МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

СОГЛАСОВАНО
Начальник УМЗА Росгидромета
_____Ю.В.Пешков
«_9_» _____2014 г.

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Руководителя
Росгидромета
_____И.А.Шумаков
«_____»_____2014г.

Дата введения 2015-07-01

ЛИСТ УТВЕРЖДЕНИЯ

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФТОРИДА ВОДОРОДА В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА. Методика измерений фотометрическим методом с использованием ксиленолового оранжевого

Листов 2

СОГЛАСОВАНО
Генеральный директор
ФГБУ «НПО «Тайфун»
_____В.М.Шершаков
«_23_» _____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 52.04.797-2014
25.06.2014

Копия верна
Зам. директора
ФГБУ "ГГО" [illegible]

Продолжение на следующем листе

gost.e-ecolog.ru

Продолжение листа утверждения РД 52.04.192-2014
Массовая концентрация фторида водорода в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений фотометрическим методом с использованием ксиленолового оранжевого

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

Ответственный исполнитель,
канд. хим. наук
_____А.В.Степаков
«____»_____2014 г.

Нормоконтролер
_____И.Н.Кручина
«____»_____2014г.

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

№ 18.13.797/01.00305-2011/2014

Методика измерений массовой концентрации фторида водорода в пробах атмосферного воздуха фотометрическим методом с использованием ксиленолового оранжевого,
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 52.04.797–2014 «Массовая концентрация фторида водорода в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений фотометрическим методом с использованием ксиленолового оранжевого»,
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 МП

Копия верна
Зам. начальника
ФГБУ "НПО "Тайфун"

к «Свидетельству об аттестации методики (метода) измерений» № 18.13.797/01.00305-2011/2014

Метрологические характеристики

Результаты аттестации РД 52.04.797–2014 «Массовая концентрация фторида водорода в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений фотометрическим методом с использованием ксиленолового оранжевого», соответствующие предъявляемым метрологическим требованиям, приведены в в таблицах 1 и 2 (при принятой вероятности P=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 /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) $\pm\delta$, %
Фторид водорода	От 0,002 до 0,2 включ.	7,0	11,5	23

* 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 компонента	Диапазон измерений, мг /м^3	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r, %	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений R, %
Фторид водорода	От 0,002 до 0,2 включ.	20	31

При реализации методики измерений в лаборатории обеспечивают:

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

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

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику измерений РД 52.04.797–2014.

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

Начальник ЦМТР **А.Ф. Ковалев**

Копия верна
Зам. директора
ФГБУ «ГГО им. А.И. Воейкова»

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.04.797–2014

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФТОРИДА ВОДОРОДА В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА. Методика измерений фотометрическим методом с использованием ксиленолового оранжевого

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.В. Степаков

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 № 18.13.797/01.00305-2011/2014

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» от 25.06.2014 за номером РД 52.04.797-2014

7 ВЗАМЕН РД 52.04.186–89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы». Часть 1 «Загрязнение атмосферы в городах и других населенных пунктах», раздел 5 «Лабораторный анализ атмосферного воздуха для определения уровня загрязнения», подраздел 5.2 «Методики определения массовой концентрации неорганических веществ», пункт. 5.2.3.1 «Фторид водорода: отбор проб на пленочный сорбент»

Содержание

1 Область применения 1

2 Нормативные ссылки 1

3 Термины, определения и сокращения 3

4 Требования к показателям точности измерений 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 9

10 Подготовка к выполнению измерений 10

10.1 Приготовление растворов и сорбентов 10

10.2 Установление градуировочной характеристики 12

10.3 Построение градуировочного графика 14

10.4 Подготовка сорбционных трубок к отбору проб 15

10.5 Подготовка электроаспиратора к отбору проб 16

10.6 Отбор проб 17

11 Порядок выполнения измерений 18

12 Обработка результатов измерений 19

13 Оформление результатов измерений 20

14 Контроль точности результатов измерений 21

14.1 Требования к контролю качества 21

14.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики 22

14.3 Оперативный контроль повторяемости результатов измерений концентрации фторида водорода в растворе 22

14.4 Оперативный контроль точности результатов измерений 23

14.5 Оперативный контроль повторяемости и точности измерений массовой концентрации фторида водорода в газовых смесях 23

Приложение А (обязательное) Установка титра раствора соляной кислоты (3,5 моль/дм^3) по тетраборату натрия 26

Приложение Б (обязательное) Методика приготовления аттестованных растворов фторид-ионов АР1-F^- и АР-F^- 28

Приложение В (обязательное) Определение эквивалентного соотношения между рабочими растворами цирконила азотнокислого и ксиленолового оранжевого 34

Приложение Г (обязательное) Нормативы для проведения внутреннего контроля 36

Приложение Д (рекомендуемое) Контрольные карты Шухарта 38

Библиография 42

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФТОРИДА ВОДОРОДА В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА. Методика измерений фотометрическим методом с использованием ксиленолового оранжевого

Дата введения – 2015-07-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее - методика) массовой концентрации фторида водорода HF в атмосферном воздухе фотометрическим методом с использованием ксиленолового оранжевого при проведении разовых отборов. Диапазон измерений разовой массовой концентрации фторида водорода от 0,002 до 0,2 мг/м^3 при объеме пробы воздуха 60 дм^3.

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 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 загрязнения веществ

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

ГОСТ Р ИСО 5725-2-2009 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 (Приложения 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, 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:

ТБ - техника безопасности;

ПДК - предельно допустимые концентрации;

ГСО - государственный стандартный образец;

ч. - чистый;

х.ч. - химически чистый;

ч.д.а. - чистый для анализа;

е.о.п. - единица оптической плотности.

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 фторида водорода.

4.2 В соответствии с ГН 2.1.6.1338 максимальная разовая предельно допустимая концентрация фторида водорода равна 0,02 мг/м^3, среднесуточная концентрация составляет 0,005 мг/м^3.

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

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

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного анализа полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r, %	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r, %	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного анализа полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, %	Предел воспроизводимостисти для двух результатов параллельных определений R, %	Показатель точности (границы, в которых погрешность результатов измерений, полученных по методике, находится с принятой вероятностью P= 0,95) ± δ, %
От 0,002 до 0,2	7	20	11,5	31	23

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

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

Таблица 2

Наименование средств измерения	Обозначение документа	Метрологические характеристики
Весы высокого (II) класса точности	ГОСТ Р 53228-2008	Наибольший предел взвешивания 220 г дискретностью 0,1 мг
Весы среднего (III) класса точности	ГОСТ Р 53228-2008	Наибольший предел взвешивания 510 г дискретностью 0,1 мг
Секундомер механический	ТУ 25-1894.003-90	СОС$_{пр}$-2б-010
Термометр лабораторный шкальный тип ТЛ-2	ТУ 25-2021.003-88	Пределы от 0 °С до 55 °С, цена деления 1 °С

Окончание таблицы 2

Наименование средств измерения	Обозначение документа	Метрологические характеристики
Фотоэлектроколориметр типа ЮНИКО-1201	ТУ 3-3.2164-89	Пределы погрешности по коэффициенту пропускания ± 1 % при длине волны 540 нм
Электроаспиратор модель УОПВ 4- 40 или модель ОП-412ТЦ	ТУ 4213-004.733 327-21-2005 производитель ЗАО «Оптек»	Предел основной относительной погрешности объема отобранной пробы ± 5 %
Счетчик газа диафрагменный тип BKG(1,6)	Государственный реестр № 7188-95	Пределы допускаемой погрешности ± 3 %
Колбы мерные исполнения 2, класс точности 2	ГОСТ 1770-74	Вместимость 50 $см^3$ – 2 шт.; вместимость 100 $см^3$ – 10 шт.; вместимость 1000 $см^3$ – 1 шт.
Пипетки градуированные исполнения 1, класс точности 2	ГОСТ 29227-91	Вместимость 1 $см^3$ – 2 шт.; вместимость 2 $см^3$ – 2 шт.; вместимость 5 $см^3$ – 2 шт; вместимость 10 $см^3$ – 1 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 1770-77	Вместимость 100 $см^3$ – 1 шт.; вместимость 250 $см^3$ -1 шт.
Государственный стандартный образец (ГСО) состава водного раствора фторид ионов с массовой концентрацией 1 $г/дм^3$	ГСО 7188-95	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
Плитка электрическая	-	Бытовая
Холодильник	-	Бытовой, любого типа
Фильтродержатели для фильтров АФА-В-10	-	-

Окончание таблицы 3

Наименование вспомогательныго устройства	Обозначение документа	Характеристика вспомогательного устройства
Стаканы тип В исполнения ТХС	ГОСТ 25336-82	Вместимость 600 $см^3$ – 1 шт.; вместимость 1000 $см^3$ – 2 шт.
Сорбционные трубки СТ212	ТУ 25-1110.039-82	-

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

Таблица 4

Наименование материала	Обозначение документа	Характеристика материала
Батист белый	-	-
Трубка полихлорвиниловая	ГОСТ 5496-78	Диаметр 6 мм
Фильтры АФА-ВП-10	ТУ 95.743-80	-
Фильтровальная бумага	-	-

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

Таблица 5

Наименование реактива	Обозначение документа	Квалификация
Глицерин	ГОСТ 6259-75	ч.д.а.
Калий углекислый	ГОСТ 4143-78	х.ч.
Кислота соляная	ГОСТ 3118-77	ρ = 1,19 г/$см^3$; хч.
Ксиленоловый оранжевый	ТУ 6-09-1509-78	«индикатор», ч.д.а.
Цирконил нитрат	ТУ 6-09-1406-76	ч.д.а.
Метиловый оранжевый	ТУ 6-09-5171-84	«индикатор»
Натрия тетраборат	ГОСТ 4199-76	х.ч.
Натрия фторид	ГОСТ 4463-76	ч.д.а. или ч.
Спирт этиловый	ГОСТ Р 51652-2000	Не менее 96%
Примечание - Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже, указанной в 5.4.		

6 Метод измерений

6.1 Метод основан на улавливании фторида водорода из воздуха пленочным хемосорбентом на основе карбоната калия и фотометрическом определении его массы по ослаблению фторид-ионами окраски комплекса циркония с ксиленоловым оранжевым по [1].

6.2 Мешающее влияние аэрозолей фторидов устраняют при помощи фильтров АФА-В-10 или изготовленных из ткани ФПП-15. Марганец, железо, хром, никель, медь, кальций (в количестве до 0,4 мг в анализируемом объеме) и алюминий (в количестве до 0,15 мг в анализируемом объеме) не мешают определению [2], [3].

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды

7.1 При выполнении измерений массовой концентрации фторида водорода в пробе атмосферного воздуха необходимо соблюдать правила по технике безопасности (ТБ) на сети наблюдений Росгидромета [4], а также:

– 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 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций по ГОСТ 12.1.005.

7.4 Организацию обучения работников безопасности труда осуществлять по ГОСТ 12.0.004.

8 Требования к квалификации операторов

8.1 К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее года, освоившие настоящую методику.

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

8.3 Оператор, проводящий анализ отобранных проб, должен установить градуировочную характеристику и провести измерения в трех пробах контрольного раствора с заданными концентрациями фторид-ионов.

8.4 Если результаты, полученные оператором, будут соответствовать нормативам, изложенным 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 °С.

9.2 Отбор проб атмосферного воздуха осуществляется при следующих его параметрах в помещении поста наблюдения:

- температура воздуха.....от 5 ^{0}С до 40 ^{0}С;

- атмосферное давление.....от 840 до 1067 гПа;

(от 630 до 800 мм рт.ст.);

- относительная влажность воздуха .....не более 90 %.

9.3 Отбор проб в полевых условиях возможен при температуре воздуха от 0 ^{0}С до 40 ^{0}С.

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

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор для обработки сорбционных трубок готовят путем растворения 1,5 г K_2CO_3 в 42 см^3 дистиллированной воды и добавлением 7,5 см^3 глицерина. Раствор тщательно перемешивают.

10.1.2 Раствор соляной кислоты (соотношение 1:1) готовят из концентрированной соляной кислоты, с добавлением равного объема дистиллированной воды.

10.1.3 Для приготовления раствора соляной кислоты концентрацией (3,50 ± 0,05) моль/дм^3 вносят 305 см^3 концентрированной соляной кислоты (ρ = 1,19 г/см^3) в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Точный титр

приготовленной соляной кислоты устанавливают по тетраборату натрия в соответствии с приложением А.

10.1.4 Раствор цирконила азотнокислого готовят путем растворения 0,080 г $ZrO(NO_3)_2*2H_2O$ в 1 $дм^3$ соляной кислоты концентрацией 3,50 моль/$дм^3$. Раствор устойчив в течение 6 месяцев.

10.1.5 Для приготовления 0,2 % раствора ксиленолового оранжевого 0,200 г ксиленолового оранжевого вносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят дистиллированной водой до метки. Раствор устойчив при хранении в холодильнике не более недели.

10.1.6 Раствор ксиленолового оранжевого концентрацией 0,02 % готовят непосредственно перед анализом. Для этого 10 $см^3$ 0,2 % раствора индикатора вносят в мерную колбу объемом 100 $см^3$ и доводят дистиллированной водой до метки.

10.1.7 Водный раствор метилового оранжевого концентрацией 0,1 % готовят путем растворения 0,100 г метилового оранжевого в 100 $см^3$ дистиллированной воды.

10.1.8 Исходный раствор фторида натрия для градуировки с массовой концентрацией фторид-ионов 100 мкг/$см^3$ готовят путем разбавления 10 $см^3$ ГСО с массовой концентрацией 1 г/$дм^3$ в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Примечание – В случае отсутствия ГСО аттестованные растворы готовят из фторида натрия в соответствии с приложением Б.

10.1.9 Рабочий раствор для градуировки с массовой концентрацией 10 мкг/$см^3$ получают разбавлением исходного раствора в 10 раз. Раствор готовят перед употреблением.

10.2 Установление градуировочной характеристики

10.2.1 Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности от массы фторид-ионов в жидкой пробе объемом 5 $см^3$, устанавливают по растворам для градуировки, приготовленным в пяти сериях. Каждую серию, состоящую из девяти растворов для градуировки, готовят из свежеприготовленного рабочего раствора по 10.1.9 в мерных колбах вместимостью 100 $см^3$. Для этого в каждую колбу вносят от 30 до 50 $см^3$ дистиллированной воды, 4 $см^3$ раствора для обработки сорбционных трубок по 10.1.1, рабочий раствор согласно таблице 6, доводят уровень раствора дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Для приготовления нулевого раствора в колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 4 $см^3$ раствора для обработки сорбционных трубок и доводят уровень раствора дистиллированной водой до метки.

Таблица 6 – Растворы фторида натрия для установления градуировочной характеристики

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем рабочего раствора NaF, (с=10 мкг/$см^3$), $см^3$	0,25	0,50	1,00	2,00	4,00	8,00	12,00	16,00	20,00
Масса фторид-ионов в 5 $см^3$ раствора, мкг	0,125	0,25	0,50	1,00	2,00	4,00	6,00	8,0	10,0

10.2.2 Для установления градуировочной характеристики в отдельные пробирки отбирают по 5 $см^3$ каждого раствора для градуировки, а также нулевого раствора. В каждую пробирку приливают по 1,6 $см^3$ раствора азотнокислого цирконила по 10.1.4, тщательно перемешивают и выдерживают раствор 30 мин. Затем во все пробы, включая нулевую, прили-

вают по 1,6 см^3 0,02 %-ного раствора ксиленолового оранжевого по 10.1.6 и снова тщательно перемешивают содержимое пробирок. Через 5 мин определяют оптическую плотность растворов при длине волны 540 нм в кюветах с толщиной слоя 2 см по отношению к дистиллированной воде.

Примечание – При смене партий цирконила азотнокислого и ксиленолового оранжевого необходимо установить соотношение между концентрациями рабочих растворов этих реактивов в соответствии с приложением В.

10.2.3 В связи с тем, что с увеличением содержания фторид-ионов в градуировочных растворах наблюдается ослабление окраски, оптическую плотность, соответствующую точке шкалы, находят по разности оптической плотности нулевого и градуировочного растворов (D_0-$D_{пр.}$). Градуировочную характеристику устанавливают по девяти точкам, на основании средних арифметических значений результатов измерений из пяти серий растворов для градуировки каждой концентрации.

В качестве результатов наблюдений при построении градуировочного графика используют величины, определяемые как разность величин оптической плотности нулевого раствора и раствора для градуировки.

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

Таблица 7 - Результаты измерений оптической плотности растворов для градуировки

Номер раствора для градуировки (i)	Масса фторид ионов в 5 см^3 раствора для градуировки, 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	0,125	$D_{1,1}$	...	...	...	$D_{1,5}$	$\overline{D}_1$
2	0,250	$D_{2,1}$	...	...	...	$D_{2,5}$	...
3	0,500	$D_{3,1}$	...	...	...	$D_{3,5}$	...
4	1,00	$D_{4,1}$	...	...	...	$D_{4,5}$	...
5	2,00	$D_{5,1}$	...	...	...	$D_{5,5}$	...
6	4,00	$D_{6,1}$	...	...	...	$D_{6,5}$	...
7	6,00	$D_{7,1}$	...	...	...	$D_{7,5}$	...
8	8,00	$D_{8,1}$	...	...	...	$D_{8,5}$	...
9	10,0	$D_{9,1}$	...	...	...	$D_{9,5}$	$\overline{D}_9$

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

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

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

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

i – номер раствора для градуировки;

r_n^* – предел повторяемости результатов измерений оптической плотности раствора (соответствует вероятности P = 0,95), %. Для числа измерений n = 5 предел повторяемости r_5^* = 19 % (см. приложение Г).

10.3 Построение градуировочного графика

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

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

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

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

При построении градуировочной характеристики в виде графика по оси абсцисс X откладывают массу m, мкг фторид-ионов в 5 см^3 раствора, а

по оси ординат Y – единицы оптической плотности.

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

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

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

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

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

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

$K^* = \delta^*$ – норматив приемлемости градуировочной характеристики, равный 14 % (см. приложение Г).

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

10.4 Подготовка сорбционных трубок к отбору проб

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

ционные трубки промывают ещё два-три раза дистиллированной водой и сушат при температуре от 100 °С до 120 °С. После каждого анализа сорбционные трубки тщательно промывают дистиллированной водой.

10.4.2 Чистые сорбционные трубки, предназначенные для отбора проб, и те, которые используют в качестве нулевых, обрабатывают абсорбирующим раствором по 10.1.1.

В чистую сухую сорбционную трубку СТ 212 заливают со стороны сорбента 0,2 $см^3$ раствора по 10.1.1. При помощи резиновой груши раствор осторожно перемещают по слою гранул, добиваясь их равномерного смачивания. Избыток раствора выдувают. Затем сорбционные трубки тщательно вытирают снаружи чистой фильтровальной бумагой, сразу же закрывают заглушками и упаковывают в полиэтиленовые пакеты. Срок хранения обработанных сорбционных трубок в герметичной упаковке не более 7 сут. При хранении сорбционные трубки следует защищать от воздействия воздуха, загрязненного фторидными соединениями.

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

10.5 Подготовка электроаспиратора к отбору проб

Операция подготовки электроаспиратора заключается в проверке показаний ротаметра по газовому счетчику. Для этого к входу ротаметра со шкалой от 0,25 до 5,0 $дм^3$/мин присоединяют фильтродержатель с фильтром для улавливания твердых фторидов и используемую при отборе проб сорбционную трубку. К входу системы присоединяют газовый счетчик, включают аспиратор, устанавливают по ротаметру расход 3 $дм^3$/мин и пропускают воздух в течение 20 мин. Фиксируют начальные и конечные показания счётчика. Расхождение между объёмом воздуха, рассчитанным по продолжительности отбора и показаниям ротаметра, и объёмом, измерен-

ным счётчиком, не должно превышать 8 %. Рекомендуемая частота проведения проверки при постоянной работе – один раз в месяц.

10.6 Отбор проб

10.6.1 Для определения разовых концентраций фторида водорода исследуемый воздух аспирируют через сорбционную трубку, обработанную раствором по 10.1.1, с расходом 3,0 дм^3/мин в течение 20 мин. При отборе сорбционная трубка должна быть укреплена в вертикальном положении, слоем сорбента вниз. Перед отбором пробы слой сорбента в сорбционной трубке уплотняют легким постукиванием нижним концом трубки о деревянную поверхность. Воздух должен идти снизу вверх. Отбор проб можно проводить при температуре анализируемого воздуха от минус 10 °С до 40 °С. Перед сорбционной трубкой, с помощью полиэтиленового уголка устанавливают фильтродержатель с фильтром для улавливания твердых фторидов и других аэрозолей. Сорбционная трубка, уголок и фильтродержатель должны быть соединены встык, чтобы не было контакта воздуха с резиной. Отобранные пробы в герметичной упаковке могут храниться не более 7 сут.

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

11 Порядок выполнения измерений

11.1 В лаборатории сорбционную трубку извлекают из упаковки, тщательно вытирают фильтровальной бумагой наружную поверхность, помещают в стеклянные пробирки и заливают их 6 $см^3$ дистиллированной воды. Путем 8-10-кратного прокачивания дистиллированной воды через слой сорбента при помощи резиновой груши переводят пробу в раствор, выдувают его остатки и вынимают сорбционную трубку. При прокачивании дистиллированной воды желательно, чтобы столбик промывающей жидкости поднимался на 1-2 см над слоем сорбента. Из пробирки отбирают для анализа 5 $см^3$ раствора. К 5 $см^3$ раствора добавляют 1,6 $см^3$ раствора азотнокислого цирконила, тщательно перемешивают раствор и выдерживают 30 мин. Одновременно готовят три нулевые пробы. С этой целью сорбционные трубки, подготовленные для отбора, помещают в пробирки, приливают 6 $см^3$ дистиллированной воды и проводят все операции согласно ходу анализа. Через 30 мин во все пробы, в том числе нулевые, приливают по 1,6 $см^3$ 0,02 %-ного раствора ксиленолового оранжевого и снова тщательно перемешивают содержимое пробирок.

11.2 Сливают вместе нулевые пробы и через 5 мин измеряют оптическую плотность. Измерения проводят при длине волны 540 нм в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 20 мм. Массу фторид-ионов в пробах находят с помощью установленной градуировочной характеристики по разности среднего значения оптической плотности нулевого раствора и оптической плотности проб.

12 Обработка результатов измерений

12.1 Для получения сравнимых результатов объем взятой на анализ пробы воздуха приводят к нормальным условиям по формуле

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

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

P – атмосферное давление во время отбора, гПа или мм рт. ст.;

t – температура воздуха на входе в ротаметр, °С;

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

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

12.2 Массовую концентрацию фторида водорода в исследуемом объеме воздуха С, $мг/м^3$, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m \cdot V_p \cdot K^*}{V_0 \cdot V_a}, \quad мг/м^3 \quad (5)$$

где m – масса фторид ионов в анализируемом объеме пробы, найденная по градуировочной характеристике, мкг;

V_p – общий объём раствора пробы, $см^3$;

K* – коэффициент для пересчета массы фторид-иона на массу фторида водорода, равен 1,05;

V_0 – объем пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, $дм^3$;

V_a – объём анализируемой части раствора, $см^3$.

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

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

13 Оформление результатов измерений

13.1 Результаты анализа представляют в виде

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

где C_{HF} - измеренная массовая концентрация определяемого вещества в воздухе, мг/м³;

δ - границы 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

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

13.3 Если массовая концентрация фторида водорода ниже нижней границы диапазона измерений, то производят следующую запись в рабочем журнале: «Массовая концентрация фторида водорода менее 0,002 мг/м³».

14 Контроль точности результатов измерений

14.1 Требования к контролю качества

14.1.1 Для обеспечения достоверности результатов анализов регулярно проводят проверку градуировочного графика и оперативный контроль показателей качества, нормативы которого рассчитаны по ГОСТ Р ИСО 5725-2 и представлены в приложении Г.

Эти нормативы рассчитаны на основании показателей, полученных в лаборатории в условиях внутрилабораторного прецизионности, 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 0,125 до 10,0	5	6	14

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 промежуточной прецизионности по 6.2.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6. 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, качество дистиллированной воды и чистоту посуды.

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.

14.2.2 Контроль проводят по растворам, приготавливаемым аналогично растворам для градуировки № 3, № 5 и № 7 (см. таблицу 6). Каждый раствор готовят в трех 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 (3) с нормативом для фторида водорода, r_3, равным 17 % (см. приложение Г). Градуировочную характеристику признают стабильной при выполнении условия (3).

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

14.3 Оперативный контроль повторяемости результатов измерений концентрации фторида водорода в растворе

14.3.1 Оперативный контроль повторяемости результатов измерений проводят один раз в день, анализируя вместе с отобранными пробами две

одинаковые дозы раствора для установления градуировочной характеристики. Средством контроля служит раствор № 4 с содержанием 1,0 мкг фторид-ионов в 5 $см^3$ раствора. Используется свежеприготовленный раствор. При контроле в две пробирки отбирают по 5 $см^3$ этого раствора, анализируют по 10.2.

14.3.2 Далее измеряют оптическую плотность растворов по 11.1. Результат контроля признают удовлетворительным при выполнении условия (1) с нормативом контроля для фторид-ионов, $г^{\cdot}_2$ равный 14 % (см. приложение Г).

14.3.3 Результаты измерения оптической плотности контрольного раствора постоянно сравнивают 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

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

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

14.5.1 Данный вид контроля может быть реализован при наличии в лаборатории источника микропотока фторида водорода. При контроле

проводят отбор и анализ двух проб газовой смеси одинаковой концентрации. Контролируют повторяемость и точность результатов измерений.

14.5.2 Результаты контроля повторяемости признают удовлетворительными при выполнении следующих условий

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

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

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

r_{2HF} - норматив контроля повторяемости результатов измерений при анализе проб, отобранных из газовой фазы при P = 0,95 этот норматив равен 17 %.

14.5.3 Контроль точности результатов измерений массовой концентрации фторида водорода в газовых смесях может быть реализован при наличии в лаборатории генератора газовых смесей, включающего источник микропотока фторида водорода. При контроле проводят отбор и анализ двух проб газовой смеси одинаковой концентрации с выхода генератора. Контролируют точность результатов измерений.

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

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

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

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

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

К – норматив контроля точности результатов измерений массовой концентрации фторида водорода (для Р = 0,95), равный 23 %.

Примечание - К = δ.

Приложение А

(обязательное)

Установка титра раствора соляной кислоты (3,50 моль/дм^3) по тетраборату натрия

А.1 Точный титр приготовленной соляной кислоты устанавливают по тетраборату натрия. Для этого берут от 2 до 2,5 г тетрабората натрия, взвешенного с точностью до 1 мг, помещают в коническую колбу, растворяют при слабом нагревании в 25 см^3 дистиллированной воды, добавляют две капли раствора метилового оранжевого и теплый раствор титруют приготовленной соляной кислотой по 10.1.3 до перехода желтой окраски индикатора в розовую. Концентрацию соляной кислоты определяют по трем навескам и берут среднее значение. Расчет производят по формуле

$$C_{HCl} = 5{,}25 \cdot \frac{a}{V}, \qquad (А.1)$$

где C_{HC} – концентрация приготовленной соляной кислоты, моль/дм^3;

5,25 – коэффициент пересчета;

а – масса тетрабората натрия, г;

V – объем соляной кислоты, затраченный на титрование навески соли, см^3.

А.2 Если в результате проверки получается, что концентрация соляной кислоты больше или меньше (3,50 ± 0,05) моль/дм^3, то ее доводят до нужного значения путем добавления дистиллированной воды или концентрированной соляной кислоты, объем которых рассчитывают исходя из концентрации, полученной при титровании, и объема приготовленного раствора.

Примеры

А.1 Случай, когда концентрация приготовленной соляной кислоты больше требуемого значения, например 3,60 моль/дм^3. Остаток этого раствора после титрования составил 800 см^3. Рассчитаем, какой объем (*V'*) соляной кислоты нужной концентрации можно приготовить из него

$$V' = (3,60 \times 800) : 3,50 = 824 \text{ см}^3, \quad (1)$$

т.е. к 800 см^3 соляной кислоты концентрацией 3,60 моль/дм^3 необходимо добавить 824 – 800 = 24 см^3 дистиллированной воды.

А.2 Случай, когда концентрация приготовленной соляной кислоты меньше требуемого значения, например 3,40 моль/дм^3. Остаток этого раствора после титрования – 800 см^3. Для получения, например, 1000 см^3 соляной кислоты концентрацией 3,50 моль/дм^3 необходимо добавить к нему определенный объем концентрированной соляной кислоты (С = 12,50 моль/дм^3) и дистиллированной воды. Для расчета объемов добавляемых реактивов вычисляют количество молей соляной кислоты, которые необходимо добавить. В 1000 см^3 соляной кислоты (С = 3,50 моль/дм^3) должно содержаться 3,50 моль соляной кислоты. В 800 см^3 соляной кислоты (С = 3,40 моль/дм^3) будет содержаться

$$\frac{3,4 \cdot 800}{1000} = 2,72 \text{ моль}, \quad (1)$$

следовательно, необходимо добавить соляной кислоты 3,50 – 2,72 = 0,78 моль. Объем соляной кислоты (С = 12,50 моль/дм^3), в котором содержится 0,78 моль соляной кислоты, составляет

$$\frac{0,78 \cdot 1000}{12,5} = 62,4 \text{ см}^3, \quad (2)$$

Для получения 1000 см^3 соляной кислоты (С = 3,50 моль/дм^3) к 800 см^3 кислоты (С = 3,40 моль/дм^3) добавляют 62,4 см^3 кислоты (С = 12,50 моль/дм^3) и доводят до 1000 см^3 дистиллированной водой.

Приложение Б

(обязательное)

Методика приготовления аттестованных растворов фторид-ионов АР1-F^-, АР2-F^-

Б.1 Назначение и область применения

Методика приготовления аттестованных растворов фторид-ионов разработана в соответствии с РМГ 60 и регламентирует процедуру, предназначенную для установления градуировочных зависимостей и контроля точности результатов измерения массовой концентрации фторид-ионов 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-F^-	АР2-F^-
Аттестованное значение массовой концентрации фторид-ионов, мкг/см^3	100	10
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации фторид-иона (Р = 0,95), мкг/см^3	1,006	0,115

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

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

Б.3.2 При приготовлении аттестованных растворов применяют реактивы, указанные в таблице Б.2.

Таблица Б.2

Реактивы	Обозначение документа	Квалификация
Вода дистиллированная	-	-
Натрий фтористый	ГОСТ 4463-76	ч.д.а.

Б.4 Приготовление аттестованных растворов фторид-ионов

Б.4.1 Для приготовления аттестованного раствора АР1-F^- берут 0,2211 г фторида натрия, предварительно высушенного при температуре от 105 °С до 110 °С в течение 2 ч, взвешивают с точностью до четвертого знака после запятой, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде, доводят уровень раствора до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фторид-ионов 100 $мкг/см^3$.

Б.4.2 Для приготовления аттестованного раствора АР2-F^-, используя пипетку с одной меткой, отбирают 10 $см^3$ раствора АР1-F^-, переносят его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фторид-ионов 10 $мкг/см^3$.

Б.4.3 Аттестованное значение массовой концентрации фторид-ионов в растворе АР1-F^-, C_1, мкг/см^3, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{1000 \cdot m \cdot 19 \cdot 1000}{V \cdot 42}, \qquad (Б.1)$$

где m – масса навески фторида натрия, г;

19 – молярная масса фторид-иона, г/моль;

V – вместимость мерной колбы, см^3;

42 – молярная масса фторида натрия, г/моль.

Б.4.4 Аттестованное значение массовой концентрации фторид-ионов в растворе АР2-F^-, C_2, 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 фторид-ионов, приписанное аттестованному раствору АР2-F^-;

C_1 – значение массовой концентрации фторид-ионов, приписанное аттестованному раствору АР1-F^-;

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

V_2 – вместимость мерной колбы, см^3.

Б.4.5 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-F^-, 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 фторид-ионов, мкг/см^3;

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

μ - массовая доля активного вещества NaF в реактиве, приписанная реактиву квалификации ч.д.а., %;

Δm – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески фторида натрия, г;

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

V – вместимость мерной колбы, $см^3$.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-F^- равен

$$\Delta_1 = 100\sqrt{\left(\frac{1,0}{99,0}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,2211}\right)^2 + \left(\frac{0,6}{1000}\right)^2} = 1,006, \quad \text{мкг/см}^3.$$

Б.4.6 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-F^-, 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-F^- значение массовой концентрации фторид-ионов, мкг/$см^3$;

C_1 – приписанное раствору АР1-F^- значение массовой концентрации фторид-ионов, мкг/$см^3$;

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

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

V_1 – объем раствора АР1-F^-, 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 АР1-F^- равен

$$\Delta_2 = 10\sqrt{\left(\frac{1,006}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2} = 0,11, \text{ мкг/см}^3.$$

Б.5 Требования безопасности, охраны окружающей среды

Требования безопасности приведены в разделе 7.

Б.6 Требования к квалификации оператора

Требования к квалификации оператора приведены в разделе 8.

Б.7 Требование к упаковке и маркировке

Аттестованный раствор помещают в полиэтиленовый сосуд с пробкой. На полиэтиленовый сосуд наносят маркировку с указанием условного обозначения аттестованного раствора массовой концентрации фторид-ионов, погрешности и даты приготовления.

Б.8 Условия хранения

Аттестованные растворы АР1-F^-, АР2-F^- не подлежат хранению, готовят их непосредственно перед применением.

Приложение В

(обязательное)

Определение эквивалентного соотношения между рабочими растворами цирконила азотнокислого и ксиленолового оранжевого

Поскольку концентрации цирконила азотнокислого и ксиленолового оранжевого могут меняться в зависимости от партии реактивов и их возраста, необходимо для каждой новой партии реактивов устанавливать соотношение между концентрациями рабочих растворов, которое позволит оптимизировать условия анализа. Для этого готовят серию растворов с переменной концентрацией ксиленолового оранжевого. В пробирки помещают соответственно по 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 $см^3$ раствора ксиленолового оранжевого (10.1.6) и доводят дистиллированной водой до общего объема 6,6 $см^3$. К полученным растворам приливают по 1,6 $см^3$ раствора азотнокислого цирконила по 10.1.4 и через 5 мин определяют оптическую плотность растворов при длине волны 540 нм в кюветах с толщиной слоя 1 см по отношению к нулевому раствору (дистиллированная вода). Полученные данные используют для построения кривой насыщения, нанося по оси ординат величины D, а по оси абсцисс – объем раствора ксиленолового оранжевого, введенного в пробу (см. рисунок В.1). Находят на кривой точку, после которой не происходит существенного увеличения величины D. Объем раствора ксиленолового оранжевого (2 $см^3$, см. рисунок В.1), соответствующий данной точке на графике, будет являться оптимальным при проведении анализа (с учетом объема раствора цирконила азотнокислого, взятого для анализа).

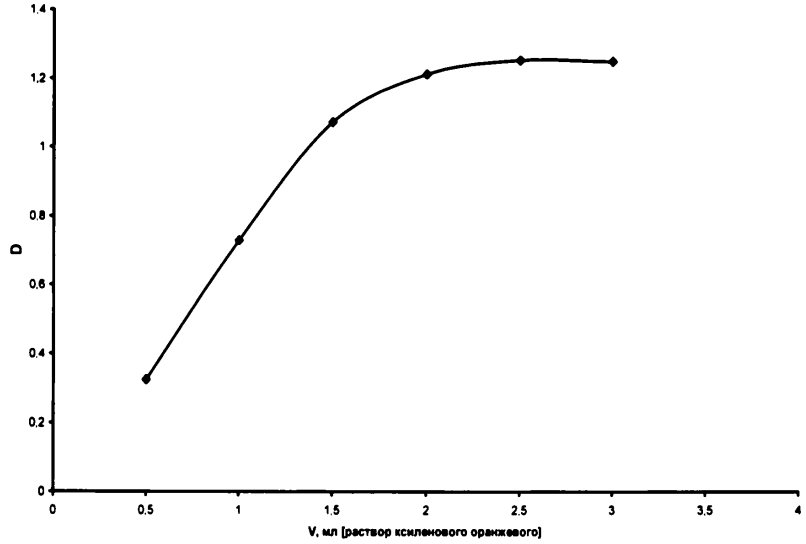


Рисунок В.1 - Зависимость величины D от объема раствора ксиленолового оранжевого

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, проанализированного на содержание фторид-иона: а) при градуировке (n = 5); б) при контроле стабильности градуировочной характеристики (n = 3).	10.2.4	Размах результатов n измерений е.о.п. раствора, проанализированного на содержание фторид-иона, отнесенный к среднему арифметическому по формуле (1)	(для P = 0.95) r^{*}_{5} = 19 % r^{*}_{3} = 17 %
Проверка приемлемости градуировочной характеристики	10.3.2	Вычисляют по формуле (3) $\frac{m^{*}_{i} - m_{i}}{m_{i}} 100 \le \delta_{ат}$	δ^{*} = 14 %
Контроль стабильности градуировочной характеристики	14.2	Вычисляют по формуле (3)	δ^{*} = 14 %
Оперативный контроль повторяемости результатов измерений оптической плотности растворов	14.3	Разность результатов двух измерений, отнесенная к среднему арифметическому значению концентрации фторида иона	(для P = 0.95) r^{*}_{2} = 14 %
Контроль точности результатов измерений массовой концентрации фторида водорода в газовой смеси	14.5.3	Модуль относительного отклонения среднего значения результатов двух измерений от приписанного значения массовой концентрации в газовой смеси по формуле (8)	(для P = 0.95) δ_{HF} = 23 %

Окончание таблицы Г.1

Наименование операции	Номер пункта настоящей методики	Способ расчета	Норматив
Оперативный контроль повторяемости результатов измерений концентрации фторида водорода в газовой смеси	14.5.3	Разность результатов измерения двух проб, последовательно отобранных из поверочной газовой смеси по формуле (7)	(для P = 0.95) $r_2^{\cdot}$ = 17 %
Контроль точности измерения объема пробы воздуха	10.5	Разность результатов измерения объема пробы воздуха счетчиком и ротаметром, отнесенная к показаниям газового счетчика	4800 $см^3$ 8 %

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.

Для построения контрольных карт используют полученные ранее результаты контроля повторяемости.

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

$$CL = d_2 \sigma_r, \qquad (Д.1)$$

где d_2 – коэффициент для средней линии. Для n = 2 он равен 1,128 по ГОСТ Р ИСО 5725-6;

σ_r –показатель повторяемости для стадии анализа отобранных проб, %. Для настоящей методики $\sigma_r = 5$ (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.

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

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

где r^* – величина предела повторяемости;

X_1 и X_2 – количество фторида водорода, 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 фторида водорода оперативный контроль прецизионности в условиях повторяемости был выполнен тридцать раз, при этом использовался один и тот же контрольный раствор с содержанием 1,0 мкг фторида водорода 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	$r^* = 100 \cdot \frac{\lvert X_1 - X_2 \rvert}{\overline{X}}$, %
1,017	0,983	0,034	1,000	3,40
1,000	0,867	0,133	0,933	14,25

1,083	0,967	0,117	1,025	11,41
1,133	1,000	0,133	1,067	12,50
1,033	1,017	0,016	1,025	1,56
1,100	0,983	0,117	1,042	11,20

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}	$r^* = 100 \cdot \frac{\lvert X_1 - X_2 \rvert}{\overline{X}}$, %
1,033	1,017	0,017	1,025	1,66
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	9,48
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
0,933	0,867	0,067	0,900	7,44
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	0,017	0,975	1,71
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	1,60
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	3,13
1,033	1,083	0,050	1,058	4,72
0,967	0,933	0,033	0,950	3,47
0,867	0,933	0,067	0,900	7,44
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 = 5,64 %, предел предупреждения 2,834·5 = 14,2 %, предел действия 3,686·5 = 18,43 %. Построенная карта Шухарта приведена на рисунке Д.1.

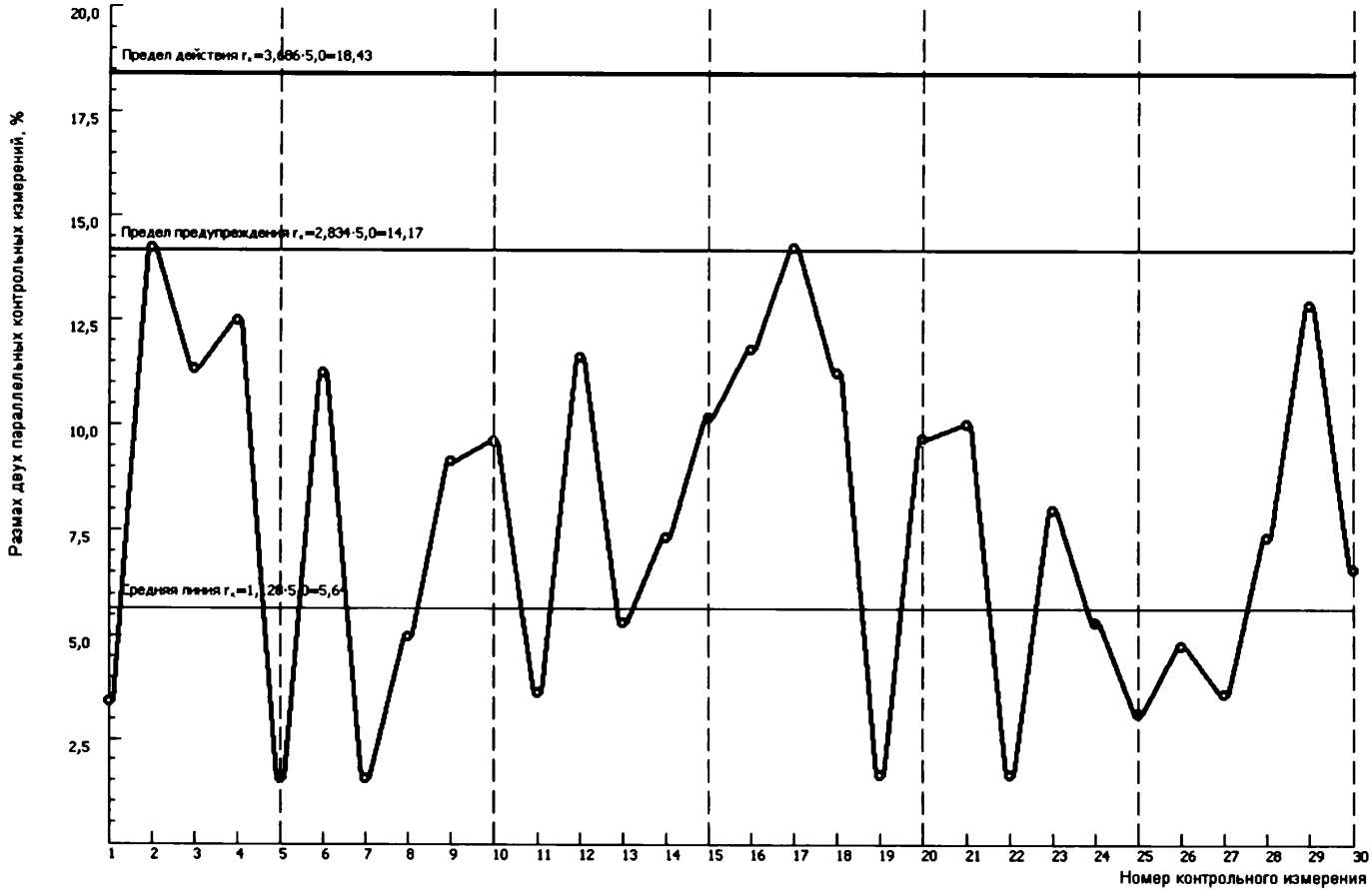


Рисунок Д.1 - Пример построения карты Шухарта для контроля прецизионности в условиях сходимости (повторяемости)

Библиография

[1] Методические указания № 2246-80 — Фотометрическое определение фтористого водорода в воздухе. -М., 1980

[2] МУК 4.1.1342-03 — Измерение массовой концентрации гидрофторида (фтористого водорода) в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом

[3] Методические указания по определению вредных веществ в сварочном аэрозоле (твердая фаза и газы). - М., 1990

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

Ключевые слова: анализ атмосферного воздуха, фторид водорода, мониторинг загрязнения атмосферы, фотометрический метод, ксиленоловый оранжевый

gost.e-ecolog.ru