МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.04.825–2015

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ХЛОРА В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА.

Методика измерений фотометрическим методом с N,N-диметил-n-фенилендиамином дигидрохлоридом

Санкт-Петербург
2016

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 (ответственный исполнитель)

3 СОГЛАСОВАН:

с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 28.12.2015;

с Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 29.12.2015

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 29.12.2015

ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ с 1 октября 2016 года приказом Росгидромета от 02.02.2016 № 46

5 АТТЕСТОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун». Свидетельство об аттестации методики измерений № 18.09.825/01.00305-2011/2015

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» от 22.01.2016 за номером РД 52.04.825-2015

7 ВВЕДЕН впервые

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 Подготовка сорбционных трубок к отбору проб 15

10.4 Подготовка электроаспиратора к отбору проб 16

10.5 Отбор проб 17

11 Порядок выполнения измерений 17

12 Обработка результатов измерений 18

13 Оформление результатов измерений 19

14 Контроль качества результатов измерений 20

14.1 Требования к контролю качества 20

14.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики 21

14.3 Оперативный контроль повторяемости результатов измерений оптической плотности хлора в растворе 22

14.4 Оперативный контроль точности измерений 23

14.5 Контроль повторяемости и точности измерений массовой концентрации хлора в газовых смесях 23

Приложение А (обязательное) Методика приготовления аттестованных растворов иодата калия 25

Приложение Б (обязательное) Нормативы для проведения внутреннего контроля 32

Приложение В (рекомендуемое) Контрольные карты Шухарта 34

Библиография 38

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ХЛОРА В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА. Методика измерений фотометрическим методом по реакции с N,N-диметил-n-фенилендиамином дигидрохлоридом

Дата введения 2016-10-01

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации хлора Cl_2 в атмосферном воздухе фотометрическим методом по реакции с N,N-диметил-n-фенилендиамином дигидрохлоридом при проведении разовых отборов.

Диапазон измерений массовой концентрации хлора от 0,018 до 3,5 мг/м^3 при объеме пробы воздуха 40 дм^3 и с учетом возможности разбавления пробы при анализе.

Настоящая методика предназначена для использования при проведении работ в области мониторинга и контроля загрязнения атмосферного воздуха.

2 Нормативные ссылки

В настоящей методике использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ Р 8.589-2009 Государственная система обеспечения единства измерений методики (методы) измерений

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

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

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

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

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

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

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

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

ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

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 76-2014 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

РМГ 61-2010 ГСИ Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

ГН 2.1.6.1338-03 Гигиенические нормативы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест

Примечание – Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 5.

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 **прецизионность**: Степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях.

3.1.4 **повторяемость**: Прецизионность в условиях повторяемости.

3.1.5 **условия повторяемости**: Условия, при которых независимые результаты измерений (или испытаний) получаются одним и тем же методом на идентичных объектах испытаний, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования, в пределах короткого промежутка времени.

3.2 В настоящем руководящем документе введены и применены следующие сокращения:

ПДК - предельно допустимые концентрации;

ДФД - N,N-диметил-n-фенилендиамин дигидрохлорид;

ТБ - техника безопасности;

х.ч. - химически чистый;

ч.д.а. - чистый для анализа;

ТЗА - таблица с данными о загрязнении атмосферы.

4 Требования к показателям точности измерений

4.1 Нормативные требования к методам определения загрязняющих веществ в атмосферном воздухе установлены в ГОСТ 17.2.4.02. Погрешность метода в соответствии с ГОСТ17.2.4.02 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.

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

Настоящая методика измерений используется для получения информации по программе наблюдений о разовых и среднесуточных концентрациях хлора.

4.3 В соответствии с ГН 2.1.6.1338 максимальная разовая предельно допустимая концентрация хлора составляет 0,1 мг/м^3, среднесуточная концентрация составляет 0,03 мг/м^3.

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

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

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного анализа полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r, %	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r, %	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного анализа полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, %	Предел воспроизводимости для двух результатов параллельных определений R, %	Показатель точности (границы, в которых погрешность результатов измерений, полученных по методике, находится с принятой вероятностью P= 0,95) ± δ, %
Хлор	От 0,018 до 3,5 включит.	7	19	10	28	20

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

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

Т а б л и ц а 2 – Средства измерений

Наименование средств измерения	Обозначение документа	Метрологические характеристики
Фотоэлектроколориметр	ТУ 3-3.2164-89	Предел погрешности по коэффициенту пропускания ± 1 % при длине волны 510 нм

Окончание таблицы 2

Наименование средств измерения	Обозначение документа	Метрологические характеристики
Весы высокого (II) класса точности	ГОСТ Р 53228-2008	Наибольший предел взвешивания 220 г дискретностью 0,1 мг
Весы среднего (III) класса точности	ГОСТ Р 53228-2008	Наибольший предел взвешивания 510 г дискретностью 0,01 г
Секундомер механический	ТУ 25-1894.003-90	СО $С_{пр}$-26-010
Барометр анероид М-67	ТУ 2504-1797-75	От 610 до 790 мм рт. ст.
Термометр лабораторный шкальный тип ТЛ-2	ТУ 25-2021.003-88	Цена деления 1 ^{0}С, пределы от 0 ^{0}С до 55 ^{0}С
Электроаспиратор модель УОПВ 4- 40 или модель ОП-412ТЦ	ТУ 4213-004.733327-21-2005 производитель ЗАО «Оптэк»	Предел основной относительной погрешности объема отобранной пробы ± 5 %
Счетчик газа диафрагменныйтип BKG (1,6)	Государственный реестр № 14080-01	Пределы допускаемой погрешности ± 3 %
Электронный таймер	-	Должен обеспечивать автоматическое включение и отключение аспиратора через заданные промежутки времени, дискретность включений – не менее двенадцати раз 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 50 см^3 – 8 шт.; вместимость 100 см^3 – 4 шт.
Пипетки исполнения 4, класс точности 2	ГОСТ 291699-91	Вместимость 5 см^3 – 2 шт.; вместимость 10 см^3 – 1 шт.
Пипетки исполнения 2, класс точности 2	ГОСТ 29227-91	Вместимость 1 см^3 – 4 шт.; вместимость 10 см^3 – 2 шт.
Бюретки исполнения 3, класс точности 2	ГОСТ 29251-91	Вместимость 25 см^3 с ценой деления 0,1 см^3 – 2 шт.
Государственный стандартный образец (ГСО) состава водного раствора иодата калия	Государственный реестр №7104-94-7106-94	Пределы допускаемой погрешности (при Р = 0,95) ± 2 %

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

Таблица 3 – Вспомогательные устройства

Наименование вспомогательного устройства	Обозначение документа	Характеристика вспомогательного устройства
Трубка сорбционная СТ 412	ТУ 25-1110.039-82	-
Трубка ПВХ медицинская, диаметр 6 мм	-	-
Пробирки П4-15-1423 ХС	ГОСТ 25336-82	-
Заглушки	-	Отрезки полихлорвиниловой или резиновой трубки длиной 30 мм, внутренним диаметром 12 мм, закрытые с одной стороны стеклянной пробкой

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

Таблица 4 - Реактивы

Наименование реактива	Обозначение документа	Квалификация
Сульфаминовая кислота	ТУ 6-09-2437-79	х.ч.
Калий иодид	ГОСТ 4232-74	х.ч.
Уксусная кислота	ГОСТ 61-75	х.ч.
Этиленгликоль	ГОСТ 10164-75	ч.д.а.
Натрий трёхводный уксуснокислый	ГОСТ 199-78	ч.д.а.
Калий иодноватокислый	ГОСТ 4202-75	х.ч.
N,N-диметил-n-фенилен-диамин дигидрохлорид (ДФД)	ТУ 6-09-1903-77	ч.д.а.
Натрия гидроксид	ГОСТ 4328-77	х.ч.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательного оборудования и реактивов, в том числе импортных, с характеристиками, не уступающими указанным в 5.1 - 5.4.

6 Метод измерений

Метод измерений основан на улавливании хлора пленочным хемосорбентом на основе сульфаминовой кислоты. При этом образуется нелетучий хлорамин.

Хлорамин определяется в процессе анализа по количеству свободного иода, выделившегося после взаимодействия с иодидом калия в кислой среде по реакции

$$OHSO_2NHCl+2J^- + H^+=OHSO_2NH_2+J_2+HCl$$

Выделившийся иод определяется фотометрически по реакции с N,N-диметил-n-фенилендиамином по [1], [2].

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды

7.1 При выполнении измерений массовой концентрации хлора в пробе атмосферного воздуха необходимо соблюдать следующие правила по технике безопасности (ТБ) на сети наблюдений Росгидромета [3], а также следующие требования:

- ТБ при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007;
- электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019.

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

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

8 Требования к квалификации операторов

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

8.2 Оператор, занимающийся отбором проб, должен уметь правильно подсоединить поглотительное устройство (сорбционную трубку или систему сорбционных трубок в соответствии с требованиями настоящей методики) к электроаспиратору, установить показания ротаметра на величине расхода воздуха и проверить правильность показаний ротаметра с помощью газового счетчика по 10.4.

8.3 Если результаты, полученные оператором, будут соответствовать указанным в 10.4 нормативам, оператор может быть допущен к проведению отбора проб.

8.4 Оператор, проводящий анализ отобранных проб, должен установить градуировочную характеристику и выполнить измерения трех проб контрольного раствора с заданными массовыми концентрациями хлора.

8.5 Если результаты, полученные оператором, будут соответствовать нормативам, изложенным в подразделе 14.1, оператор может быть допущен к проведению анализа.

9 Требования к условиям выполнения измерений

9.1 При выполнении измерений в лаборатории соблюдаются следующие условия:

- температура воздуха, ^{0}С ……..……...от 15 до 30;
- атмосферное давление, гПа (мм рт. ст.)……от 840 до 1067;
(от 630 до 800);

- относительная влажность воздуха при 25 ^{0}С, %.....от 45 до 80.

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

- температура воздуха, ^{0}С .....от 5 до 40;
- атмосферное давление гПа, (мм рт. ст.).....от 840 до 1067; (от 630 до 800);
- относительная влажность воздуха, %, не более.....90.

Примечание -Отбор проб в полевых условиях возможен при температуре воздуха от минус 10 ^{0}С до 40 ^{0}С.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов

10.1.1 Раствор сульфаминовой кислоты

Для приготовления 12 %-го раствора сульфаминовой кислоты растворяют 12 г сульфаминовой кислоты в 70-80 см^3 дистиллированной воды, объем доводят до 100 см^3. Раствор хранят не более месяца.

10.1.2 Раствор для обработки сорбционных трубок

Для его приготовления к 60 см^3 12 %-го раствора сульфаминовой кислоты добавляют 2,1 г гидроксида натрия, приливают 9,0 см^3 этиленгликоля и перемешивают. Раствор хранят не более трех суток.

10.1.3 Иодид калия, 8 %-й раствор

В мерной колбе вместимостью 250 см^3 растворяют 20 г иодида калия в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки. Раствор хранят в склянке из темного стекла не более месяца.

10.1.4 Ацетатный буферный раствор, pH 4,7

В мерной колбе вместимостью 250 $см^3$ растворяют 37,1 г ацетата натрия в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Добавляют 92 $см^3$ ледяной уксусной кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор хранят не более месяца.

10.1.5 Основной стандартный раствор, соответствующий массовой концентрации хлора 1000 мкг/$см^3$, может быть приготовлен из ГСО иодата калия или навески иодата калия, х.ч.

В случае применения ГСО иодата калия его количество, необходимое для приготовления основного стандарта, рассчитывают, исходя из фактического содержания иодата калия, указанного в паспорте ГСО. Коэффициент пересчета концентрации иодата калия на концентрацию хлора равен 0,994.

Если же основной стандартный раствор готовят из навески иодата калия, то методика приготовления аттестованного раствора АР1-Cl_2 дана в приложении А.

10.1.6 Рабочие растворы А и Б, соответствующие содержанию 100 мкг и 10 мкг хлора в 1 $см^3$, готовят последовательным разведением основного стандартного раствора дистиллированной водой в мерных колбах вместимостью 100 $см^3$. Растворы готовят перед применением.

10.1.7 Раствор N,N-диметил-n-фенилендиамина дигидрохлорида (ДФД), 0,1%-й

100 мг ДФД растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят в склянке из темного стекла. При хранении в холодильнике раствор устойчив в течение недели.

10.2 Установление градуировочной характеристики

10.2.1 Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности раствора от массы иода в 5 см^3 раствора, эквивалентной массе хлора, устанавливают с помощью растворов для градуировки, приготовленных в пяти сериях. Каждую серию, состоящую из семи растворов, готовят в мерных колбах вместимостью 50 см^3. Для этого в каждую колбу приливают по 25-30 см^3 дистиллированной воды, рабочий раствор иодата калия согласно таблице 5 и по 4 см^3 раствора для обработки сорбционных трубок. Затем доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и оставляют в темном месте до начала анализа. Растворы готовят перед применением. Одновременно готовят нулевой раствор. Для чего в мерную колбу вместимостью 50 см^3 приливают 4 см^3 раствора для обработки сорбционных трубок, объем доводят до метки дистиллированной водой.

Таблица 5 – Градуировочные растворы

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем рабочего раствора А, соответствующего массовой концентрации хлора 10 мкг/см^3, см^3	0,5	1,0	2,0	4,0	8,0	-	-
Объем рабочего раствора Б, соответствующего массовой концентрации хлора 100 мкг/см^3, см^3	-	-	-	-	-	1,0	2,0
Соответствует массе хлора в 5 см^3, мкг	0,5	1,0	2,0	4,0	8,0	10,0	20,0
Примечание – Знак «-» означает, что указанный рабочий раствор не добавляют.							

10.2.2 Для установления градуировочной характеристики отбирают в пробирки по 5 см^3 каждого раствора для градуировки. В каждую пробирку приливают по 0,3 см^3 ацетатного буферного раствора и по 0,2 см^3 8 %-го раствора иодида калия. Содержимое пробирок перемешивают и оставляют на 3 мин. Затем в каждую пробирку приливают по 1 см^3

раствора ДФД, перемешивают и оставляют на 10 мин до полного развития окраски.

10.2.3 Измерения проводят пяти серий каждого раствора в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 10 мм относительно воды при длине волны 510 нм, соответствующей максимуму светопоглощения данного окрашенного соединения. Время от добавления ДФД до измерения оптической плотности для всех проб должно быть одинаково и не должно превышать 10 мин.

10.2.4 Аналогично проводят измерение оптической плотности пяти параллельно приготовленных в условиях повторяемости проб нулевого раствора D_0. Среднее значение величины оптической плотности нулевого раствора не должно быть более 0,05. В качестве результатов наблюдений при построении градуировочной характеристики используют величины, определяемые как разность величин оптической плотности раствора для градуировки и нулевого. Пример записи результатов приводится в таблице 6.

Т а б л и ц а 6 - Результаты измерений оптической плотности растворов для градуировки

Номер раствора для градуировки (i)	Соответствует массе хлора в 5 см³ пробы, мкг	Оптическая плотность растворов для градуировки					
		Единичное измерение в условиях повторяемости (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	0,5	$D_{1,1}$	...	...	...	$D_{1,5}$	$\overline{D}_1$
2	1,0	$D_{2,1}$	...	...	...	$D_{2,5}$	...
3	2,0	$D_{3,1}$	...	...	...	$D_{3,5}$	...
4	4,0	$D_{4,1}$	...	...	...	$D_{4,5}$	...
5	6,0	$D_{5,1}$	...	...	...	$D_{5,5}$	...
6	8,0	$D_{6,1}$	...	...	...	$D_{6,5}$	...
7	10,0	$D_{7,1}$	...	...	...	$D_{7,5}$	...
8	15,0	$D_{8,1}$	...	...	...	$D_{8,5}$	...
9	20,0	$D_{9,1}$	...	...	...	$D_{9,5}$	$\overline{D}_9$

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

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

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

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

r_n' – предел повторяемости (соответствует вероятности P = 0,95), %.

Для числа измерений n = 5 норматив r_5' = 19 % в соответствии с приложением Б.

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

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

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

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

При этом задают следующий масштаб:

- 3 см по оси абсцисс X соответствует массе m, равной 1,0 мкг хлора в 5 см^3 раствора;

- 2 см по оси ординат Y соответствует величине оптической плотности, равной 0,05.

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

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

Для этого используют значения аналитических сигналов всех растворов, применявшихся для её построения (см. таблицу 6) с максимальным отклонением (по модулю) от среднего значения.

Установленную градуировочную характеристику признают приемлемой при выполнении условия

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

где m_i'– значение эквивалентной массы хлора в 5 см^3 i–го раствора для градуировки, найденное по градуировочной характеристике для соответствующего аналитического сигнала Y_i, мкг;

m_i – значение эквивалентной массы хлора в 5 см^3 i–го раствора, приписанное этому раствору, мкг (см. таблицу 5);

K′ – норматив приемлемости градуировочной характеристики хлора (K′ = δ'), равный 13 % в соответствии с приложением Б.

10.3 Подготовка сорбционных трубок к отбору проб

10.3.1 Новые сорбционные трубки заливают дистиллированной водой и кипятят, меняя дистиллированную воду два-три раза. Затем сорбционные трубки промывают два-три раза дистиллированной водой и сушат при температуре от 100 ^{0}С до 200 ^{0}С. После каждого анализа сорбционные трубки тщательно промывают дистиллированной водой.

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

10.3.2 В чистую сухую сорбционную трубку заливают со стороны сорбента 0,4 см^3 раствора, приготавливаемого по 10.1.2.

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

Избыток раствора выдувают.

10.3.3 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 3 сут.

10.4 Подготовка электроаспиратора к отбору проб

10.4.1 Если для отбора проб используют не электроаспиратор УОПВ 4-40 со встроенным газовым счетчиком, а электроаспиратор другой модели, например ОП-412 ТЦ, подготовка его к отбору заключается в проверке показаний ротаметра по газовому счетчику. При помощи газового счетчика определяют действительное значение величины расхода воздуха при установлении по ротаметру расхода 2,0 дм^3/мин. Для этого к входу ротаметра с расходом от 0,2 до 2 дм^3/мин присоединяют обычно используемую при отборе проб сорбционную трубку. К входу этой системы присоединяют газовый счетчик, включают электроаспиратор, устанавливают по ротаметру расход 2,0 дм^3/ мин и пропускают воздух в течение 20 мин.

10.4.2 Фиксируют начальные и конечные показания газового счетчика и рассчитывают действительный расход воздуха. Полученное значение расхода используют при расчетах объема отобранной пробы.

Далее периодически контролируют газовым счетчиком действительную величину расхода воздуха при установленном по ротаметру расходе 2,0 дм^3/мин. Разница между объемом, измеренным газовым счетчиком и при помощи ротаметра, не должна превышать 2800 см^3 (7 %).

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

Рекомендуемая частота проверки при постоянной работе – один раз в месяц.

10.5 Отбор проб

10.5.1 Для определения разовой массовой концентрации хлора исследуемый атмосферный воздух аспирируют с расходом 2,0 дм^3/ мин в течение 20 мин через систему, состоящую из последовательно соединенных: электроаспиратора с ротаметром с расходом от 0,2 до 2 дм^3/мин или электроаспиратора с ротаметрами на большие расходы в сочетании с газовым счетчиком и сорбционной трубкой, подготовленной к отбору проб. Сорбционная трубка должна быть укреплена вертикально, слоем сорбента вниз. Воздух должен идти снизу вверх. После отбора пробы трубку закрывают заглушками и помешают в холодильник. Пробы анализируют в день отбора или на следующий день.

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

10.5.3 Отбор проб можно проводить при температуре атмосферного воздуха, проходящего через сорбционную трубку, от минус 10 ^{0}С до 40 ^{0}С. По истечении срока отбора пробы электроаспиратор выключают, разбирают схему, герметизируют сорбционные трубки заглушками и помещают их в полиэтиленовые мешки. В сопроводительном листе указывают номер пункта отбора проб, дату, время и продолжительность отбора, объем отобранной пробы атмосферного воздуха.

11 Порядок выполнения измерений

11.1 Сорбционную трубку помещают в пробирку и заливают 7 см^3 дистиллированной воды. Путем нескольких прокачиваний воды через

сорбент при помощи резиновой груши переводят в раствор, выдувают из сорбционной трубки остатки раствора и вынимают её из пробирки.

11.2 Для анализа 5 см^3 элюата переносят в другую пробирку и приливают к нему 0,3 см^3 ацетатного буферного раствора, 0,2 см^3 8 %-го раствора иодида калия и перемешивают. Через 3 мин к содержимому пробирки приливают 1 см^3 ДФД, перемешивают. Через 10 мин проводят измерение оптической плотности анализируемого раствора в соответствии с 10.2.3, одновременно измеряют оптическую плотность нулевого раствора, полученного после проведения аналогичных операций с неэкспонированной сорбционной трубкой из той же партии. Массу хлора в 5 см^3 элюата находят с помощью градуировочной характеристики по разности оптических плотностей анализируемого и нулевого растворов. Если оптическая плотность анализируемого раствора больше 0,8, то измерения повторяют, отобрав из оставшейся части элюата 1 см^3 и добавив 4 см^3 дистиллированной воды. В этом случае расчет проводят с учетом разбавления элюата.

12 Обработка результатов измерений

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

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

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 (мм рт. ст.);

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

$P_н$ – атмосферное давление при нормальных условиях 760 мм рт. ст. (1013 гПа).

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

12.2 Массовую концентрацию хлора в исследуемом объеме атмосферного воздуха С, мг/м^3, рассчитывают по формуле

$$C=\frac{m\cdot V_p}{V_a\cdot V_o}, \qquad (5)$$

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

V_p – общий объём пробы, см^3;

V_a – объём анализируемого раствора, см^3;

V_0 – объем воздуха, взятого на анализ, дм^3.

Примечание – Получаемая по формуле концентрация, выраженная в единицах величины мкг/дм^3, численно равна концентрации, выраженной в единицах величины мг/м^3.

12.3 Среднесуточную концентрацию рассчитывают как среднеарифметическое значение концентраций разовых проб, полученных через равные промежутки времени в течение суток (не менее четырёх раз).

13 Оформление результатов измерений

13.1 Результат измерений представляют в виде

$$C_{Cl_2} \pm 0{,}01\cdot\delta\cdot C_{Cl_2}, \text{при} \quad P = 0{,}95, \qquad (6)$$

где C_{Cl_2} – измеренная массовая концентрация хлора в атмосферном воздухе, мг/м^3;

δ – границы относительной погрешности (см. в таблицу 1).

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

Пример -

$$C_{Cl_2} = 0{,}05 \pm 0{,}01 \cdot \text{ мг/м}^3$$

13.3 Если массовая концентрация хлора ниже нижней границы диапазона измерений, то производят следующую запись в протоколе измерений: «Массовая концентрация хлора менее 0,018 мг/м^3».

14 Контроль качества результатов измерений

14.1 Требования к контролю качества

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

Эти нормативы рассчитаны на основании показателей, полученных в лаборатории в условиях внутрилабораторной прецизионности, и представлены в таблице 8.

Т а б л и ц а 8 – Характеристики погрешности и её составляющих на стадии анализа жидких проб хлора

Диапазон измерений, мкг/ 5 см^3	Показатель повторяемости σ_r', %	Показатель воспроизводимости σ_R', %	Показатель точности δ', %
От 0,5 до 20 мкг	5	7	13

П р и м е ч а н и е – Предел повторяемости r_n' вычисляется по формуле

$$r_n' = Q(P,n)\,\sigma_r' \qquad (7)$$

где P = 0,95;

n - число параллельных определений, предусмотренных методикой анализа;

σ_r' - показатель повторяемости, который равен 5 в соответствии с таблицей 8

Q(P,n) = 2,77 при n = 2

Q(P,n) = 3,11 при n = 3

Q(P,n) = 3,63 при n = 4

Q(P,n) = 3,86 при n = 5

Полученные данные представлены в Приложении Б, таблице Б.1.

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

14.1.2 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 в соответствии с приложением В.

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

При неудовлетворительных результатах контроля, например, превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе

проводят смену реактивов, проверяют работу оператора, качество дистиллированной воды и чистоту посуды.

14.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

14.2.2 Контроль проводят по трём растворам, приготавливаемым аналогично рабочим растворам № 2, № 4 и № 6 в соответствии с таблицей 5. Каждый раствор готовят в трех сериях; одновременно готовят нулевой раствор. Измерения оптической плотности растворов проводят по 10.2. Проверку приемлемости трёх результатов измерений оптической плотности растворов проводят по условию (1) с нормативом для хлора $г_3'$, равным 17 % в соответствии с приложением Б.

Градуировочную характеристику признают стабильной при выполнении условия (3).

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

14.3 Оперативный контроль повторяемости результатов измерений оптической плотности хлора в растворе

14.3.1 При проведении оперативного контроля повторяемости ежедневно вместе с анализом отобранных проб проводится анализ двух параллельных проб, соответствующих середине шкалы. Средством контроля служит раствор, соответствующий содержанию 100 мкг/см^3 хлора, приготовленный по 10.1.6. Переносят 2 см^3 этого раствора в

мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

Отбирают по 2,0 см^3 этого раствора, добавляют по 0,4 см^3 раствора для пропитки сорбционных трубок, 2,6 см^3 дистиллированной воды, согласно 10.2.2 добавляют реактивы и через 10 мин измеряют оптическую плотность растворов. Результат контроля признают удовлетворительным при выполнении условия (1) с нормативом контроля для хлора r_2', равным 14 % в соответствии с приложение Б.

14.3.2 Результаты измерения оптической плотности контрольного раствора должны постоянно сравниваться с данными за прошлые дни. Резкие (более 20 %) изменения средних значений оптической плотности свидетельствуют о нежелательных отклонениях в нормальном ходе анализа.

14.4 Оперативный контроль точности измерений

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

14.5 Контроль повторяемости и точности измерений массовой концентрации хлора в газовых смесях

14.5.1 Данный вид контроля может быть реализован при наличии в лаборатории генератора газовых смесей, включающего источник микропотока хлора. При контроле проводят отбор и анализ двух проб

газовой смеси одинаковой концентрации с выхода генератора. Контролируют повторяемость и точность результатов измерений.

14.5.2 Результаты контроля повторяемости признают удовлетворительными при выполнении следующих условий

$$\frac{2\cdot(X_{max}-X_{min})}{X_{max}+X_{min}}\cdot 100 \leq r_2, \qquad (8)$$

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

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

r_2 – нормативы контроля повторяемости результатов измерений при анализе проб, отобранных из газовой фазы, при P = 0,95 эти нормативы составят 19 % в соответствии с приложением Б.

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

$$\frac{|X-1{,}07C|}{C}100 \leq K \quad (K=\delta), \qquad (9)$$

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

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

1,07 – коэффициент для приведения значения массовой концентрации хлора в газовой смеси на выходе генератора к 0 ^{0}C;

K – норматив контроля точности результатов измерений массовой концентрации хлора (для P = 0,95), равный 20 %.

Не реже одного раза в месяц производится проверка расхода воздуха при отборе проб хлора с помощью электроаспиратора. Для

проверки используют ротаметр, имеющий метку расхода воздуха при отборе проб хлора, установленную с помощью газового счетчика. При необходимости корректируется метка ротаметра электроаспиратора.

Приложение А

(обязательное)

Методика приготовления аттестованных растворов иодата калия

А.1 Назначение и область применения

Методика приготовления аттестованного раствора иодата калия, представляющего собой имитатор массовой концентрации хлора, разработана в соответствии с РМГ 60 и регламентирует процедуру установления градуировочных зависимостей и контроля точности результатов измерения массовой концентрации хлора фотометрическим методом.

А.2 Метрологические характеристики

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

Таблица А.1

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора		
	АР1-Cl_2	АР2 – Cl_2	АР3 – Cl_2
Аттестованное значение растворов иодата калия, имитирующее массовую концентрацию хлора, мкг/см^3	1000	100	10
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации хлора, мкг/см^3	2,19	0,498	0,067

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

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

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

Т а б л и ц а А.2 -Реактивы

Наименование реактива	Обозначение документа	Квалификация
Вода дистиллированная	-	-
Калий иодноватокислый (иодат калия)	ГОСТ 4202-75	х.ч. Содержание основного вещества ≥ 99,8 %

А.4 Приготовление аттестованных растворов иодата калия, представляющих собой имитатор массовых концентраций хлора

А.4.1 Приготовление аттестованного раствора АР1-Cl_2

А.4.1.1 Взвешивают 0,503 г иодата калия с точностью до четвертого знака после запятой, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, растворяют в дистиллированной воде, доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. Полученному раствору приписывают значение массовой концентрации хлора 1000 мкг/см^3.

А.4.2 Приготовление аттестованного раствора АР2-Cl_2

А.4.2.1 Пипеткой с одной меткой отбирают 10 см^3 раствора АР1-Cl_2, переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки

дистиллированной водой. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хлора 100 мкг/см^3.

А.4.3 Приготовление аттестованного раствора АР3-Cl_2

А.4.3.1 Пипеткой с одной меткой отбирают 10 см^3 раствора АР2-Cl_2, переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки дистиллированной водой. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хлора 10 мкг/см^3.

А.4.4 Расчёт метрологических характеристик аттестованных растворов

А.4.4.1 Аттестованное значение раствора иодата калия, представляющего имитатор массовой концентрации хлора в растворе АР1-Cl_2, мкг/см^3, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{1000 \cdot m \cdot 214 \cdot 0{,}994 \cdot 1000}{V \cdot 214} = 999{,}96\,, \qquad (A.1)$$

где m – масса навески иодата калия, г;

214 – молярная масса иодата калия, г/моль;

0,994 – коэффициент пересчета молярной массы иодата калия в эквивалентную ей массу хлора, г/моль;

V – вместимость мерной колбы, см^3.

А.4.4.2 Аттестованное значение массовой концентрации хлора в растворах АР2-Cl_2, мкг/см^3, рассчитывают по формуле

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

где C_2 – значение массовой концентрации хлора, приписанное раствору АР2-Cl_2, мкг/см^3;

C_1 – значение массовой концентрации хлора, приписанное раствору АР1-Cl_2, мкг/см^3;

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

V_2 – вместимость мерной колбы, см^3.

А.4.4.3 Аттестованное значение массовой концентрации хлора в растворах АР3-Cl_2, мкг/см^3, рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_3}, \qquad (A.3)$$

где C_3 – значение массовой концентрации хлора, приписанное раствору АР3-Cl_2, мкг/см^3;

C_2 – значение массовой концентрации хлора, приписанное раствору АР2-Cl_2, мкг/см^3;

V_2 – номинальный объём раствора с концентрацией C_2, отбираемого пипеткой, см^3;

V_3 – вместимость мерной колбы, см^3.

А.4.4.4 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-Cl_2 выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \sqrt{\left(\frac{\Delta\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v}{V}\right)^2}, \qquad (A.4)$$

где C_1 – приписанное раствору значение массовой концентрации хлора, мкг/см^3;

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

μ – массовая доля основного вещества (KJO_3) в реактиве, приписанная реактиву квалификация хч, %;

Δm – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески иодата калия, г;

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

V – вместимость мерной колбы, см^3.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-Cl_2 равен

$$\Delta_1 = 1000\sqrt{\left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,503}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{500}\right)^2} = 2,19 \text{ мкг/см}^3$$

А.4.4.5 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-Cl_2 выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2\sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_1}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_2}{V_2}\right)^2}, \qquad (A.5)$$

где C_2 – приписанное раствору АР2-Cl_2 значение массовой концентрации хлора, мкг/см^3;

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

C_1 – приписанное раствору АР1-Cl_2 значение массовой концентрации хлора, мкг/см^3;

Δv_1 – предельное значение возможного отклонения объёма раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см^3;

V_1 – объем раствора АР1-Cl_2, отбираемый пипеткой, см^3;

Δv_2 – предельное значение возможного отклонения объема мерной колбы от номинального значения, см^3;

V_2 – вместимость мерной колбы, см^3.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-Cl_2 равен

$$\Delta_2 = 100\sqrt{\left(\frac{2,19}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2} = 0,498 \quad \text{мкг/см}^3$$

А.4.4.6 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР3-Cl_2 выполняют по формуле

$$\Delta_3 = C_3\sqrt{\left(\frac{\Delta_2}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_2}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_3}{V_3}\right)^2}, \quad (A.6)$$

где C_3 – приписанное раствору АР3-Cl_2 значение массовой концентрации хлора, мкг/см^3;

Δ_2 – предел возможного значения погрешности приготовления раствора с массовой концентрацией хлора C_2, мкг/см^3;

C_2 – приписанное раствору АР2-Cl_2 значение массовой концентрации хлора, мкг/см^3;

Δv_2 – предельное значение возможного отклонения объема мерной колбы от номинального значения, см^3;

V_2 – объем раствора АР2-Cl_2, отбираемый пипеткой, см^3;

Δv_3 – предельное значение возможного отклонения объёма раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см^3;

V_3 – вместимость мерной колбы, см^3.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР3-Cl_2 равен

$$\Delta_3 = 10\sqrt{\left(\frac{0,498}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2} = 0,0669 \quad \text{мкг/см}^3$$

А.5 Требования безопасности охраны окружающей среды

Требования безопасности приведены в разделе 7.

А.6 Требования к квалификации операторов

Требования к квалификации операторов приведены в разделе 8.

А.7 Требование к упаковке и маркировке

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

А.8 Условия хранения

Аттестованный раствор АР1-Cl_2 хранят в герметично закрытой склянке в холодильнике не более 1 мес.

Аттестованный раствор АР2-Cl_2 хранят в герметично закрытой склянке в холодильнике не более 1 мес.

Аттестованный раствор АР3-Cl_2 хранят в герметично закрытой склянке в холодильнике не более 1 сут.

Приложение Б

(обязательное)

Нормативы для проведения внутреннего контроля

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

Таблица Б.1

Наименование операции	Номер пункта настоящей методики	Способ расчета	Норматив
Проверка приемлемости результатов измерений оптической плотности раствора, проанализированного на содержание хлора: а) при градуировке (n = 5); б) при контроле стабильности градуировочной характеристики (n = 3).	10.3	Размах результатов n измерений е.о.п. раствора, проанализированного на содержание хлора, отнесенный к среднему арифметическому по формуле (1) $\frac{D_{i\,max} - D_{i\,min}}{\overline{D_i}} 100 \le r_5'$	(для P = 0,95) r_3' = 17% r_5' = 19 %
Проверка приемлемости градуировочной характеристики	10.2.7	Вычисляют по формуле (3) $\frac{m_i' - m_i}{m_i} 100 \le \delta'$	δ' = 13 %
Контроль стабильности градуировочной характеристики	14.2	Вычисляют по формуле (3) $\frac{m_i' - m_i}{m_i} 100 \le \delta'$	δ' = 13 %
Оперативный контроль повторяемости результатов измерений оптической плотности растворов	14.3	Разность результатов двух измерений, отнесенная к их среднему арифметическому	(для P = 0,95) r_2' = 14 %
Контроль точности результатов измерений массовой концентрации хлора в газовой смеси	14.5.3	Модуль относительного отклонения результатов двух измерений от приписанного значения массовой концентрации хлора в газовой смеси по формуле (9)	для P = 0,95) δ = 20 %
Оперативный контроль повторяемости результатов измерения концентрации хлора в газовой смеси	14.5.2	Разность результатов измерения двух проб, последовательно отобранных из поверочной газовой смеси по формуле (8)	(для P = 0,95) r_2 = 19 %

Окончание таблицы Б.1

Наименование операции	Номер пункта настоящей методики	Способ расчета	Норматив
Контроль точности измерения объема пробы воздуха	10.4	Разность результатов измерения объема пробы воздуха счетчиком и ротаметром, отнесенная к показаниям газового счетчика	2800 $см^3$ (7 %)

Приложение В

(рекомендуемое)

Контрольные карты Шухарта

В.1 Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории осуществляют, используя методы контроля стабильности стандартного отклонения прецизионности в условиях повторяемости по ГОСТ Р ИСО 5725-6 в виде контрольных карт Шухарта с учетом рекомендаций РМГ 76.

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

$$CL = d_2 \cdot \sigma'_r, \qquad (B.1)$$

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

$$UCL = D_1 \cdot \sigma'_r \qquad (B.2)$$

$$LCL = D_2 \cdot \sigma'_r, \qquad (B.3)$$

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.

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

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

где r' – значение предела повторяемости;

X_1 и X_2 – количество хлора, найденное в пробе, мкг.

В.3 Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от двадцати до тридцати. При превышении предела действия или частом превышении предела предупреждения выясняются причины этих отклонений, в том числе стабильность работы прибора, чистоту кювет и посуды, проверяют работу оператора, качество реактивов и дистиллированной воды.

В.4 В течение определенного промежутка времени при проведении внутрилабораторного контроля точности определения хлора оперативный контроль прецизионности в условиях повторяемости был выполнен тридцать раз, при этом использовался один и тот же контрольный раствор с концентрацией 4 мкг хлора в 5 см^3 пробы. Результаты контроля приведены в таблице В.1.

Таблица В.1

X_1, мкг/5 см^3	X_2, мкг/5 см^3	$\lvert X_1 - X_2 \rvert$, мкг/5 см^3	$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$, мкг/5 см^3	$r' = 100 \cdot \frac{\lvert X_1 - X_2 \rvert}{\overline{X}}$, %
4,10	3,90	0,20	4,000	5,00
4,20	4,10	0,10	4,150	2,40
4,20	3,90	0,30	4,050	7,40
4,35	4,00	0,35	4,175	8,40
4,10	4,00	0,10	4,050	2,50
3,90	3,85	0,05	3,875	1,30
4,05	3,95	0,10	4,000	2,50
4,00	4,95	0,95	4,475	21,20
3,85	3,95	0,10	3,900	2,60
4,45	4,05	0,40	4,250	9,40
4,20	4,15	0,05	4,175	1,20
4,00	3,95	0,05	3,975	1,26
3,95	4,00	0,05	3,975	1,26
4,00	4,00	0,00	4,000	0,00
4,10	4,00	0,10	4,050	2,50
3,90	3,85	0,05	3,875	1,30

Окончание таблицы В.1

X_1, мкг/5 см^3	X_2, мкг/5 см^3	$\lvert X_1 - X_2 \rvert$, мкг/5 см^3	$\overline{X}=\frac{X_1+X_2}{2}$, мкг/5 см^3	$r'=100\cdot\frac{\lvert X_1-X_2\rvert}{\overline{X}}$, %
3,95	3,80	0,15	3,875	3,90
3,95	3,85	0,10	3,900	2,60
4,00	4,50	0,50	4,250	11,70
4,20	4,0	0,50	4,100	4,90
3,95	3,80	0,15	3,875	3,90
4,35	3,85	0,20	4,100	12,20
4,00	3,95	0,05	3,975	1,30
3,85	3,80	0,05	3,820	1,30
4,00	3,52	0,48	3,760	12,80
4,18	4,80	0,20	0,483	4,80
4,40	4,00	0,40	4,200	9,50
4,00	4,05	0,05	4,025	1,20
3,95	3,90	0,05	3,920	1,30
4,05	4,10	0,05	4,075	1,20

В.5 Находим: средняя линия 1,128·5 = 5,64 %, предел предупреждения 2,834·5 = 14,17 %, предел действия 3,686·5 = 18,43 %. Построенная карта Шухарта приведена на рисунке В.1.

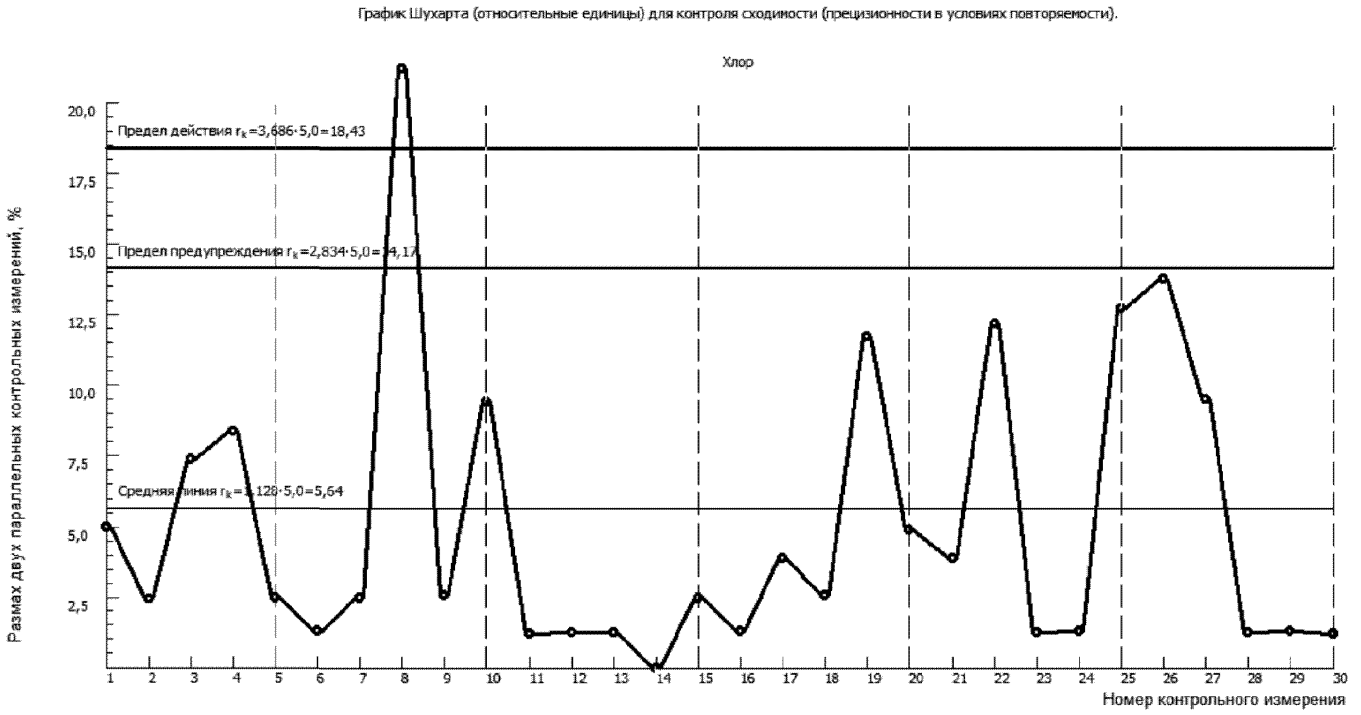

Рисунок В.1 - Пример построения карты Шухарта для контроля прецизионности в условиях сходимости (повторяемости)

Библиография

[1] Е.А. Перегуд, Е.В. Гернет Химический анализ воздуха промышленных предприятий. – Л.: Химия, 1975.- с.376

[2] Laboratory Evaluation of the Sulfamic – Acid – Jodometric Method for Determiring chlorine in Pulp Bleaching Area Workplace Atmospheres (Special Report № 82-02 Ntw Yort NCAS, March, 1982)

[3] Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Росгидромета. - М.: Гидрометеоиздат, 198. - с. 161-189

Ключевые слова: анализ атмосферного воздуха, хлор, мониторинг загрязнения атмосферы, фотометрический метод по реакции с N,N-диметил-n-фенилендиамином дигидрохлоридом

ЛИСТ РЕГИСТРАЦИИ ИЗМЕНЕНИЙ

Номер изме-нения	Номер страницы				Номер доку-мента (ОРН)	Подпись	Дата	
	изме-ненной	заме-нен-ной	новой	анну-лиро-ванной			внесе-ния измене ния	введе-ния изменен ия

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ
РД 52.04.825–2015

**Массовая концентрация хлора
в пробах атмосферного воздуха.
Методика измерений фотометрическим методом
с N,N-диметил-n-фенилендиамином дигидрохлоридом**

Подписано в печать 13.04.2016. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Тираж 300 экз. Заказ № 1822.
Отпечатано в типографии «Моби Дик»
191119, Санкт-Петербург, Менделеевская ул., д. 9.