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_____2014г.

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Руководителя
Росгидромета
_____И.А.Шумаков
«_10_»_июня_____2014г.

Дата введения 2015-07-01

ЛИСТ УТВЕРЖДЕНИЯ

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АММИАКА В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА. Методика измерений фотометрическим методом с салицилатом натрия

Листов 2

СОГЛАСОВАНО
Генеральный директор
ФГБУ «НПО «Тайфун»
_____В.М.Шершаков
«_23_»_июня_____2014г.

Руководитель организации-разработчика
Директор ФГБУ «ГГО»
_____В.М.Катцов
«_____»_____2014г.

Заместитель директора
ФГБУ «ГГО»,
главный метролог
_____С.С.Чичерин
«_____»_____2014г.

РД 52.04.791-2014
25.06.2014

Копия верна
Зам. директора
ФГБУ «ГГО» [illegible]

Продолжение на следующем листе

gost.e-ecolog.ru

Продолжение листа утверждения РД 52.04.791-2014
Массовая концентрация аммиака в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений фотометрическим методом с салицилатом натрия

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

№ 18.18.791/01.00305-2011/2014

Методика измерений массовой концентрации аммиака в пробах атмосферного воздуха фотометрическим методом с салицилатом натрия,
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 52.04.791–2014 «Массовая концентрация аммиака в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений фотометрическим метом с салицилатом натрия»,
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" [illegible]

Приложение
к «Свидетельству об аттестации
методики (метода) измерений»
№ 18.18.791/01.00305-2011/2014

Метрологические характеристики

Результаты аттестации РД 52.04.791—2014 «Массовая концентрация аммиака в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений фотометрическим методом с салицилатом натрия»,
соответствующие предъявляемым метрологическим требованиям, приведены в таблицах 1 и 2 (при принятой вероятности Р=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) $\pm\delta$, %
Аммиак	От 0,02 до 5,0 включ.	8,0	11	25
* Показатель воспроизводимости получен по результатам экспериментальных исследований в восьми лабораториях				

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

Наименование компонента	Диапазон измерений, мг/м^3	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r, %	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений R, %
Аммиак	От 0,02 до 5,0 включ.	22	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 52.04.791-2014.

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.Л. Яценко

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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.04.791–2014

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АММИАКА В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА. Методика измерений фотометрическим методом с салицилатом натрия

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») 23.05.2014

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 10.06.2014

ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ с 1 июля 2015 г. приказом Росгидромета от 04.09.2014 № 493

5 АТТЕСТОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун». Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 18.18.791/01.00305-2011/2014

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» от 25.06.2014 за номером РД 52.04.791-2014

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 5.2.1.2 «Аммиак: 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 4

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

6 Метод измерения 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 11

10.1 Приготовление растворов и сорбентов 11

10.2 Установление градуировочной характеристики 13

10.3 Подготовка сорбционных трубок к работе 17

10.4 Подготовка сорбционных трубок к отбору проб 17

10.5 Подготовка электроаспиратора к отбору проб 18

10.6 Отбор проб 19

11 Порядок выполнения измерений 20

12 Обработка результатов измерений 21

13 Оформление результатов измерений 22

14 Контроль точности результатов измерений 23

14.1 Требования к контролю качества 23

14.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики 24

14.3 Оперативный контроль результатов измерений концентрации ионов аммония в растворе 25

14.4 Оперативный контроль точности измерений жидкой пробы 26

14.5 Оперативный контроль точности результатов измерений массовой концентрации аммиака в газовых смесях 26

Приложение А (обязательное) Приготовление деионизированной дистиллированной (безаммиачной) воды 28

Приложение Б (обязательное) Методика приготовления аттестованных растворов хлорида аммония АР1-NH_4^+ и АР2-NH_4^+ 29

Приложение В (обязательное) Нормативы для проведения внутреннего контроля 35

Приложение Г (обязательное) Методика обработки посуды при работах, связанных с анализом аммиака 37

Приложение Д (рекомендуемое) Контрольные карты Шухарта 38

Библиография 42

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АММИАКА В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА. Методика измерений фотометрическим методом с салицилатом натрия

Дата введения – 2015-07-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации аммиака NH_3 в атмосферном воздухе фотометрическим методом с салицилатом натрия при проведении разовых отборов. Диапазон определяемых разовых концентраций аммиака от 0,02 до 5,0 мг/м^3 при объеме пробы воздуха 40 дм^3 и с учетом возможности разбавления при анализе.

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

2 Нормативные ссылки

2. 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, 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 примеси в атмосфере, определяемая по среднесуточной пробе.

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

3.1.4 **среднегодовая концентрация:** Концентрация примеси, определяемая как среднее арифметическое значение разовых или среднесуточных концентраций, полученных в течение года.

3.2 В настоящем руководящем документе введены и применены следующие сокращения:

ПДК - предельно допустимые концентрации;

ТБ -техника безопасности;

ГСО - государственный стандартный образец;

х.ч. - химически чистый,

ч. - 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.

Правила контроля качества воздуха установлены в ГОСТ 17.2.3.01, где 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 аммиака.

4.2 В соответствии с ГН 2.1.6.1338 максимальная разовая предельно допустимая концентрация аммиака составляет 0,2 мг/м^3, среднесуточная концентрация составляет 0,04 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 аммиака

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 0,02 до 5,0	8	22	11	31	25

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

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

Таблица 2

Наименование средств измерения	Обозначение Документа	Метрологические характеристики
Фотоэлектроколориметр	ТУ 3-3.2164-89	Предел погрешности по коэффициенту пропускания ± 1 % при длине волны 655 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 10 мг
Секундомер механический	ТУ 25-1894.003-90	СО Спр-2б-010
Барометр анероид М-67	ТУ 2504-1797-75	От 610 до 790 мм рт. ст.

Окончание таблицы 2

Наименование средств измерения	Обозначение документа	Метрологические характеристики
Термометр лабораторный шкальный, тип ТЛ-2	ТУ 25-2021.003-88	Цена деления 1 ^{0}С, пределы от 0 °С до 55 °С,
Электроаспиратор модели УОПВ 4-40 или модель ОП-412ТЦ	ТУ 4213-004-73332721-2005 производитель ЗАО «Оптек»	Предел основной относительной погрешности измерения объёма отобранной пробы ± 5 %
Счетчик газа диафрагменный типа ВКG (1,6)	Государственный реестр № 14080-01	Пределы допускаемой погрешности ± 3 %
Электронный таймер	-	Должен обеспечивать автоматическое включение и отключение аспиратора через заданные промежутки времени, дискретность включений – не менее двенадцати раз 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
Колбы мерные исполнения 2, класс точности 2	ГОСТ 1770-74	Вместимость 100 см^3 - 3 шт.; вместимость 50 см^3 – 8 шт.; вместимость 25 см^3– 8 шт.; вместимость 1000 см^3 – 1 шт.
Пипетки градуированные исполнения 1, класс точности 2	ГОСТ 29227-91	Вместимость 1 см^3 – 4 шт.; вместимость 2 см^3 – 3 шт.
Пипетки градуированные исполнения 2, класс точности 2	-	Вместимость 5 см^3 – 5 шт.
Пипетки градуированные исполнения 1, класс точности 2	ГОСТ 29169-91	Вместимость 5 см^3 – 2 шт.; вместимость 10 см^3 – 2 шт.
Цилиндры исполнения 1	ГОСТ 1770-74	Вместимость 100 см^3 – 1 шт.; вместимость 2500 см^3 – 1 шт.
Государственный стандартный образец (ГСО) состава водного раствора ионов аммония с массовой концентрацией 1 г/дм^3	ГСО 7015-93	Пределы допускаемой погрешности (при P = 0,95) ± 1 %
Примечание – Допускается применение средств измерения другого типа, обеспечивающих необходимую точность измерений.		

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

Таблица 3

Наименование вспомогательного устройства	Обозначение Документа	Характеристика вспомогательного устройства
Трубки сорбционные	ТУ 25-1110.039-82	СТ 212
Заглушки	-	Отрезки полихлорвиниловой или резиновой трубки длиной 30 мм, внутренним диаметром 12 мм, закрытые с одной стороны стеклянной или пластиковой пробкой
Воронка Бюхнера № 1 или № 2	ГОСТ 9147-80	-
Колбы с тубусом (Бунзена) исполнения 2	ГОСт 25336-82	Для фильтрования под вакуумом 2-1000-45/40 ТС вместимость 1 $дм^3$
Стаканы	ГОСТ 10394-75	ВН-600 ТС; ВН-1000 ТС; НН-50 ТС
Водоструйный насос	ГОСТ 10696-75	-
Фильтродержатель для фильтра АФА-ВП-10	-	-

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

Таблица 4

Наименование материала	Обозначение Документа	Характеристика материала
Батист белый	-	-
Трубка резиновая полувакуумная	ГОСТ 5496-57	-
Фильтры АФА-ВП-10	ТУ 95.743-80	-
Фильтры «синяя лента»	ТУ 6-09-1678-86	-

5.4 При выполнении измерений применяются следующие реактивы, указанные в таблице 5.

Таблица 5

Наименование реактива	Обозначение Документа	Квалификация
Известь хлорная	ГОСТ 1692-85	-
Калия иодид	ГОСТ 4232-74	х.ч.

Окончание таблицы 5

Наименование реактива	Обозначение документа	Квалификация
Вода бидистиллированная	-	Перегнанная в присутствии серной кислоты: 0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты на 1 $дм^3$ дистиллированной воды или дистиллированная деионизированная вода
Кислота ортофосфорная	ГОСТ 6552-80	ч.д.а.
Кислота серная	ГОСТ 4204-74	х.ч., d = 1,84 $г/см^3$
Крахмал	ГОСТ 10163-76	ч.
Натрия гидроксид (гидроокись)	ГОСТ 4328-77	ч.д.а.
Натрия салицилат	ГОСТ 17628-72	ч.д.а.
Натрий серноватистокислый (тиосульфат)	ТУ 2642-001-23164744-2002	0,1 моль/$дм^3$, стандарт титр
Натрия нитропруссид	-	Импортный
Натрия карбонат	ГОСТ 83-79	ч.д.а.
Катионит сильнокислотный	-	КУ-2 или аналогичный

6 Метод измерений

Метод измерений по [1] основан на улавливании аммиака из воздуха пленочным хемосорбентом и дальнейшем его определении по окраске индофенола, образующегося при взаимодействии иона аммония с салицилатом натрия в присутствии гипохлорита и нитропруссида натрия.

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды

7.1 При выполнении измерений массовой концентрации аммиака в пробе атмосферного воздуха необходимо соблюдать правила по технике

безопасности (ТБ) на сети наблюдений Росгидромета [2], а также следующие требования:

- ТБ при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007;

- электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019;

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

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

7.4 Организацию обучения работников безопасности труда осуществлять по ГОСТ 12.0.004.

8 Требования к квалификации операторов

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

8.2 Оператор, занимающийся отбором проб, должен уметь правильно подсоединить поглотительное устройство (поглотитель Рыхтера, сорбционную трубку или систему сорбционных трубок согласно настоящей методике) к электроаспиратору, установить показания ротаметра на 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 оптиче-

ской плотности раствора пробы от массы ионов аммония, и провести измерения трех проб контрольного раствора с заданными концентрациями ионов аммония.

8.4. Если полученные по 8.3 результаты контроля будут удовлетворять нормативам, приведенным в разделе 14, 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 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 и сорбентов

10.1.1 Вода дистиллированная, деионизированная или бидистиллированная. Используется только свежеприготовленная деионизированная или бидистиллированная вода.

Примечание - Дополнительная очистка дистиллированной воды приведена в приложении А.

10.1.2 Калия иодид, 10%-ный раствор, готовят путем растворения 10 г иодида калия в деионизированной воде. Объём доводят до 100 $см^3$. Хранят в тёмной склянке не больше недели. Раствор должен быть бесцветным.

10.1.3 Кислота серная, раствор 1:10, приготавливают следующим образом: к 90 $см^3$ деионизированной воды осторожно добавляют 10 $см^3$ концентрированной серной кислоты.

10.1.4 Тиосульфат натрия, раствор концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ готовят из стандарт-титра. Содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и доводят объем до метки деионизированной водой. Срок годности раствора 6 месяцев.

10.1.5 Крахмал, 5 %-ный раствор готовят следующим образом:

- навеску 0,25 г крахмала перемешивают с 10 $см^3$ деионизированной воды до получения равномерной взвеси;

- к 40 $см^3$ деионизированной воды, нагретой до температуры от 60 ^{0}С до 70 ^{0}С, добавляют при непрерывном перемешивании взвесь крахмала, кипятят минуту и охлаждают до комнатной температуры.

10.1.6 Для приготовления раствора гипохлорита 100 г порошкообразной хлорной извести в течение 15 мин размешивают со 170 $см^3$ деио-

низированной воды. Одновременно растворяют 70 г карбоната натрия в 170 $см^3$ деионизированной воды и оба раствора смешивают. Масса вначале загустевает, затем разжижается. Жидкость отфильтровывают на воронке Бюхнера через фильтр «синяя лента» с использованием водоструйного насоса. В фильтрате определяют массовую долю «активного» хлора. Для этого 20 $см^3$ раствора переносят в колбу для титрования с притертой пробкой, добавляют 10 $см^3$ раствора серной кислоты 1:10 и 10 $см^3$ раствора иодида калия по 10.1.2. Колбу закрывают и оставляют на 10 мин в темном месте. Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия по 10.1.4 до слабо-желтой окраски. Затем добавляют несколько капель раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора. 1 $см^3$ раствора тиосульфата с концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ соответствует массе «активного» хлора 0,00354 г. Раствор гипохлорита должен иметь массовую долю «активного» хлора от 0,6 до 0,8%. При меньшей концентрации хлора для приготовления раствора следует взять большую массу хлорной извести, а при большей – разбавить раствор деионизированной водой, рассчитав её объем, который надо добавить, исходя из полученной массовой концентрации хлора в растворе. Из полученного раствора гипохлорита сразу же готовят гипохлоритный реактив.

10.1.7 Гипохлоритный реактив готовят следующим образом: к 100 $см^3$ раствора гипохлорита по 10.1.6 добавляют 10 г гидроксида натрия. В случае выпадения осадка раствор фильтруют через фильтр «синяя лента» с использованием водоструйного насоса. Раствор хранят в холодильнике. Он может быть использован в течение месяца.

10.1.8 Исходный раствор для градуировки с массовой концентрацией 10 мкг/$см^3$ ионов аммония готовят путём разбавления 1 $см^3$ раствора ГСО с массовой концентрацией 1 мг/$см^3$ (см. таблицу 2) деионизированной водой в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$. Раствор готовят перед использованием. Оставшийся раствор ГСО переносят в бутылку с герметичной

полиэтиленовой пробкой. Он может храниться в холодильнике в течение месяца. Его используют также для оперативного контроля.

10.1.9 Рабочий раствор ионов аммония для градуировки с массовой концентрацией 1 мкг/см^3 готовят путем разбавления 10 см^3 исходного раствора по 10.1.8 в мерной колбе вместимостью до 100 см^3 деионизированной водой. Раствор готовят перед использованием.

Примечание – В случае отсутствия ГСО аттестованные растворы для градуировки готовят из хлорида аммония согласно приложению Б.

10.1.10 Салицилат натрия, 5 %-ный раствор, готовят путем растворения 5 г салицилата натрия в деионизированной воде в мерной колбе вместимостью 100 см^3. Раствор переливают в герметично закрывающуюся склянку и хранят в холодильнике. Он может быть использован в течение месяца.

10.1.11 Для приготовления 1 %-ого раствора нитропруссида натрия 100 мг нитропруссида натрия помещают в мерную посуду, доводят объем до метки 10 см^3 деионизированной водой и переливают в склянку из темного стекла. Раствор можно хранить в холодильнике не более двух дней.

10.1.12 Раствор для обработки сорбционных трубок готовят следующим образом: 2,3 см^3 ортофосфорной кислоты переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, наполовину заполненную деионизированной водой. Объем раствора в колбе доводят до метки деионизированной водой.

10.2 Установление градуировочной характеристики

10.2.1 Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности раствора от массы ионов аммония в пробе, устанавливают по пяти сериям растворов для градуировки.

10.2.2 Каждую серию, состоящую из восьми растворов, готовят из свежеприготовленных растворов для градуировки по 10.1.8 и 10.1.9 в мер-

ных колбах вместимостью 50 см^3. При этом в каждую колбу вносят раствор для градуировки по таблице 6, затем добавляют 2 см^3 раствора для обработки сорбционных трубок, приготовленного по 10.1.12, доводят объем до метки 50 см^3 деионизированной водой и тщательно перемешивают.

Одновременно в мерной колбе вместимостью 50 см^3 готовят раствор для нулевых проб. В мерную колбу вносят 2 см^3 раствора для обработки сорбционных трубок и доводят объем до метки деионизированной водой.

Таблица 6 - Растворы ионов аммония для установления градуировочной характеристики при определении аммиака

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5	6	7	8
Рабочий раствор ионов аммония с массовой концентрацией 1 мкг/см^3, см^3	4,0	-	-	-	-	-	-	-
Исходный раствор ионов аммония с массовой концентрацией 10 мкг/см^3, см^3	-	0,7	1,0	4,0	7,0	10,0	-	-
Раствор ГСО ионов аммония с массовой концентрацией 1000 мкг/см^3, см^3	-	-	-	-	-	-	0,15	0,2
Масса ионов аммония в 5 см^3 раствора, мкг	0,4	0,7	1,0	4,0	7,0	10,0	15,0	20,0

Примечание - Знак «-» означает, что указанный рабочий раствор не добавляют.

10.2.3 По 5 см^3 каждого из растворов для градуировки от первого до восьмого и нулевой раствор отбирают в пробирки. К растворам для градуировки и к растворам нулевых проб приливают по 1 см^3 раствора салицилата натрия по 10.1.10 и по 0,5 см^3 гипохлоритного реактива по 10.1.7, пробирки закрывают пробками, перемешивают раствор и оставляют на 30 мин. После этого приливают по 0,1 см^3 раствора нитропруссида натрия, тщательно перемешивают и оставляют на 1,5 ч для развития окраски.

10.2.4 Измерение оптической плотности растворов и нулевых проб производят в кюветах с расстоянием между гранями 10 и 5 мм при длине волны 655 нм, соответствующей максимуму светопоглощения образующегося окрашенного соединения, относительно деионизированной воды. Кю-

вету с толщиной слоя 10 мм используют для растворов с массой аммиака в 5 см^3 раствора от 0,4 до 7 мкг, вторую - от 4 до 20 мкг. Значение оптической плотности нулевой пробы (среднее из пяти измерений) не должно превышать 0,05 при измерении с помощью кюветы с расстоянием между рабочими гранями 10 мм. Пример записи результатов 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 ионов аммония в 5 см^3 пробы, мкг	Оптическая плотность растворов для градуировки					
		единичное измерение (i=1,...,5)					среднее значение $\overline{D}_i$
		1	2	3	4	5	
0	0	$D_{0,1}$	...	...	...	$D_{0,5}$	$\overline{D}_0$
1	0,4	$D_{1,1}$	...	...	...	$D_{1,5}$	$\overline{D}_1$
2	0,7	$D_{2,1}$	...	...	...	$D_{2,5}$	...
3	1,0	$D_{3,1}$	...	...	...	$D_{3,5}$	...
4	4,0	$D_{4,1}$	...	...	...	$D_{4,5}$	...
5	7,0	$D_{5,1}$	...	...	...	$D_{5,5}$	...
6	10,0	$D_{6,1}$	...	...	...	$D_{6,5}$	...
7	15,0	$D_{7,1}$	...	...	...	$D_{7,5}$	...
8	20,0	$D_{8,1}$	...	...	...	$D_{8,5}$	$\overline{D}_8$

10.2.5 Градуировочную характеристику устанавливают по средним значениям, полученным из результатов измерений растворов для градуировки, приготовленных в пяти сериях. В качестве результатов измерений при построении градуировочного графика используют величины, определяемые как разность средних результатов определения оптической плотности растворов для градуировки и нулевого раствора. Эти значения откладываются на оси ординат Y.

$$Y_i = \bar{D}_i - \bar{D}_0, \qquad (1)$$

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

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

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

$$\frac{D_{i,max} - D_{i,min}}{\overline{D_i}} \cdot 100 \le r_n^*, \quad (2)$$

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^*, равный 19 % (см. приложение В).

На оси абсцисс X обозначают массу ионов аммония в 5 см^3 раствора, соответствующую оптической плотности данного раствора для градуировки. Линию графика проводят так, чтобы точки были расположены равномерно по обе стороны от прямой.

Примечание - Поскольку градуировочная характеристика представляет собой прямую линию, вместо графика для определения массы ионов аммония в пробе можно использовать коэффициент, рассчитанный по методу наименьших квадратов. Для каждой кюветы строят свой график.

10.2.6 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 с максимальным отклонением (по модулю) от среднего значения (см. таблицу 7). По их величине и по градуировочной характеристике определяют массу ионов аммония в 5 см^3 раствора m_i^*, мкг.

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

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

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

m_i – значение массы ионов аммония 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 ионов аммония, равный 15 % (см. приложение В).

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

10.3 Подготовка сорбционных трубок к работе

Новые сорбционные трубки заливают дистиллированной водой и кипятят, меняя дистиллированную воду два-три раза. Затем сорбционные трубки промывают еще два-три раза дистиллированной водой и сушат при температуре от 100 ^{0}С до 200 ^{0}С. После каждого анализа сорбционные трубки обрабатывают 5%-ным раствором карбоната натрия и тщательно промывают дистиллированной водой (см. приложение Г).

10.4 Подготовка сорбционных трубок к отбору проб

Чистые сорбционные трубки, предназначенные для отбора проб воздуха, и те, которые используются в качестве нулевых проб, обрабатывают раствором по 10.1.12, заливая 0,2 $см^3$ его прямо на стеклянные гранулы, и с помощью резиновой груши равномерно распределяют его по поверхности гранул, а избыток раствора выдувают резиновой грушей, предварительно обернув конец сорбционной трубки с гранулами фильтровальной

бумагой. Затем сорбционные трубки очень тщательно вытирают снаружи чистой фильтровальной бумагой, закрывают заглушками и упаковывают в полиэтиленовые пакеты. Срок хранения обработанных сорбционных трубок в герметичной упаковке не более недели. Дату подготовки сорбционных трубок (в том числе используемых в качестве нулевых проб) заносят в рабочий журнал.

10.5 Подготовка электроаспиратора к отбору проб

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 воздуха при установлении по ротаметру расхода точно 2,0 дм^3/мин. Для этого к входу ротаметра с расходом от 0,2 до 2 дм^3/мин присоединяют обычно используемые при отборе проб сорбционные трубки. К входу этой системы присоединяют газовый счетчик, включают аспиратор, устанавливают по ротаметру расход 2 дм^3/мин и пропускают воздух в течение 20 мин. 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 дм^3/мин. Разница между объемом, измеренным газовым счетчиком и при помощи ротаметра, не должна превышать 2000 см^3 (5 %).

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

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

10.6 Отбор проб

Для определения разовой массовой концентрации аммиака исследуемый воздух аспирируют с расходом 2,0 дм^3/мин в течение 20 мин через сорбционную трубку, подготовленную к отбору. Сорбционная трубка должна быть укреплена в вертикальном положении слоем сорбента вниз.

С целью задержки аэрозоля солей аммония при отборе проб к сорбционной трубке на входе воздуха подсоединяют фильтродержатель с фильтром АФА-ВП-10. Все соединительные трубки должны быть изготовлены из фторопласта и соединяться встык чистыми (промытыми и высушенными) резиновыми муфтами. Необходимо тщательно следить за тем, чтобы внутренняя поверхность соединительных трубок была сухой во избежание сорбции аммиака в них.

Воздух должен проходить снизу вверх. Нулевые пробы данной партии должны транспортироваться на пост наблюдений вместе с рабочими. Сорбционные трубки сразу после отбора следует с обеих сторон закрыть заглушками и поместить в полиэтиленовый мешок.

Величина пробы отбираемого объёма воздуха периодически (не реже одного раза в месяц) проверяется с использованием газового счётчика.

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

Отбор проб можно проводить при температуре воздуха, проходящего через сорбционную трубку, от 0 ^{0}С до 40 ^{0}С. По истечении срока отбора пробы аспиратор выключают, разбирают схему, герметизируют сорбционные трубки заглушками и помещают их в полиэтиленовые мешки. Туда же

помещают записку с номером пункта отбора данной пробы. В сопроводительном листе указывают номер пункта отбора проб, дату, время и продолжительность отбора, объем отобранной пробы воздуха. Допустимый срок хранения в герметичной упаковке - 5 сут.

11 Порядок выполнения измерений

11.1 Для определения массы ионов аммония в отобранной пробе следует выполнить следующие операции. Сорбционную трубку помещают в стаканчик, содержащий 10 $см^3$ деионизированной воды. Путем трёх-пятикратного осторожного прокачивания при помощи резиновой груши раствора через сорбент переводят пробу в раствор. Для анализа, в зависимости от необходимого диапазона измерения, объем элюата пробы согласно таблице 8 переносят в пробирку, доводят объем до 5 $см^3$ деионизированной водой.

Т а б л и ц а 8 – Объем элюата пробы для анализа

Диапазон определяемых концентраций аммиака при V = 40 $дм^3$, $мг/м^3$	Ширина кюветы, мм	Объем деионизированной воды для экстрации, $см^3$	Объем элюата, взятого на анализ, $см^3$	Добавка деионизированной воды, $см^3$	Коэффициент пересчета на всю пробу
0,02 – 1,0	10	10	5	-	2
0,04 – 2,0	5	10	5	-	2
0,1 – 5,0	10	10	1	4	10
0,2 – 10,0	5	10	1	4	10

11.2 Добавляют 1 $см^3$ раствора салицилата натрия, 0,5 $см^3$ раствора гипохлорита натрия, перемешивают содержимое пробирки и выдерживают 30 мин. Затем добавляют 0,1 $см^3$ раствора нитропруссида натрия, тщательно перемешивают и оставляют на 1,5 ч для развития окраски. Одновременно аналогично обрабатывают три сорбционные трубки для нулевых

проб. Измерение оптической плотности проб и нулевых проб производят в кюветах с расстоянием между гранями 10 мм при длине волны 655 нм относительно деионизированной воды. Если оптическая плотность измеряемого раствора превышает 0,9, то измерение проводят в кюветах с расстоянием между гранями 5 мм. Массу аммония находят по соответствующей градуировочной характеристике, используя результаты измерения оптической плотности за вычетом нулевой пробы. Все результаты измерений нулевых проб, как разовые, так и усредненные, заносят в журнал.

12 Обработка результатов измерений

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

$$C_{NH_3} = \frac{m \cdot V_p \cdot 0{,}94}{V_a \cdot V_o}, \quad \text{мг/дм}^3 \qquad (4)$$

где m – масса ионов аммония в анализируемом объеме пробы, найденная по градуировочному графику, мкг;

V_p – общий объем элюата, см^3;

0,94 – коэффициент пересчета с концентрации ионов аммония на аммиак;

V_a – объем исследуемого раствора, см^3;

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

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

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

$$V_0 = \frac{V_t \cdot 273 \cdot P_i}{(273 + t) \cdot P_o}, \qquad (5)$$

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

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

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

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

Примечание - 1 мм рт. ст. равен 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 приводят в виде

$$C_{NH_3} \pm 0{,}01 \cdot \delta \cdot C_{NH_3}, \quad \text{мг/м}^3 \quad \text{при} \quad P = 0{,}95 \quad , \qquad (6)$$

где C_{NH_3} – измеренная массовая концентрация определяемого вещества в воздухе, мг/м^3;

δ – границы относительной погрешности (указанные в таблице 1).

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

Пример

$$C_{NH_3} = (0{,}04 \pm 0{,}01) \ \text{мг/м}^3.$$

13.3 Если массовая концентрация аммиака ниже нижней границы используемого диапазона измерений, то производят следующую запись в журнале: «Массовая концентрация аммиака менее 0,02 мг/м^3».

13.4 При расчете среднемесячных и среднегодовых концентраций могут быть использованы результаты из диапазона массовой концентрации аммиака от 0,005 до 0,02 мкг/м^3 с погрешностью 57%, 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 В.

Это нормативы рассчитаны на основании показателей, полученных по результатам межлабораторного эксперимента с участием 8 лабораторий, и представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Характеристики погрешности и её составляющих на стадии анализа жидких проб

Диапазон измерений, мкг/ 5 см^3	Показатель повторяемости σ_r^*, %	Показатель воспроизводимости σ_R^*, %	Показатель точности δ^*, %
От 0,4 до 20,0	5	7	15

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 Д).

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.

14.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

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 по 10.2.2. Измерения оптической плотности растворов проводят по 10.2. Проверку приемлемости трёх результатов измерений оптической плотности растворов проводят по условию (2) с нормативом для NH_4^+ r_3^*, равным 17 % (см. приложение В).

14.2.2 Градуировочную характеристику признают стабильной при выполнении условия

$$\frac{\left|\overline{m}_i^{\bullet} - m_i\right|}{m_i} 100 \le K^{\bullet}, \qquad (7)$$

где $\overline{m}_i^{\bullet}$ – среднее значение из 3-х измерений значения массы ионов аммония в 5 см^3 i-го раствора для градуировки, найденное по градуировочной характеристике для соответствующего аналитического сигнала Y_i, мкг;

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

$K^{\bullet}$ – норматив для проверки стабильности градуировочной характеристики, равный 15 %, $K^{\bullet} = \delta^{\bullet}$.

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

14.3 Оперативный контроль повторяемости результатов измерений концентрации ионов аммония в растворе

14.3.1 Контроль проводят один раз в день, анализируя вместе с элюатами из сорбционных трубок две пробы по 5 см^3 контрольного раствора с содержанием 1,0 мкг/5 см^3 ионов аммония. Для его приготовления в мерную колбу вместимостью 50 см^3 вносят 1 см^3 исходного раствора по 10.1.8, затем 2 см^3 раствора для обработки сорбционных трубок по 10.1.12 и доводят деионизированной водой по 10.1.1 до метки. Контрольный раствор хранят в холодильнике.

При контроле повторяемости отбирают по 5 $см^3$ этого раствора и добавляют все реактивы согласно ходу анализа.

14.3.2 Результат контроля признают удовлетворительным при выполнении условия (2) с нормативом контроля для NH_4^+ $г_2^•$, равным 14 % (см. приложение В).

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

14.4 Оперативный контроль точности измерений жидкой пробы

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

14.5 Оперативный контроль повторяемости и точности измерений массовой концентрации аммиака в газовых смесях

14.5.1 может быть реализован при наличии в лаборатории генератора газовых смесей, включающего источник микропотока аммиака и систему разбавления, обеспечивающую возможность задания концентрации аммиака от 0,02 до 0,5 $мг/м^3$. При контроле проводят отбор и анализ двух проб газовой смеси с выхода генератора. Контролируют повторяемость и точность результатов измерений.

14.5.2 Результаты контроля повторяемости признают удовлетворительными при выполнении следующих условий

$$\frac{2(X_{max} - X_{min})}{X_{max} + X_{min}} 100 \le r_{2\ NH_3}, \quad (8)$$

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

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

$r_{2\ NH_3}$ – норматив контроля повторяемости результатов измерений при анализе проб, отобранных из газовой фазы, при Р = 0,95 этот норматив составляет 22 % (см. приложение В).

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

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

где X – результат измерения массовой концентрации аммиака в смеси на выходе генератора, мг/м^3;

С – значение массовой концентрации аммиака, приписанное газовой смеси на выходе генератора (при 20 ^{0}С и 101,3 кПа), мг/м^3;

Если по паспортным данным значение массовой концентрации аммиака, 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 аммиака (для Р = 0,95), равный 25 %.

Примечание – К = δ.

Приложение А

(обязательное)

Приготовление деионизированной дистиллированной (безаммиачной) воды

А.1 Для дополнительной очистки дистиллированной воды ее пропускают через колонку объемом от 0,5 до 1 дм^3, заполненную слоем сильнокислого катионита (например, КУ-2). Размер зерен должен быть от 0,2 до 0,4 мм. Вначале смолу тщательно промывают дистиллированной водой методом декантации, пока промывные воды не станут совершенно прозрачными. Катионит оставляют в воде для набухания в течение 1 сут. Затем производят его "тренировку". Для этого катионит помещают в колонку и переводят в Н-форму путем пропускания через него 3-кратного объема раствора соляной кислоты с концентрацией 2 моль/дм^3, промывают дистиллированной водой до получения нейтральной реакции промывных вод, определяемой по 0,1 % раствору метилового оранжевого. Затем пропускают двух-трехкратный объем раствора гидроксида натрия с концентрацией 1 моль/дм^3, промывают дистиллированной водой до получения нейтральной реакции промывных вод, определяемой по 0,1 %-ному спиртовому раствору фенолфталеина.

А.2 Действия по А.1 повторяют три раза. Последний раз катионит промывают соляной кислотой с концентрацией 2 моль/дм^3, оставляют в ней на ночь, затем промывают дистиллированной водой до получения нейтральной реакции промывных вод (по метиловому оранжевому), после чего колонка готова для получения воды без катионов. Расход воды через ионообменную колонку должен быть таким, чтобы можно было сосчитать капли. Один килограмм ионита ориентировочно позволяет очистить от 0,5 до 1 м^3 дистиллированной воды.

Приложение Б

(обязательное)

Методика приготовления аттестованных растворов хлорида аммония АР1-NH_4^+ и АР2-NH_4^+

Б.1 Назначение и область применения

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

Б.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Б.1.

Таблица Б.1

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора	
	АР1-NH_4^+	АР2-NH_4^+
Аттестованное значение массовой концентрации ионов аммония, мкг/см^3	100	1
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации ионов аммония (P = 0,95), мкг/см^3	± 0,508	0,0065

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

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

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

Таблица Б.2

Реактивы	Обозначение документа	Квалификация
Вода деионизированная	-	-
Хлорид аммония	ГОСТ 3773-72	х.ч., содержание основного вещества не менее 99,5 %

Б.4 Приготовление аттестованных растворов хлорида аммония

Б.4.1 Приготовление аттестованного раствора АР1-NH_4^+

Навеску 0,2970 г хлорида аммония, предварительно высушенного при температуре от 100 ^{0}С до 105 ^{0}С, взвешивают с точностью до четвёртого знака после запятой, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, растворяют в деионизированной воде, доводят деионизированной водой до метки, тщательно перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию ионов аммония 100 мкг/см^3.

Б.4.2 Приготовление аттестованного раствора АР2-NH_4^+

Пипеткой с одной меткой отбирают 10 см^3 раствора АР1-NH_4^+, переносят его в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доводят до метки деио-

низированной водой. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию ионов аммония 1 мкг/см^3.

Б.4.3 Расчёт метрологических характеристик аттестованных растворов

Б.4.3.1 Аттестованное значение массовой концентрации ионов аммония в растворе АР1-NH_4^+, мкг/см^3, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{1000 \cdot m \cdot 18{,}05 \cdot 1000}{V \cdot 53{,}5}, \qquad (Б.1)$$

где m – масса навески хлорида аммония, г;

18,05 – молярная масса ионов аммония, г/моль;

V – вместимость мерной колбы, см^3;

53,5 – молярная масса хлорида аммония, г/моль.

Б.4.3.2 Аттестованное значение массовой концентрации ионов аммония в растворе АР2-NH_4^+, мкг/см^3, рассчитывают по формуле

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

где C_2 – значение массовой концентрации ионов аммония, приписанное раствору АР2-NH_4^+;

C_1 – значение массовой концентрации ионов аммония, приписанное аттестованному раствору АР1-NH_4^+;

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

V_2 – вместимость мерной колбы, см^3.

Б.4.3.3 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-NH_4^+ Δ_1, мкг/см^3, выполняют по формуле

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

где C_1 – приписанное раствору значение массовой концентрации ионов аммония, мкг/дм^3;

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

μ – массовая доля активного вещества (NH_4Cl) в реактиве, приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δ m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески хлорида аммония, 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-NH_4^+ равен

$$\Delta_1 = 100\sqrt{\left(\frac{0{,}5}{100}\right)^2+\left(\frac{0{,}0002}{0{,}297}\right)^2+\left(\frac{0{,}6}{1000}\right)^2} = 0{,}508, \qquad \text{мкг/см}^3$$

Б.4.3.4 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-NH_4^+ Δ_2, мкг/см^3, выполняют по формуле

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

где C_2 – приписанное раствору АР2-NH_4^+ значение массовой концентрации ионов аммония, мкг/см^3;

Δ_1 – предел возможного значения погрешности приготовления раствора с массовой концентрацией C_1, мкг/см^3;

C_1 – приписанное раствору АР1-NH_4^+значение массовой концентрации ионов аммония, мкг/дм^3;

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

V_1 – объём раствора АР1-NH_4^+, отбираемый пипеткой, см^3;

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

V_2 – вместимость мерной колбы, см^3.

4.3.5 Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-NH_4^+ равен

$$\Delta_2 = 1\sqrt{\left(\frac{0{,}508}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}04}{10}\right)^2 + \left(\frac{0{,}6}{1000}\right)^2} = 0{,}0065, \quad \text{мкг/см}^3.$$

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 Требования к упаковке и маркировке

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

Б.8 Условия хранения

Б.8.1 Аттестованный раствор АР1-NH_4^+ хранят в герметично закрытой склянке в холодильнике не более двух месяцев.

Б.8.2 Аттестованный раствор АР2-NH_4^+ готовят перед применением.

Приложение В

(обязательное)

Нормативы для проведения внутреннего контроля

В.1 Нормативы для проведения внутреннего контроля получены на основе показателей точности, приведенных в таблице 9, и представлены в таблице В.1.

Таблица В.1

Наименование операции	Номер пункта настоящей методики	Способ расчета	Норматив
Проверка приемлемости результатов измерений оптической плотности раствора, проанализированного на содержание ионов аммония: а) при градуировке (n = 5); б) при контроле стабильности градуировочной характеристики (n = 3).	10.2.5	Размах результатов n измерений оптической плотности раствора, проанализированного на содержание аммиака, отнесенный к среднему арифметическому, вычисляют по формуле (2)	(для P = 0,95) r^{*}_{5} = 19 % r^{*}_{3} = 17 %
Проверка приемлемости градуировочной характеристики	10.2.6	Вычисляют по формуле (3)	δ^{*} = 15 %
Контроль стабильности градуировочной характеристики	14.2	Вычисляют по формуле (6)	δ^{*} = 15 %
Оперативный контроль повторяемости результатов измерений оптической плотности раствора, анализируемого на содержание иона аммония	14.3	Разность результатов двух измерений, отнесенная к среднему арифметическому значению	(для P = 0,95) r^{*}_{2} = 14 %
Оперативный контроль точности результатов измерений содержания NH_4^+ в анализируемом растворе	14.4	Модуль относительного отклонения результатов измерения от приписанного значения массовой концентрации аммиака в растворе вычисляют по формуле (3)	δ^{*} = 15 %

Окончание таблицы В.1

Наименование операции	Номер пункта настоящей методики	Способ расчета	Норматив
Контроль точности измерений объема пробы воздуха	14.3	Разность между объёмом пробы воздуха, который должен отбирать аспиратор, и объёмом, измеренным газовым счётчиком, отнесенная к показаниям газового счётчика	2000 см^3 5 %
Контроль точности результатов измерений массовой концентрации аммиака в газовой смеси	14.5	Модуль относительного отклонения результатов измерения от приписанного значения массовой концентрации аммиака в газовой смеси	(для P = 0,95) δ_{NH_3} =25 %
Оперативный контроль повторяемости результатов измерений концентрации аммиака в газовой смеси	14.5	Разность результатов измерения двух проб, последовательно отобранных из поверочной газовой смеси	(для P = 0,95) r_2 = 22 %

Приложение Г

(обязательное)

Методика обработки посуды при работах, связанных с анализом аммиака

Г.1 При анализе аммиака особое значение имеет чистота посуды, поскольку сорбция аммиака на стекле, особенно на шлифах, очень велика.

Г.2 Сорбционные трубки и пробирки после каждого анализа необходимо обработать 5 %-ным раствором карбоната натрия, хорошо промыть дистиллированной водой и деионизированной водой, высушить при температуре 200 ^{0}С, охладить в шкафу до температуры от 60 ^{0}С до 70 ^{0}С, переложить в эксикатор пробирки и пробки-шлифы и до следующего анализа хранить их в эксикаторе.

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 σ^*_r – показатель повторяемости для стадии анализа отобранных проб, (см. таблицу 9);

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

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.

$$r^{\cdot}_{2} = 100 \frac{|X_1 - X_2|}{\overline{X}}, \quad (Д.4)$$

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

где $r^{\cdot}_{2}$ – значение предела повторяемости;

X_1 и X_2 – количество иона аммония, 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 деионизированной воды.

Д.4 В течение определенного промежутка времени при проведении внутрилабораторного контроля точности определения иона аммония оперативный контроль прецизионности в условиях повторяемости был выполнен тридцать раз, при этом использовался один и тот же контрольный раствор с содержанием 1,0 мкг иона аммония 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	$r^{\cdot} = 100 \cdot \frac{\lvert X_1 - X_2 \rvert}{\overline{X}}$, %
1,017	0,983	0,034	1,000	3,40
1,000	0,867	0,133	0,933	14,25
1,083	0,967	0,116	1,025	11,32
1,133	1,000	0,133	1,067	12,46
1,033	1,017	0,016	1,025	1,56
1,100	0,983	0,117	1,042	11,20
1,033	1,017	0,016	1,025	1,56
0,983	1,033	0,050	1,008	4,96
0,950	0,867	0,083	0,908	9,14
0,917	0,833	0,083	0,875	9,60
0,900	0,933	0,033	0,917	3,60
0,950	1,067	0,117	1,008	11,61
0,967	0,917	0,050	0,942	5,31

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	$r^* = 100 \cdot \frac{\lvert X_1 - X_2 \rvert}{\overline{X}}$, %
0,933	0,867	0,066	0,900	7,33
1,033	0,933	0,100	0,983	10,17
0,933	1,050	0,117	0,992	11,79
0,867	1,000	0,133	0,933	14,26
0,983	1,100	0,117	1,042	11,23
0,967	0,983	0,016	0,975	1,64
1,083	0,983	0,100	1,033	9,68
1,050	0,950	0,100	1,000	10,00
1,033	1,050	0,017	1,042	1,63
1,083	1,000	0,083	1,042	8,00
0,967	0,917	0,050	0,942	5,31
1,050	1,083	0,033	1,067	3,10
1,033	1,083	0,050	1,058	4,72
0,967	0,933	0,034	0,950	3,58
0,867	0,933	0,066	0,900	7,33
1,100	0,967	0,133	1,033	12,90
1,050	0,983	0,067	1,017	6,59

Д.5 Находим: средняя линия 1,128·5 = 5,6 %, предел предупреждения 2,834·5 = 14,2 %, предел действия 3,686·5,5 = 18,4%. Построенная карта Шухарта приведена на рисунке Д.1.

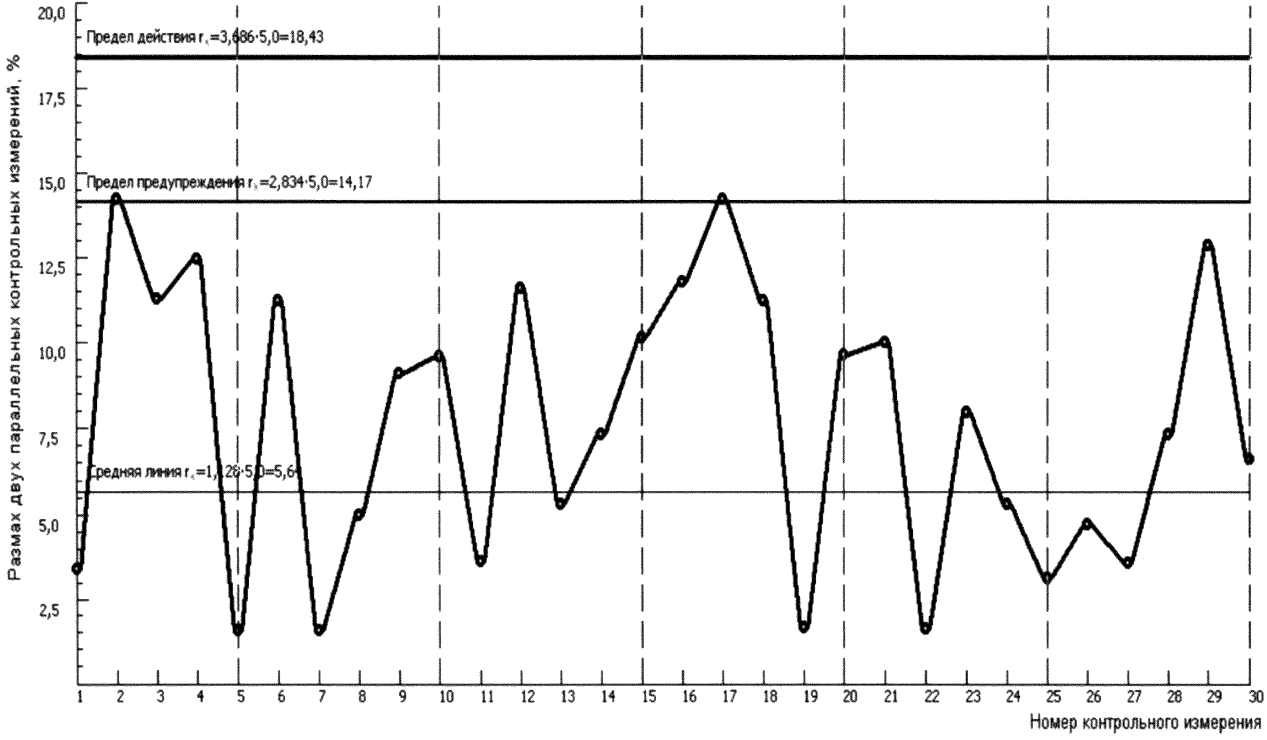

Рисунок Д.1 - Пример построения карты Шухарта для контроля прецизионности в условиях сходимости (повторяемости)

Библиография

[1] Xing-Chu Qin, Ying- Quan Zhu Sensetive spectrophotometric determination of ammonical nitrogen. Analysis, 1987-15, p. 254-258

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

Ключевые слова: анализ атмосферного воздуха, аммиак, мониторинг загрязнения атмосферы, фотометрический метод с салицилатом натрия

Лист регистрации изменений

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

gost.e-ecolog.ru