальдегидопарарозанилиновым методом»,
соответствующие предъявляемым метрологическим требованиям, приведены в таблицах 1 и 2 (при принятой вероятности Р= 0,95).

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

Наименование компонента	Диапазон измерений, мг /м³	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости* (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность результатов измерений, полученных по методике) $\pm\delta$, %
Диоксид серы	От 0,03 до 5,0 включ.	7,0	10,0	21
* Показатель воспроизводимости получен по результатам экспериментальных исследований в восьми лабораториях.				

Т а б л и ц а 2 -Диапазон измерений, значения показателей качества (количественная оценка) методики измерений - пределов повторяемости, воспроизводимости

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений, мг/м³	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r, %	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений R, %
Диоксид серы	От 0,03 до 5,0 включ.	20	27

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 52.04.794-2014.

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

Начальник ЦМТР **А.Ф. Ковалев**

МП

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

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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.04.794–2014

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА. Методика измерений фотометрическим формальдегидопарарозанилиновым 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 09.062014;

с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 23.052014

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 10.062014

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 № 18.14.794/01.00305-2011/2014

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» от 25.06.2014 за номером РД 52.04.794-2014

7 ВЗАМЕН РД 52.04.186–89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы». Часть 1 «Загрязнение атмосферы в городах и других населенных пунктах», раздел 5 «Лабораторный анализ атмосферного воздуха для определения уровня загрязнения», подраздел 5.2 «Методики определения массовой концентрации неорганических веществ», пункт 5.2.7.1 «Диоксид серы: отбор проб в барбатеры [формальдегиднопарарозанили новый (ФАП) метод]»

Содержание

1 Область применения 1

2 Нормативные ссылки 1

3 Термины, определения и сокращения 3

4 Требования к показателям точности измерений 4

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

6 Метод измерений 8

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды 8

8 Требования к квалификации операторов 9

9 Требования к условиям измерений 10

10 Подготовка к выполнению измерений 10

10.1 Приготовление растворов 10

10.2 Установление градуировочной характеристики 14

10.3 Построение градуировочного графика 17

10.4 Подготовка электроаспиратора к отбору проб 18

10.5 Отбор проб воздуха 19

11 Порядок измерений 20

12 Обработка результатов измерений 21

13 Оформление результатов измерения 22

14 Контроль качества результатов измерений 23

14.1 Требования к контролю качества 23

14.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики 24

14.3 Оперативный контроль повторяемости результатов измерений концентрации сульфит-иона в растворе 24

14.4 Оперативный контроль точности результатов измерений 25

14.5 Оперативный контроль повторяемости и точности результатов измерений массовой концентрации диоксида серы в газовых смесях 25

Приложение А (обязательное) Определение содержания формальдегида в формалине 27

Приложение Б (обязательное) Методика приготовления аттестованных растворов пиросульфита натрия АР1-SO_2, АР2-SO_2 и АР3-SO_2 29

Приложение В (обязательное) Очистка парарозанилина гидрохлорида 38

Приложение Г (обязательное) Нормативы для проведения внутреннего контроля 40

Приложение Д (рекомендуемое) Контрольные карты Шухарта 42

Приложение Е (обязательное) Установка титра 0,1 Н раствора тиосульфата натрия по бихромату калия 46

Библиография 48

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА. Методика измерений фотометрическим формальдегидопарарозанилиновым методом

Дата введения 2015-07-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее - методика) массовой концентрации диоксида серы SO_2 фотометрическим формальдегидопарарозанилиновым (ФАП) методом в атмосферном воздухе при проведении разовых отборов. Диапазон определяемых концентраций диоксида серы SO_2 от 0,03 до 5,0 мг/м^3 при объеме пробы воздуха 50 дм^3 и с учётом возможности разбавления при анализе.

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

2 Нормативные ссылки

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ГОСТ 25794.2-83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для окислительно-восстановительного титрования

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, Б.3 (Приложение Б).

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, измеренная в пробе воздуха, отобранной непрерывно или дискретно двенадцать раз в 1 сут через равные промежутки времени в одну и ту же сорбционную трубку.

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

среднегодовая концентрация: Концентрация примеси определяется 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;

ПРА - пararозанилин;

ГСО - государственный стандартный образец;

ч. - чистый;

х.ч. - химически чистый;

ч.д.а. - чистый для анализа;

ТЗА - таблица с данными о загрязнении атмосферы.

4 Требования к показателям точности измерений

4.1 Нормативные требования к методам определения загрязняющих веществ в атмосферном воздухе установлены в ГОСТ 17.2.4.02. Погрешность метода в соответствии с ГОСТ 17.2.4.02 не должна превышать 25 % во всем диапазоне измеряемых концентраций и обеспечивать измерение с указанной погрешностью концентрации загрязняющего вещества в пределах величин от 0,8 до 10 ПДК.

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

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

4.2 В соответствии с ГН 2.1.6.1338 максимальная разовая предельно допустимая концентрация диоксида серы составляет 0,5 мг/м^3, среднесуточная концентрация составляет 0,05 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 диоксида серы

Диапазон измерений,	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 0,03 до 5,0 мг/м^3	7	20	10	27	21

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

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

Таблица 2

Наименование средств измерения	Обозначение документа	Метрологические характеристики
Фотоэлектроколориметр	ТУ 3-3.2164-89	Предел погрешности по коэффициенту пропускания ±1 % при длине волны 580 нм
Весы высокого (II) класса точности	ГОСТ Р 53228-2008	Наибольший предел взвешивания 220 г дискретностью 0,1 мг
Весы среднего (III) класса точности	ГОСТ Р 53228-2008	Наибольший предел взвешивания 510 г дискретностью 0,01 г
Секундомер механический	ТУ 25-1894.003-90	СО $С_{пр}$-2б-010
Термометр лабораторный шкальный тип ТЛ-2	ТУ 25-2021.003-88	Цена деления 1°С, пределы от 0 °С до 55 °С

Окончание таблицы 2

Наименование средств измерения	Обозначение документа	Метрологические характеристики
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 %
pH – метр любой марки	-	Точность не более ± 0,02 pH
Электронный таймер	-	Должен обеспечивать автоматическое включение и отключение аспиратора через заданные промежутки времени, дискретность включений – не менее двенадцать раз в 1 сут, погрешность установки времени срабатывания таймера не больше ± 1 мин, общий период работы таймера не менее 24 час, период единичного включения (20 ± 1) мин
Колбы мерные исполнения 2, класс точности 2	ГОСТ 1770–74	Вместимость 50 $см^3$ – 2 шт., вместимость 100 $см^3$ – 9 шт., вместимость 500 $см^3$ – 1 шт., вместимость 1000 $см^3$ – 2 шт.
Пипетки градуированные исполнения 1, класс точности 2	ГОСТ 29227-91	Вместимость 1 $см^3$ - 5 шт., вместимость 2 $см^3$ – 2 шт., вместимость 5 $см^3$ – 2 шт., вместимость 50 $см^3$ – 1 шт., вместимость 100 $см^3$ – 1 шт.
Пипетки градуированные исполнения 2, класс точности 2	ГОСТ 29227-91	Вместимость 10 $см^3$ – 2 шт.
Бюретки исполнения 3, класс точности 2	ГОСТ 29251-91	Вместимость 25 $см^3$ с ценой деления 0,1 $см^3$ – 2 шт.
Цилиндры исполнения 1	ГОСТ 1770-74	Вместимость 500 $см^3$ – 2шт., вместимость 250 $см^3$ – 1 шт.
Примечание – Допускается применение средств измерения другого типа, обеспечивающих необходимую точность измерений.		

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

Таблица 3

Наименование вспомогательного устройства	Обозначение документа	Характеристика вспомогательного устройства
Поглотительные приборы Рыхтера	ТУ 25-11-1136-75	-
Пробирки П4-15-14/23 ХС, исполнения 2, класса точности 2	ГОСТ 25336-82	Вместимость 10 $см^3$ – 20 шт.
Стакан для взвешивания СВ-14/8	ГОСТ 25336-82	-
Флаконы пенициллиновые ФО-20 АБ	ТУ 64-2-10-77	-

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

Таблица 4

Наименование материала	Обозначение документа	Характеристика материала
Карандаш для письма по стеклу	ТУ 480-11-59-82	-
Поролон	ОСТ 6-05-407-754	-

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

Таблица 5

Наименование реактива	Обозначение документа	Квалификация
Бутанол	ГОСТ 5208-81	-
Иод	ТУ 6-09-2540-72	Раствор 0,05 моль/$дм^3$ (0,1 н) стандарт-титр
Калий бифталат	ТУ 6-09-4433-77	ч.д.а.
Стандартный образец калия двухромовокислого	ГСО I разряда № 2215-81 или ГСО II разряда № 8035-94	Для титрования
Калия иодид	ГОСТ 4232-74	ч.д.а.
Калия хлорид	ГОСТ 4234-77	ч.д.а.
Кислота соляная	ГОСТ 3118-77	(d = 1,19 г/$см^3$), хч
Кислота соляная	ТУ 6-09-2540-72	Раствор 0,1 Н, стандарт-титр
Кислота сульфаминовая	ТУ 6-09-2437-79	х.ч.
Кислота уксусная	ГОСТ 61-75	х.ч.
Комплексон III (трилон Б)	ГОСТ 10652-73	ч.д.а.

Окончание таблицы 5

Наименование реактива	Обозначение документа	Квалификация
Крахмал растворимый	ГОСТ 10163-76	ч.
Натрия гидроксид	ГОСТ 4328-77	х.ч.
Натрия пиросульфит ($Na_2S_2O_5$) или натрия сульфит	ТУ 6-09-4327-78 ГОСТ 195-77	ч. ч.д.а.
Натрия тиосульфат	ТУ 2642-001-231644744-2002	Раствор 0,1 моль/дм^3, стандарт-титр ($Na_2S_2O_3$)
Парарозанилина гидрохлорид	ТУ 6-09-1182-79	ч.
Формальдегид	ГОСТ 1625-75	35-40 %-ный (формалин)
Феноловый красный (водорастворимый индикатор)	ТУ 6-09-3070-84	-

6 Метод измерений

Метод измерений по [1] и [2] основан на поглощении диоксида серы из воздуха раствором формальдегида с образованием гидроксиметансульфокислоты. При добавлении гидроксида натрия гидроксиметансульфокислота снова разлагается на формальдегид и серу (IV). Эти вещества при реакции с парарозанилином образуют соединение, по интенсивности окраски которого определяют содержание диоксида серы фотометрическим методом.

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды

7.1 При выполнении измерений массовой концентрации диоксида серы 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 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 следует осуществлять по ГОСТ 12.0.004.

8 Требования к квалификации операторов

8.1 Проведение отбора проб и определение массовой концентрации диоксида серы 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 подсоединять поглотительное устройство (поглотитель Рыхтера, сорбционную трубку или систему сорбционных трубок согласно настоящей методике) к электроаспиратору, устанавливать показания ротаметра на требующейся для отбора пробы величине расхода воздуха и правильно снимать показания счетчика или ротаметра.

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

8.4 Если полученные по 8.3 результаты контроля будут удовлетворять нормативам, изложенным в разделе 14, оператор может быть допущен к проведению анализа.

9 Требования к условиям выполнения измерений

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

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

(от 630 до 800 мм рт. ст.);

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

9.2 Отбор проб анализируемого воздуха осуществляется при следующих 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

10.1.1 Гидроксид натрия, раствор концентрацией 1 моль/дм^3 готовят путем растворения 20,0 г гидроксида натрия в мерной колбе вместимостью

500 см^3 в дистиллированной воде. После охлаждения объем раствора доводят до метки. Срок годности раствора — 1 месяц.

10.1.2 Раствор формальдегида концентрацией 0,021 моль/дм^3 готовят следующим образом:

- определяют концентрацию формальдегида в формалине $C_ф$, моль/дм^3, в соответствии с приложением А;

- рассчитывают объем $v_ф$, см^3, формалина, необходимый для приготовления 1000 см^3 раствора, по формуле

$$v_ф = \frac{c'_ф}{c_ф} \cdot 1000 \ , \qquad (1)$$

где $c'_ф$ - концентрация раствора формальдегида, который следует приготовить ($c'_ф$ = 0,021), моль/дм^3;

1000 - объем раствора формальдегида, который следует приготовить, см^3.

В мерную колбу вместимостью 1 дм^3 вносят рассчитанный объем формалина, добавляют 0,7 г трилона Б, бифталата калия 2,04 г и доводят до метки дистиллированной водой. Срок годности раствора - 6 месяцев.

Примечание – Если настоящая методики применяется для определения разовых концентраций, для приготовления данного раствора вместо бифталата калия можно использовать ацетатный буфер, для чего в колбу вносят 100 см^3 ацетатного буфера, приготовленного по 10.1.4.

10.1.3 Для приготовления раствора уксусной кислоты (1 моль/дм^3) в мерную колбу вместимостью 500 см^3 вносят 28,6 см^3 ледяной уксусной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой. Срок годности раствора – 3 месяца.

10.1.4 Ацетатный буферный раствор с pH от 4,0 до 4,2 готовят следующим образом: в мерную колбу вместимостью 500 см^3 вносят 236 см^3 раствора уксусной кислоты, приготовленной по 10.1.3 и затем 50 см^3 рас-

твора гидроксида натрия, приготовленного по 10.1.1. Доводят до метки дистиллированной водой.

После перемешивания измеряют pH полученного раствора. Устанавливают pH от 4,0 до 4,2 добавлением кислоты или щелочи. Срок годности раствора – 3 месяца.

10.1.5 Для приготовления поглотительного раствора 300 $см^3$ раствора формальдегида, приготовленного по 10.1.2, вносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. Срок годности раствора – 15 сут.

10.1.6 Феноловый красный, 0,1 %-ный раствор готовят путем растворения (0,05 ± 0,005) г индикатора фенолового красного в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 50 $см^3$. После растворения индикатора объем раствора доводят до метки. Срок годности раствора - 1 месяц.

10.1.7 Раствор соляной кислоты концентрацией 1 моль/$дм^3$ готовят следующим образом: 82,6 $см^3$ концентрированной соляной кислоты вносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. Срок годности раствора – 3 месяца.

10.1.8 Раствор соляной кислоты концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ готовят из стандарт-титра. В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ переносят содержимое одной ампулы стандарт-титра соляной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой. Срок годности раствора — 3 месяца.

10.1.9 Исходный раствор гидроксида натрия приготавливают следующим образом:

- в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 24,0 г гидроксида натрия;

- растворяют в 50 $см^3$ дистиллированной воды и после охлаждения доводят до метки свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной водой;

- затем в три конические колбы вместимостью от 200 до 250 $см^3$ переносят по 0,3 $см^3$ приготовленного раствора гидроксида натрия;

- добавляют приблизительно 20 $см^3$ дистиллированной воды и титруют раствором соляной кислоты концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ в присутствии индикатора фенолового красного до появления желтой окраски.

Рассчитывают концентрацию раствора гидроксида натрия (C_{NaOH}) по формуле

$$C_{NaOH} = \frac{C_{HCl} \cdot v_{HCl}}{v_{NaOH}}, \quad (2)$$

где C_{HCl} – концентрация раствора соляной кислоты (C_{HCl} = 0,1 моль/$дм^3$);

v_{HCl} – объем раствора соляной кислоты, пошедший на титрование, $см^3$;

v_{NaOH} – объем раствора гидроксида натрия, взятого на титрование (v_{NaOH} = 0,3, $см^3$).

10.1.10 Для приготовления раствора гидроксида натрия концентрацией 4,5 моль/$дм^3$ рассчитывают объем v, $см^3$, исходного раствора гидроксида натрия, приготовленного по 10.1.9 , который необходимо внести для разбавления в колбу вместимостью 100 $см^3$, по формуле

$$v = \frac{v_1 \cdot C_{TP}}{C_{NaOH}}, \quad (3)$$

где v_1 - требующийся объем раствора гидроксида натрия (v_1 = 100, $см^3$);

C_{TP} – нужная концентрация раствора гидроксида натрия (C_{TP} = 4,5 моль/$дм^3$);

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

Вносят рассчитанный объем гидроксида натрия в колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в герметичной полиэтиленовой посуде. Срок годности раствора - 1 месяц.

10.1.11 Парарозанилин (ПРА), исходный 0,2 %-ный раствор. В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят (0,2 ± 0,0002) г ПРА и доводят до метки соляной кислотой, приготовленной по 10.1.7. Срок хранения раствора - 1 месяц.

10.1.12 ПРА, 0,019 %-ный раствор. В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ приливают 48,4 $см^3$ исходного раствора ПРА, 66,6 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, вносят 46,0 г хлорида калия и доводят до метки дистиллированной водой. Хранить в бутыли из темного стекла в темном месте. Срок годности раствора – 1 месяц.

10.1.13 Сульфаминовая кислота, 0,6 %-ный раствор. 0,6 г сульфаминовой кислоты растворяют в 90 $см^3$ дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$, доводят pH этого раствора до (4,1 ± 0,1) добавлением раствора гидроксида натрия концентрацией 1 моль/$дм^3$, приготовленного по 10.1.1, и доводят до метки дистиллированной водой. Срок годности раствора – 15 сут.

10.1.14 Аттестованный раствор с массовой концентрацией диоксида серы 1 мг/$см^3$ АР1-SO_2 готовят из пиросульфита натрия. Приготовление аттестованного раствора АР1-SO_2 и растворов АР2-SO_2 и АР3-SO_2 приведено в приложении Б.

10.2 Установление градуировочной характеристики

10.2.1 Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности от массы диоксида серы в пробе, устанавливают по растворам для градуировки, приготовленным в пяти сериях.

10.2.2 Растворы для градуировки готовят в мерных колбах вместимостью 100 $см^3$. В каждую колбу вносят рабочий раствор для градуировки согласно таблице 6, доводят до метки поглотительным раствором и тщательно перемешивают.

Таблица 6 – Растворы для установления градуировочной характеристики при определении диоксида серы

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем рабочего раствора с массовой концентрацией 20 мкг/см^3, см^3	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0	8,0	-	-	-
Объем рабочего раствора с массовой концентрацией 100 мкг/см^3, см^3	-	-	-	-	-	-	2,0	3,0	4,0
Соответствует массе диоксида серы в 5 см^3 пробы, мкг	1	2	3	4	6	8	10	15	20
Примечание - Знак «-» означает, что указанный рабочий раствор не добавляют.									

10.2.3 Для установления градуировочной характеристики в пробирки отбирают по 5 см^3 каждого раствора для градуировки. В каждую пробирку приливают 0,2 см^3 сульфаминовой кислоты, встряхивают и оставляют на 10 мин, затем приливают 0,3 см^3 раствора гидроксида натрия (4,5 моль/дм^3) и тщательно перемешивают.

10.2.4 Затем к содержимому первой пробирки добавляют 2 см^3 раствора ПРА и сразу же тщательно перемешивают, после чего переходят к следующей пробирке. Для того, чтобы эту операцию провести максимально быстро (1-2 сек), что важно для получения воспроизводимых результатов, лучше раствор ПРА вводить с помощью пипетки шприцевого типа или же пипетки вместимостью 2 см^3 с резиновой грушей, резким нажатием последней.

10.2.5 Через 15 мин определяют оптическую плотность растворов. Измерения проводят при длине волны 580 нм в кюветах с расстоянием между гранями 10 мм относительно дистиллированной воды. Аналогично анализируют нулевую пробу, содержащую вместо раствора для градуировки 5 см^3 поглотительного раствора. Проводят анализ 5 параллельных проб и вычисляют среднее значение.

Примечание – При ожидаемых больших концентрациях диоксида серы целесообразно провести одновременно измерения оптической плотности растворов в кюветах с расстоянием между гранями 5 мм, что позволяет увеличить верхнюю границу измерений до 40 мкг диоксида серы в 5 $см^3$ пробы.

10.2.6 Значения оптической плотности, соответствующие концентрациям диоксида серы, находят по разности оптической плотности растворов для градуировки D_i и нулевого D_0 раствора.

Примечание – Оптическая плотность нулевой пробы не должна превышать 0,05 (для кюветы с расстоянием между гранями 10 мм). Если она превышает это значение, необходимо провести дополнительную очистку ПРА согласно приложению В.

Пример записи результатов измерения оптической плотности растворов для градуировки приводится в таблице 7.

Таблица 7 – Результаты измерения оптической плотности растворов для градуировки

Номер раствора для градуировки (i)	Соответствует массе диоксида серы в 5 $см^3$ пробы, мкг	Оптическая плотность растворов для градуировки					
		единичное измерение (i=1,...,5)					среднее значение $\overline{D}_i$
		1	2	3	4	5	
0	0	$D_{0,1}$	...	...	...	$D_{0,5}$	$\overline{D}_0$
1	1	$D_{1,1}$	...	...	...	$D_{1,5}$	$\overline{D}_1$
2	2	$D_{2,1}$	...	...	...	$D_{2,5}$	...
3	3	$D_{3,1}$	...	...	...	$D_{3,5}$	...
4	4	$D_{4,1}$	...	...	...	$D_{4,5}$	...
5	6	$D_{5,1}$	...	...	...	$D_{5,5}$	...
6	8	$D_{6,1}$	...	...	...	$D_{6,5}$	...
7	10	$D_{7,1}$	...	...	...	$D_{7,5}$	...
8	15	$D_{8,1}$	...	...	...	$D_{8,5}$	...
9	20	$D_{9,1}$	...	...	...	$D_{9,5}$	$\overline{D}_9$

10.2.7 Оценка приемлемости полученных результатов для построения градуировочной характеристики.

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

$$\frac{D_{i,max} - D_{i,min}}{\overline{D}_i} \cdot 100 \le r_n^*, \qquad (4)$$

где $D_{i,max}$ и $D_{i,\ min}$ – соответственно максимальное и минимальное значение оптической плотности i-го раствора;

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

r_n^* – предел повторяемости (соответствует вероятности P = 0,95), %. Для числа измерений n = 5 норматив r_5^* = 12 % (см. приложение Г).

10.3 Построение градуировочной характеристики

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

$$Y_i = \overline{D}_i - \overline{D}_0, \qquad (5)$$

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

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

10.3.2 При построении градуировочной характеристики в виде графика по оси абсцисс X откладывают массу m, мкг, диоксида серы в 5 $см^3$ раствора; по оси ординат Y соответствующее ему значение оптической плотности.

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

10.3.3 Проверку приемлемости градуировочной характеристики проводят по исходным данным, которые использовались для её построения. Для этого используют максимальные (по модулю) значения аналитических сигналов всех растворов, применявшихся для её построения (см. таблицу 6). По их величине и по градуировочной характеристике определяют массу сульфит-иона (в пересчете на диоксид серы) в 5 $см^3$ раствора m_i^*, мкг.

Установленную градуировочную характеристику признают приемлемой при выполнении условия

$$\frac{\left|m_i^{\bullet} - m_i\right|}{m_i} 100 \le K^{\bullet}, \qquad (6)$$

где $m_i^{\bullet}$ – значение массы сульфит-иона (в пересчете на диоксид серы) в 5 см^3 i-го раствора для градуировки, найденное по градуировочной характеристике для соответствующего аналитического сигнала Y_i, мкг;

m_i – значение массы сульфит-иона (в пересчете на диоксид серы) в 5 см^3 i-го раствора для градуировки, приписанное этому раствору при его приготовлении, мкг (см. таблицу 6).

$K^{\bullet} = \delta^{\bullet}$ – норматив приемлемости градуировочной характеристики, равный 19 % (см. приложение Г).

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

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 2,5 дм^3/мин. Для этого к входу ротаметра с расходом от 0,2 до 1 дм^3/мин присоединяют обычно используемые при отборе проб поглотители Рыхтера. К входу этой системы присоединяют газовый счетчик, включают аспиратор, устанавливают по ротаметру расход 2,5 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 2,5 $дм^3$/мин. Разница между объемом, измеренным газовым счетчиком и при помощи ротаметра, не должна превышать 5000 $см^3$ (10 %).

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

Рекомендуемая частота контроля при постоянной работе - один раз в 1 мес.

10.5 Отбор проб воздуха

10.5.1 Для определения разовых массовых концентраций диоксида серы исследуемый воздух аспирируют через поглотительный прибор Рыхтера, содержащий 6 $см^3$ поглотительного раствора, с расходом 2,5 $дм^3$/мин в течение 20 мин. При ожидаемых больших массовых концентрациях диоксида серы расход воздуха может быть снижен до 0,5 $дм^3$/мин.

10.5.2 Исходный уровень раствора отмечают тонким маркером по стеклу (ширина риски от 1 до 1,5 мм). Поглотительные приборы в процессе отбора должны находиться в вертикальном положении. После окончания отбора поглотители закрывают заглушками.

10.5.3 Для измерения объема отобранной пробы используют электронный таймер и газовый счетчик, установленные в системе отбора между поглотителем Рыхтера и электроаспиратором.

При определении суточных концентраций отбирают не менее четырех разовых проб через равные промежутки времени. Отбор проб можно проводить при температуре анализируемого воздуха от 0 ^{0}C до 40 ^{0}C.

10.5.4 Пробы в процессе отбора и при хранении необходимо защищать от прямого солнечного света. Отобранные пробы могут храниться при температуре (20 ± 5) ^{0}С 7 сут.

11 Порядок выполнения измерений

11.1 В лаборатории доводят уровень в поглотительном приборе дистиллированной водой до 6 см^3 и перемешивают. Затем переносят жидкость из поглотительного прибора в пробирку и отбирают 5 см^3 раствора для анализа. Проводят анализ по 10.2. Измерение проводят в кювете с расстоянием между рабочими гранями 10 мм. Если оптическая плотность раствора при измерении в указанной кювете превышает значение 1,0, измерение проводят в кювете с расстоянием между рабочими гранями 5 мм. Время от добавления последнего реактива до измерения оптической плотности должно быть в пределах от 15 до 20 мин и одинаковым для всех проб. Температура при анализе и градуировке не должна различаться более чем на 5 ^{0}С.

11.2 Массу диоксида серы в каждой пробе находят по градуировочной характеристике для кюветы, в которой измерялась оптическая плотность. В этой же кювете измеряют оптическую плотность нулевого раствора.

Если оптическая плотность раствора в пробе превышает 1,0 даже в кювете с расстоянием между гранями 5 мм, из оставшейся части пробы отбирают 0,5 см^3, добавляют 4,5 см^3 поглотительного раствора и проводят анализ как описано в п. 10.2. В этом случае при расчете необходимо учитывать десятикратное разбавление пробы.

12 Обработка результатов измерений

12.1 Массовую концентрацию диоксида серы в исследуемом объеме воздуха С, мг/м^3, находят по формуле

$$C = \frac{m \cdot V_p}{V_a \cdot V_o} \quad \text{мкг/дм}^3, \qquad (7)$$

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

V_p – общий объем раствора, см^3;

V_a – объем раствора, взятого на анализ, см^3;

V_o – объем отобранной пробы воздуха, 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.

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

$$V_o = \frac{V_t \cdot 273 \cdot P_i}{(273 + t) \cdot P_0}, \qquad (8)$$

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

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

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

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

Примечание - 1 мм рт. ст. = 1,33 гПа.

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

13 Оформление результатов измерений

13.1 Результат анализа представляют в виде

$$C_{SO_2} \pm 0{,}01 \cdot \delta \cdot C_{SO_2}, \text{ мг/м}^3 \text{ при P = 0,95,} \qquad (9)$$

где C_{SO_2} – измеренная массовая концентрация определяемого вещества в воздухе, мг/м^3;

δ – граница относительной погрешности (см. таблицу 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_{SO_2} = (0,03 ± 0,01) мг/м^3.

13.3 Если содержание диоксида серы ниже нижней границы диапазона измерений, то производят следующую запись в рабочем журнале: «Массовая концентрация диоксида серы менее 0,03 мг/м^3».

13.4 При расчете среднемесячных и среднегодовых концентраций могут быть использованы результаты из диапазона массовой концентрации диоксида серы от 0,005 до 0,03 мг/м^3 с погрешностью 39 %, которые следует вносить в ТЗА-1 со специальной отметкой (звездочкой).

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

14 Контроль точности результатов измерений

14.1 Требования к контролю качества

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

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 1 до 20	3	9	19

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

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

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

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

14.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

Контроль проводят по трём растворам, приготовленным аналогично растворам для градуировки № 2, № 4 и № 6 (см. таблицу 6). Каждый раствор готовят в трёх сериях, одновременно готовят нулевой раствор. Измерения оптической плотности растворов проводят в соответствии с разделом 11. Проверку приемлемости трёх результатов измерений оптической плотности растворов проводят по условию (5) с нормативом для диоксида серы r_3^*, равным 10 % (см. приложение Г).

14.2.2 Градуировочную характеристику признают стабильной при выполнении условия (6) с нормативом для диоксида серы δ^*, равным 19 % (см. приложение Г).

Если условие (6) не выполняется, необходимо установить новую градуировочную характеристику по 10.2.

14.3 Оперативный контроль повторяемости результатов измерений концентрации сульфит-иона в растворе

14.3.1 Контроль проводят один раз в день, анализируя вместе с отобранными пробами две одинаковые дозы раствора для установления градуировочной характеристики. Средством контроля служит один из растворов для градуировки № 2, № 4 или № 6. Раствор должен храниться в холодильнике.

При контроле в две пробирки отбирают по 5 $см^3$ этого раствора, анализируют как пробы по 10.2.

14.3.2 Результат контроля признают удовлетворительным при выполнении условия (4) с нормативом контроля для диоксида серы r_2^*, равным 8 % (см. приложение Г).

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

14.4 Оперативный контроль точности результатов измерений

Оперативный контроль точности анализа проводят раз в две недели. Для оценки точности измерений могут быть использованы результаты, полученные при контроле повторяемости. Результаты контроля точности считаются удовлетворительными при выполнении условия (6).

14.5 Оперативный контроль повторяемости и точности результатов измерений массовой концентрации диоксида серы в газовых смесях

14.5.1 Оперативный контроль повторяемости и точности измерений массовой концентрации диоксида серы в газовых смесях может быть реализован при наличии в лаборатории генератора поверочных газовых смесей, включающего источник микропотока диоксида серы. При контроле проводят отбор и анализ двух проб газовой смеси одинаковой концентрации с выхода генератора. Контролируют точность результатов измерений.

14.5.2 Результаты контроля повторяемости признают удовлетворительными при выполнении следующих условий

$$\frac{2\cdot(X_{max}-X_{min})}{X_{max}+X_{min}}\cdot 100 \le r_{SO_2}, \qquad (10)$$

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

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

r_{SO_2} - нормативы контроля повторяемости результатов измерений при анализе проб, отобранных из газовой смеси, при Р = 0,95 этот норматив составит 11 %.

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

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

где X - результат измерения массовой концентрации диоксида серы в смеси на выходе генератора, мг/м^3;

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

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

K - норматив контроля точности результатов измерений массовой концентрации диоксида серы (для Р = 0,95), равный 25 % .

Примечание - $K = \delta$.

Приложение А

(обязательное)

Определение содержания формальдегида в формалине

А.1 Приготовление растворов

А.1.1 Иод, раствор 0,05 моль/дм^3. Раствор готовят из стандарт-титра. В мерную колбу вместимостью 500 см^3 переносят содержимое одной ампулы иода и доводят дистиллированной водой до метки.

А.1.2 Гидроксид натрия, 30 %-ный (масса/объем) раствор. Взвешивают 30,0 г гидроксида натрия с погрешностью 0,02 г, растворяют в дистиллированной воде, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

А.1.3 Раствор соляной кислоты 1:5 (по объему). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят от 40 до 50 см^3 дистиллированной воды, 20 см^3 концентрированной соляной кислоты и доводят дистиллированной водой до метки.

А.1.4 Тиосульфат натрия, раствор 0,1 моль/дм^3. Раствор готовят из стандарт-титра. В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 переносят содержимое одной ампулы тиосульфата натрия и доводят до метки дистиллированной водой. Титр тиосульфата натрия устанавливают по бихромату калия согласно приложению Е.

А.2 Проведение анализа

А.2.1 В мерную колбу вместимостью 500 см^3 вносят 10 см^3 формалина, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. 5 см^3 этого раствора переносят в коническую колбу вместимо-

стью 250 см^3, добавляют 40 см^3 раствора иода концентрацией 0,05 моль/дм^3 и по каплям 30 %-ный раствор едкого натра до получения бледно-желтой окраски. Колбу закрывают пробкой и помещают на 10 мин в темное место, после чего осторожно добавляют 5 см^3 соляной кислоты (1:5) и вновь оставляют на 10 мин в темном месте.

Затем в колбу вносят от 100 до 150 см^3 дистиллированной воды и оттитровывают избыток иода раствором тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/дм^3 до обесцвечивания.

Контрольное титрование проводят, внося в колбу вместо раствора формальдегида 5,0 см^3 дистиллированной воды.

А.2.2 Расчет концентрации формальдегида в формалине (С, моль/дм^3) проводят по формуле

$$C = \frac{(v_K - v_P) \cdot C_{TC} \cdot K_{разб} \cdot K_{титр}}{v \cdot F}, \qquad (A.1)$$

где v_K – объем раствора тиосульфата, пошедшего на контрольное титрование, см^3;

v_P – объем раствора тиосульфата, пошедшего на титрование пробы, содержащей формальдегид, см^3;

C_{TC} – концентрация раствора тиосульфата натрия (C_{TC} = 0,1), моль/дм^3;

$K_{разб}$ – коэффициент разбавления формалина (К = 50);

$K_{титр}$ – поправка к титру тиосульфата, установленная по приложению Е;

v – объем формалина, взятый на титрование, см^3 (v = 5);

F – стехиометрический фактор (F = 2).

Приложение Б

(обязательное)

Методика приготовления растворов пиросульфита натрия АР1-SO_2, АР2-SO_2 и АР3-SO_2, аттестованных на содержание диоксида серы

Б.1 Назначение и область применения

Методика приготовления растворов пиросульфита натрия АР1-SO_2, АР2-SO_2, АР3-SO_2 разработана по РМГ 60 и предназначена для приготовления растворов, соответствующих аттестованному содержанию диоксида серы и регламентирует процедуру установления градуировочных зависимостей и контроля точности результатов измерения массовой концентрации диоксида серы фотометрическим методом.

Б.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Б.2.1

Таблица Б.2.1 – Метрологические характеристики аттестованных растворов пиросульфита натрия, аттестованных на содержание диоксида серы

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора		
	АР1-SO_2	АР2-SO_2	АР3-SO_2
Аттестованное значение, соответствующее массовой концентрации диоксида серы, мкг/см^3	1000	100	20
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации диоксида серы, (P = 0,95), мкг/см^3	13,37	1,48	0,336

Б.3 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам

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

Б.3.2 При приготовлении аттестованных растворов пиросульфита натрия применяются реактивы, указанные в таблице Б.2.

Таблица Б.2

Наименование реактива	Обозначение документа	Квалификация
Натрия пиросульфит ($Na_2S_2O_5$) или натрия сульфит	ТУ 6-09-4327-78 ГОСТ 195-77	ч. ч.д.а.
Иод	ТУ2642-001-23164744-2002	Раствор 0,05 моль/дм^3 (0,1н) стандарт-титр
Натрия тиосульфат $Na_2S_2O_3$	ТУ 2642-001-23164744-2002	Раствор 0,1 моль/дм^3, (0,1Н) стандарт-титр ($Na_2S_2O_3$)
Кислота соляная	ГОСТ 3118-77	х.ч.
Крахмал растворимый	ГОСТ 101163-76	ч.

Б.3.3. При проведении аттестации растворов пиросульфита натрия используются следующие растворы.

Б.3.3.1 Иод, раствор 0,05 моль/дм^3. Раствор готовят по Е.1.

Б.3.3.2 Соляная кислота, 25%-ный раствор. Замеряют плотность концентрированной соляной кислоты, по справочнику находят массовую долю соляной кислоты в процентах и, исходя из этого, разбавляют её дистиллированной водой, чтобы получить 25 %-ный раствор.

Б.3.3.3 Тиосульфат натрия, раствор 0,1 моль/дм^3. Раствор тиосульфата натрия готовят по А.1.4.

Б.3.3.4 Крахмал, 0,5 %- ный раствор. Взвешивают 0,25 г крахмала с погрешностью 0,01 г и размешивают его в 10 см^3 холодной дистиллированной воды. Доводят до кипения 40 см^3 воды и постепенно вливают в неё

взвесь крахмала в холодной дистиллированной воде. Нагревают до полного просветления раствора.

Б.4 Приготовления аттестованных растворов

Б.4.1 Определение содержания основного вещества пиросульфита натрия (*Q* %) в исходном реактиве

Б.4.1.1 Взвешивают в бюксе около 0,1 г пиросульфита натрия с погрешностью 0,0002 г и количественно переносят в колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см^3, содержащую 25 см^3 раствора иода концентрацией 0,05 моль/дм^3 и 5 см^3 25 %-ного раствора соляной кислоты, быстро закрывают колбу пробкой и растворяют при перемешивании.

Избыток иода оттитровывают раствором тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/дм^3, добавляя в конце титрования 1 см^3 0,5 %-ного раствора крахмала. Раствор титруют до исчезновения синей окраски. Одновременно делают контрольный опыт, титруя такой же раствор, не содержащий пиросульфита натрия.

Б.4.1.2 Содержание основного вещества (%) рассчитывают по формуле

$$Q = \frac{(v_0 - v) \cdot 0{,}004752 \cdot K}{M} \cdot 100, \qquad (Б.1)$$

где v_0 – объем раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/дм^3 пошедшего на контрольное титрование, см^3;

v – объем раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/дм^3 пошедшего на титрование пробы, содержащей пиросульфит натрия, см^3;

0,004752 – масса пиросульфита натрия, эквивалентная 1 см^3 раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/дм^3, (г/см^3);

K – поправка к концентрации раствора тиосульфата натрия, установленная в соответствии с приложением Е;

М – навеска пиросульфита натрия, г.

Б.4.2 Приготовление аттестованного раствора АР1-SO_2

Б.4.2.1 С учетом содержания основного вещества (Q %) рассчитывают навеску пиросульфита натрия, соответствующую 100 мг диоксида серы по формуле

$$M_{ПС} = \frac{0{,}1484}{Q} \cdot 100, \qquad (Б.2)$$

где $M_{ПС}$ – навеска пиросульфита натрия, соответствующая 100 мг диоксида серы, г;

0,1484 (г) – навеска пиросульфита натрия при Q = 100 %;

Q – содержание основного вещества, %.

Б.4.2.2 В бюксе на аналитических весах взвешивают пиросульфит натрия с погрешностью ± 0,0002 г и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Растворяют в небольшом количестве поглотительного раствора и им же доводят до метки. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию диоксида серы 1 $мг/см^3$.

Примечание - При отсутствии пиросульфита натрия можно использовать сульфит натрия, предварительно определив содержание в нем диоксида серы.

Б.4.3 Приготовление аттестованного раствора АР2-SO_2

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, наполовину заполненную поглотительным раствором, вносят пипеткой с одной меткой 5 $см^3$ раствора АР1-SO_2 и доводят до метки поглотительным раствором. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию диоксида серы 100 $мкг/см^3$.

Б.4.4 Приготовление аттестованного раствора АР3-SO_2

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, наполовину заполненную поглотительным раствором, вносят 1 $см^3$ раствора АР1-SO_2 и доводят до метки поглотительным раствором. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию диоксида серы 20 $мкг/см^3$.

4.5 Расчёт метрологических характеристик аттестованных растворов

Б.4.5.1 Аттестованное значение массовой концентрации диоксида серы в растворе АР1-SO_2 рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{1000 \cdot m \cdot 128{,}12 \cdot 1000}{V \cdot 190{,}12}, \qquad (Б.3)$$

где m – масса навески пиросульфита натрия, г;

128,12 – молярная масса сульфит-иона, г/моль;

V – вместимость мерной колбы, $см^3$;

190,12 – молярная масса пиросульфита натрия, г/моль.

Б.4.5.2 Аттестованное значение массовой концентрации диоксида серы в растворе АР2-SO_2, $мкг/см^3$, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2}, \qquad (Б.4)$$

где C_2 – значение массовой концентрации диоксида серы, приписанное раствору АР2-SO_2;

C_1 – значение массовой концентрации диоксида серы, приписанное аттестованному раствору АР1- SO_2;

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

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

Б.4.5.3 Аттестованное значение массовой концентрации диоксида серы в растворе АР3-SO_2, $мкг/см^3$, рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_3}, \qquad (Б.5)$$

где C_3 – значение массовой концентрации диоксида серы, приписанное раствору АР3-SO_2;

C_1 – значение массовой концентрации диоксида серы, приписанное аттестованному раствору АР1-SO_2;

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

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

Б.4.6 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-SO_2, Δ_1, $мкг/см^3$, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \sqrt{\left(\frac{\Delta\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2}, \qquad (Б.6)$$

где C_1 – приписанное раствору значение массовой концентрации диоксида серы, $мкг/см^3$;

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

μ – массовая доля активного вещества ($Na_2S_2O_5$) в реактиве, приписанная реактиву по результатам титрования, %;

Δm – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески пиросульфита натрия, г;

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

V – вместимость мерной колбы, $см^3$.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-SO_2 равен

$$\Delta_1 = 1000\sqrt{\left(\frac{1,3}{98,7}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,1484}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2} = 13,37, \text{ мкг/дм}^3.$$

Б.4.7 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-SO_2, Δ_2, $мкг/дм^3$, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2\sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_1}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_2}{V_2}\right)^2}, \quad (Б.7)$$

где C_2 – приписанное раствору АР2-SO_2 значение массовой концентрации диоксида серы, $мкг/см^3$;

Δ_1 – предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-SO_2, $мкг/см^3$;

C_1 – приписанное раствору АР1-SO_2 значение массовой концентрации диоксида серы, $мкг/см^3$;

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

V_1 – объём раствора АР1-SO_2, отбираемый пипеткой, $см^3$;

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

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

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-SO_2 равен

$$\Delta_2 = 100\sqrt{\left(\frac{13{,}37}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0{,}03}{5}\right)^2 + \left(\frac{0{,}1}{50}\right)^2} = 1{,}48, \quad \text{мкг/см}^3.$$

Б.4.8 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР3-SO_2, Δ_3, мкг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta_3 = C_3\sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_1}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_3}{V_3}\right)^2}, \qquad (Б.8)$$

где C_3 – приписанное раствору АР3-SO_2 значение массовой концентрации диоксида серы, мкг/см^3;

Δ_1 – предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-SO_2, мкг/см^3;

C_1 – приписанное раствору АР1-SO_2 значение массовой концентрации диоксида серы, мкг/см^3;

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

V_1 – объём раствора АР1-SO_2, отбираемый пипеткой, см^3;

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

V_3 – вместимость мерной колбы, см^3.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР3-SO_2 равен

$$\Delta_3 = 20\sqrt{\left(\frac{13{,}37}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0{,}01}{1}\right)^2 + \left(\frac{0{,}1}{50}\right)^2} = 0{,}336, \quad \text{мкг/дм}^3.$$

Б.5 Требования безопасности, охраны окружающей среды

Требования безопасности приведены в разделе 7.

Б.6 Требования к квалификации операторов

Требования к квалификации операторов приведены в разделе 8.

Б.7 Требование к упаковке и маркировке

Аттестованные растворы помещают в колбу с пришлифованной пробкой. На колбу наносят маркировку с указанием условного обозначения аттестованного раствора, массовой концентрации диоксида серы, погрешности и даты приготовления.

Б.8 Условия хранения

Аттестованные растворы АР1-SO_2, АР2-SO_2 и АР3-SO_2 хранят в холодильнике не более 1 месяца.

Приложение В

(обязательное)

Очистка парарозанилина гидрохлорида

В.1 Приготовление растворов

В.1.1 Соляная кислота, раствор концентрацией 1 моль/дм^3 готовят по 10.1.7 .

В.1.2 Иодид калия, 20 %-ный (масса/объем) раствор. В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 20,0 г иодида калия, взвешенного с погрешностью 0,02 г, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до метки.

В.1.3 Соляная кислота, насыщенная бутанолом. В делительную воронку вместимостью 1 дм^3 помещают 250 см^3 раствора соляной кислоты концентрацией 1 моль/дм^3 и 250 см^3 бутанола. Раствор встряхивают 10-15 мин, оставляют на 2 ч и разделившиеся фазы сливают в две конические колбы. Верхняя фаза - раствор бутанола, насыщенного соляной кислотой. Нижняя фаза - раствор соляной кислоты, насыщенной бутанолом.

Примечание - Перед приготовлением проверяют бутанол на присутствие окислителей. Для этого к 20 см^3 бутанола приливают 5 см^3 20 %-ного раствора иодида калия и встряхивают несколько раз. Если появляется желтая окраска, реактив использовать нельзя.

В.2 Проведение очистки

В.2.1 Для очистки используют экстракцию примесей с помощью раствора бутанола, насыщенного соляной кислотой, из раствора парарозанилина в соляной кислоте, насыщенной бутанолом. В 100 см^3 раствора соляной кислоты концентрацией 1 моль/дм^3, насыщенного бутанолом, рас-

творяют 0,2 г парарозанилина. Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$ и добавляют 100 $см^3$ бутанола, насыщенного соляной кислотой, встряхивают 5 мин и через 15 мин разделяют фазы. При встряхивании содержимого воронки загрязняющие примеси переходят в бутанол, окрашивая его в фиолетовый цвет. Эту фазу отбрасывают. Экстракцию повторяют еще три раза, используя по 50 $см^3$ чистого, насыщенного кислотой бутанола. Затем водный раствор парарозанилина фильтруют через бумажный фильтр в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят объем до метки раствором соляной кислоты концентрацией 1 $моль/дм^3$. Этот исходный раствор должен быть окрашен в красновато-желтый цвет. Готовят нулевую пробу, и, если ее оптическая плотность в кювете с L = 2 см не превышает 0,1, очищенный парарозанилин можно использовать в работе.

В.2.2 Если после четырехкратной экстракции значение оптической плотности нулевого раствора превышает указанное, данная партия красителя непригодна к работе.

Приложение Г

(обязательное)

Нормативы для проведения внутреннего контроля

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

Таблица Г.1

Наименование операции	Номер пункта настоящей методики	Способ расчета	Норматив
Проверка приемлемости результатов измерений оптической плотности раствора, проанализированого на содержание диоксида серы: а) при градуировке (n = 5); в) при контроле стабильности градуировочной характеристики (n = 3).	10.2 13.1	По размаху результатов n измерений раствора, проанализированного на содержание диоксида серы, отнесённому к среднему арифметическому по формуле (4)	(для P = 0,95) r^{*}_{5} = 12 % r^{*}_{3} = 10 %
Проверка приемлемости градуировочной характеристики	10.3	Производится по формуле (6)	δ^{*} = 19 %
Контроль стабильности градуировочной характеристики	14.2	Производится по формуле (6)	δ^{*} = 19 %
Оперативный контроль повторяемости результатов измерений оптической плотности раствора	14.3.	Разность результатов двух измерений, отнесённая к среднему арифметическому	(для P = 0,95) r^{*}_{2} = 8%
Контроль точности измерений объема пробы воздуха	10.5	По разности результатов измерений объема пробы счетчиком и ротаметром	5 %
Контроль точности измерений по анализу контрольных растворов	14.3.1	Производится по формуле (3)	δ^{*} = 20 %

Окончание таблицы Г.1

Наименование операции	Номер пункта настоящей методики	Способ расчета	Норматив
Контроль точности результатов измерений массовой концентрации диоксида серы в газовой смеси	14.5.2	По модулю относительного отклонения результатов измерения от приписанного значения массовой концентрации диоксида серы в газовой смеси по формуле (11)	(для P = 0,95) δ = 25 %
Оперативный контроль повторяемости результатов измерений концентрации диоксида серы в газовой смеси	14.5.2	По разности результатов измерения двух проб, последовательно отобранных из поверочной газовой смеси по формуле (10)	(для P = 0,95) δ = 11 %

Приложение Д

(рекомендуемое)

Контрольные карты Шухарта

Д.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.

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

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

где d_2 - коэффициент для средней линии. Для n = 2 он равен 1,128;

σ_r^* – показатель повторяемости для стадии анализа отобранных проб, %. Для настоящей методики $\sigma_r^* = 3$ (см. таблицу 8).

Расчет предела предупреждения UCL и предела действия LCL выполняется по формулам

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

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

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.

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

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

где r^* – значение предела повторяемости;

X_1 и X_2 – количество иона диоксид серы, найденное в пробе, мкг.

Д.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.

Д.4 В течение определенного промежутка времени при проведении внутрилабораторного контроля точности определения диоксида серы оперативный контроль прецизионности в условиях повторяемости был выполнен тридцать раз, при этом использовался один и тот же контрольный раствор, например, раствор № 2 с содержанием 2 мкг в 5 см^3 пробы. Результаты контроля приведены в таблице Д.1.

Таблица Д.1

X_1, мкг/5 см^3	X_2, мкг/5 см^3	$\lvert X_1 - X_2 \rvert$, мкг/5 см^3	$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$, мкг/5 см^3	$r^* = 100 \cdot \frac{\lvert X_1 - X_2 \rvert}{\overline{X}}$, %
2,10	2,20	0,10	2,15	4,7
1,90	2,00	0,10	1,95	5,1
1,95	2,00	0,05	1,98	2,5
1,96	1,99	0,03	1,98	1,5
2,20	2,05	0,15	2,13	7,1
1,80	1,90	0,10	1,85	5,4
1,90	1,85	0,05	1,88	2,7
1,95	2,00	0,05	1,98	2,5
2,08	2,10	0,02	2,09	1,0
2,00	2,10	0,10	2,05	4,9
2,08	2,10	0,02	2,09	1,0
2,09	2,02	0,07	2,06	3,4
2,06	2,05	0,01	2,06	0,5
2,00	1,90	0,10	1,95	5,1
2,00	1,85	0,15	1,93	7,8
1,80	1,85	0,05	1,83	2,7

Окончание таблицы Д.1

X_1, мкг/5 см^3	X_2, мкг/5 см^3	$\lvert X_1 - X_2 \rvert$, мкг/5 см^3	$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$, мкг/5 см^3	$r^* = 100 \cdot \frac{\lvert X_1 - X_2 \rvert}{\overline{X}}$, %
1,90	2,00	0,10	1,95	5,1
1,85	1,95	0,10	1,90	5,3
2,20	2,25	0,05	2,23	2,2
2,10	2,05	0,05	2,08	2,4
2,10	2,00	0,10	2,05	4,9
1,96	2,00	0,04	1,98	2,0
1,94	1,98	0,04	1,96	2,0
1,88	1,92	0,04	1,90	2,1
1,97	2,00	0,03	1,99	1,5
1,90	2,05	0,15	1,98	7,6
2,05	1,95	0,10	2,00	5,0
2,10	2,10	0	2,10	0,0
2,10	2,15	0,05	2,13	2,4
2,00	2,05	0,05	2,03	2,5

Д.5 Находим: средняя линия 1,128·3 = 3,38 %, предел предупреждения 2,834·3 = 8,5 %, предел действия 3,686·4 = 11,0 %. Построенная карта Шухарта приведена на рисунке Д.1.

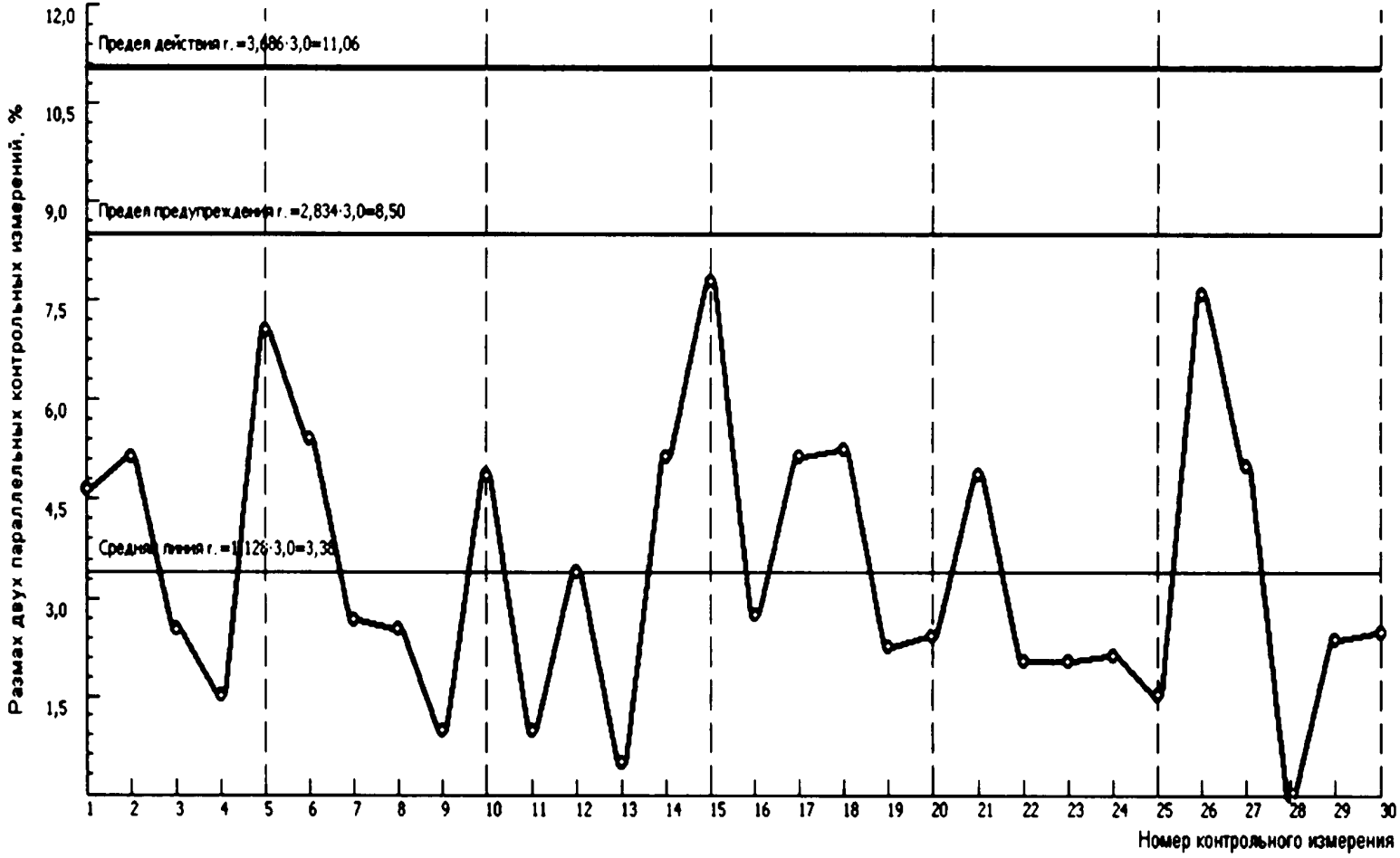

Рисунок Д.1 - Построение карты Шухарта для контроля прецизионности в условиях сходимости

Приложение Е

(обязательное)

Установка титра 0,1 Н раствора тиосульфата натрия по бихромату калия по ГОСТ 25794.2

Е.1 Для уточнения титра 0,1 Н раствора тиосульфата натрия используется раствор калия двухромовокислого точной молярной концентрации (0,1 Н), для чего 4,9032 г двухромовокислого калия с массовой долей основного вещества (100 ± 0,2) % или стандартного вещества двухромовокислого калия для титрования ГСО I разряда № 2215-81 или II разряда № 8035-24 растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$ и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки.

Е.2 Определение проводят следующим образом: 20 $см^3$ 0,1 Н раствора двухромовокислого калия, отмеренные бюреткой, помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ с притертой пробкой, добавляют 10 $см^3$ 30 %-ного раствора иодистого калия, 20 $см^3$ 20 %-ного раствора серной кислоты, сразу закрывают колбу пробкой, смоченной раствором иодистого калия, перемешивают и выдерживают в течение 10 мин в темноте. После этого обмывают пробку дистиллированной водой, добавляют 100 $см^3$ дистиллированной воды и титруют выделившийся иод из бюретки раствором тиосульфата натрия до изменения цвета окраски в желтый. Затем добавляют несколько капель крахмала и продолжают титрование при тщательном перемешивании до перехода синей окраски в светло-зеленую. Вычисляют среднее значение из трех определений.

Е.3 Проводят контрольное титрование, для чего к 20 $см^3$ дистиллированной воды прибавляют все реактивы и проводят титрование по Е.2.

По результатам титрования рассчитывают коэффициент поправки K по формуле

$$K = \frac{20}{V - V_1}, \qquad \text{(Е.1)}$$

где V – объем раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,1 Н, израсходованный на титрование;

V_1 – объем раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,1 Н, израсходованный на контрольное титрование.

Библиография

[1] Dasgupta P.K., Decesare K., Ullreu J.C. Determination of Atmospheric Sulfur Dioxide Without Tetrachloromercurate (II) and the Mechanism of the Schiff Reaction, Anal Chem. 1980, 52, 1912-1922

[2] Dasgupta P.K. Determination of Atmospheric Sulfur Dioxide Without Tetrachloromercurate (II): Futher Refinements of a Pararosaniline Method and Field Application J. Air Pollut Contr. Assoc. 1981, г. 31 № 7

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

Ключевые слова: анализ атмосферного воздуха, диоксид серы, мониторинг загрязнения атмосферы, фотометрический метод, формальдегидопарозанилиновый метод

gost.e-ecolog.ru