
**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)**

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

**РД
52.04.920 –
2022**

**МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АЭРОЗОЛЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ
В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА**

Методика измерений потенциометрическим методом

Санкт-Петербург

2022

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Главная геофизическая обсерватория им. А.И. Воейкова» (ФГБУ «ГГО»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ: А.В. Степаков, канд. хим. наук (руководитель разработки), А.А. Успенский (ответственный исполнитель)

3 СОГЛАСОВАН с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 01.10.2021 письмо 01-46/2345

4 УТВЕРЖДЕН и ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 16.05.2022 № 198

5 АТТЕСТОВАНА ФГУП «ВНИИМС». Свидетельство об аттестации методики измерений № 103-206/RA.RU311787-2016/2020 от 25.11.2020

6. ЗАРЕГИСТРИРОВАН головной организацией по стандартизации Росгидромета ФГБУ «НПО «Тайфун» 27.05.2022

ОБОЗНАЧЕНИЕ РУКОВОДЯЩЕГО ДОКУМЕНТА РД 52.04.920–2022

7 ВЗАМЕН РД 52.04.186–89 Руководство по контролю загрязнения атмосферы. Часть I «Загрязнение атмосферы в городах и других населенных пунктах», раздел 5 «Лабораторный анализ атмосферного воздуха для определения уровня загрязнения», подраздела 5.2 «Методики определения массовой концентрации неорганических веществ», пункт 5.2.7 «Серосодержащие соединения», в части подпункта 5.2.7.8 «Аэрозоль серной кислоты (потенциометрический метод)».

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2032 ГОД

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 7 ЛЕТ

Содержание

1 Область применения.....	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Термины, определения	4
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.....	10
10.2 Установление градуировочной характеристики	12
10.3 Построение градуировочного графика.....	14
10.4 Подготовка электроаспиратора к отбору проб	15
10.5 Отбор проб.....	15
11 Порядок выполнения измерений.....	16
12 Обработка результатов измерений.....	17
13 Оформление результатов измерений.....	18
14 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории.....	19

РД 52.04.920-2022

14.1 Оперативный контроль повторяемости результатов измерений значений рН.....	19
14.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики.....	19
Приложение А (обязательное) Нормативы для проведения внутреннего контроля	21
Библиография	23

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АЭРОЗОЛЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

Методика измерений потенциометрическим методом

Дата введения – 2022-09-01

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений разовых и среднесуточных массовых концентраций аэрозоля серной кислоты из одной пробы атмосферного воздуха. Диапазон измерений разовых массовых концентраций аэрозоля серной кислоты от 0,16 до 3,00 мг/м³ при объеме пробы воздуха 300 дм³.

Настоящий руководящий документ предназначен для использования при проведении работ в области мониторинга и контроля загрязнения атмосферного воздуха.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.0.004-2015 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 безопасности

ГОСТ 12.1.019-2017 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

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

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

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

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3652-69 Реактивы. Кислота лимонная моногидрат и безводная. Технические условия

ГОСТ 4198-75 Реактивы. Калий фосфорнокислый однозамещенный. Технические условия

ГОСТ 4234-77 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия.

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 5962-2013 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 22261-94 Средства измерений электрических и магнитных величин. Общие технические условия

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 25794.1-83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для кислотно-основного титрования

ГОСТ 27987-88 Анализаторы жидкости потенциометрические ГСП. Общие технические условия

ГОСТ 29169-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

Примечание – При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверять действие ссылочных документов:

- стандартов – в информационной системе общего пользования – на официальном сайте федерального органа исполнительной власти в сфере стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячно издаваемого информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год;

- нормативных документов по метрологии – по ежегодно издаваемому «Перечню нормативных документов в области метрологии», опубликованному по состоянию на 1 января текущего года;

- нормативных документов – по РД 52.18.5 «Перечень нормативных документов (по состоянию на 01.08.2012)» и ежегодно издаваемому информационному указателю нормативных документов, опубликованному по состоянию на 1 января текущего года.

Если ссылочный документ заменён (изменён), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться заменённым (изменённым) нормативным документом. Если ссылочный нормативный документ отменен без замены,

то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины, определения

В настоящем руководящем документе применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 разовая концентрация: Концентрация примеси в атмосфере, определяемая в пробе, отобранной в течение времени от 20 до 30 мин.

3.2 среднесуточная концентрация: Концентрация, измеренная в пробе атмосферного воздуха, отобранной непрерывно в течение суток или дискретно четыре раза в сутки через равные промежутки времени в одну и ту же сорбционную трубку с продолжительностью каждого отбора от 20 до 30 мин.

4 Требования к показателям точности измерений

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

В соответствии с СанПин 1.2.3685 [1] максимальная разовая предельно допустимая концентрация аэрозоля серной кислоты в атмосферном воздухе населенных мест равна $0,30 \text{ мг/м}^3$, среднесуточная концентрация составляет $0,10 \text{ мг/м}^3$.

4.2 При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значение погрешности

(и ее составляющих) результатов измерений для соответствующего диапазона измерений не превышает значений, приведенных в таблице 1.

Т а б л и ц а 1 – Диапазон измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости, точности при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации аэрозоля серной кислоты, мг/м^3	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm \delta$, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , %
От 0,16 до 3,00 включ.	20	6	10

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

5.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- анализатор жидкости или рН-метр (например, анализатор жидкости «Эксперт-001»), обеспечивающий измерение рН в диапазоне от 0 до 14 рН с абсолютной погрешностью измерений $\pm 0,03$ рН по ГОСТ 27987;

- электроапиратор (устройство отбора проб воздуха) с пределами основной относительной погрешности измерения объема отобранной пробы ± 5 % (например, устройство отбора проб воздуха типа УОПВ-4) по [2];

- электрод стеклянный комбинированный, обеспечивающий измерение рН в диапазоне от 0 до 12 рН при температуре 20 °С (например, ЭСК-10603) по [3];

- электрод сравнения (например, ЭСр-10101) по [4];

- весы неавтоматического действия по ГОСТ Р 53228, специального и высокого класса точности с пределами допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,001$ г; $\pm 0,05$ г, соответственно;

- газовый счетчик с диапазоном измерения расходов от 2 до 100 $\text{дм}^3/\text{мин}$ и пределами допускаемой погрешности $\pm 3\%$ (например, диафрагменный газовый счетчик типа ВК-G1,6), государственный реестр № 20272-00;

- секундомер механический, СОС_{пр}-26-010 по [5];

- пипетки градуированные 2-го класса точности по ГОСТ 29227, вместимостью 1 см^3 – 2 шт., 2 см^3 – 2 шт., 5 см^3 – 2 шт., 10 см^3 – 5 шт.;

- пипетка с одной отметкой 2-го класса точности по ГОСТ 29169, вместимостью 10 см^3 – 2 шт.;

- колбы мерные 2-го класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 1770, вместимостью 50 см^3 – 12 шт., 100 см^3 – 4 шт., 500 см^3 – 4 шт., 1000 см^3 – 4 шт., 2000 см^3 – 2 шт.;

- цилиндры мерные 2-го класса точности, исполнения 1 по ГОСТ 1770, вместимостью 100 см^3 – 1 шт., 250 см^3 – 1 шт., 500 см^3 – 1 шт. ;

- стаканы тип В, исполнения 1 или 2 по ГОСТ 25336, вместимостью 50 см^3 – 10 шт.; 100 см^3 – 2 шт.; 600 см^3 – 1 шт.; 1000 см^3 – 2 шт.;

- фильтродержатель типа ИРА-20-1 по [6];

- бутыль стеклянная вместимостью 1000 см^3 ;

- бутыль полиэтиленовая вместимостью 1000 см^3 ;

- палочки стеклянные;

- пробирки со шлифом;

- пробки полиэтиленовые;

- пинцет по [7];

- холодильник (бытовой).

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования имеющих аналогичные или лучшие метрологические и технические характеристики.

5.2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

- фильтры аналитические аэрозольные АФА-ВП-20 или АФА-ХП-20, площадь рабочей поверхности 20 см² по [8];
- калий хлористый по ГОСТ 4234, х.ч.;
- калий фосфорнокислый по ГОСТ 4198, х.ч.;
- лимонная кислота по ГОСТ 3652, х.ч.;
- натрия гидроокись по ГОСТ 4328, х.ч.;
- спирт этиловый по ГОСТ 5962;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709;
- кислота серная, стандарт-титр для приготовления раствора с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ (0,1 Н) по [9];
- гидроксид натрия, стандарт-титр для приготовления раствора с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ (0,1 Н) по [9].

Примечание – Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, с квалификацией не ниже указанной в 5.2.

6 Метод измерений

Метод измерения основан на улавливании серной кислоты аэрозольным фильтром и потенциометрическом измерении концентрации водородных ионов в забуференном экстракте с фильтра. Специально подобранный состав буфера обеспечивает линейную зависимость показаний рН-метра от концентрации кислоты. Определению мешают аммиак, амины, аэрозоли

соединений щелочного характера. Методика неселективна в присутствии аэрозолей других кислот, кислых и легкогидролизуемых солей.

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды

7.1 При выполнении измерений массовой концентрации аэрозоля серной кислоты в пробе атмосферного воздуха необходимо соблюдать правила по технике безопасности (ТБ) на сети наблюдений Росгидромета [10], а также:

- ТБ при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007;
- электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 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 документов Роспотребнадзора, содержащих гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

7.4 Организацию обучения работников безопасности труда осуществлять по ГОСТ 12.0.004.

8 Требования к квалификации операторов

8.1 К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица, освоившие методику измерений и имеющие опыт работ по отбору и анализу проб атмосферного воздуха.

8.2 Оператор, занимающийся отбором проб, должен уметь правильно собрать систему, состоящую из фильтродержателя с аэрозольным фильтром, подсоединить ее к электроасpirатору, установить показания

ротаметра на рекомендованной величине расхода воздуха, и снять показания газового счетчика в начале и в конце отбора.

8.3 Оператор, проводящий анализ отобранных проб, должен установить градуировочную характеристику и провести измерения.

8.4 Если результаты, полученные оператором, будут соответствовать нормативам, изложенным в разделе 14, оператор может быть допущен к проведению измерений.

9 Требования к условиям измерений

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

- температура окружающего воздуха.....от 15 °С до 30 °С;
- атмосферное давлениеот 840 до 1067 гПа;
(от 630 до 800 мм рт.ст.);
- относительная влажность воздуха.....не более 80 % при

температуре воздуха 25 °С.

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

- температура воздуха.....от 5 °С до 40 °С;
- атмосферное давление.....от 840 до 1067 гПа;
(от 630 до 800 мм рт.ст.);
- относительная влажность воздухане более 90 %.

Примечание – Значение влажности воздуха 90% относится ко всему рабочему диапазону температур. Пробы воздуха отбирают в условиях, исключающих конденсацию в системе пробоотбора.

9.3 Отбор проб в полевых условиях возможен при температуре воздуха от минус 10 °С до 40 °С.

9.4 Номинальное напряжение при выполнении измерений в химической лаборатории и проведении отбора проб должно быть 220 В при номинальной частоте переменного тока в сети 50 Гц. Для отбора проб возможно использование аккумуляторных электроаспираторов или питание приборов от электросети передвижной лаборатории.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов

10.1.1 Приготовление раствора серной кислоты концентрацией 0,05 моль/дм³

Раствор серной кислоты молярной концентрацией 0,05 моль/дм³ для установления градуировочной характеристики готовят из стандарт-титра в соответствии с инструкцией по его применению. Массовая концентрация серной кислоты в растворе – 4900 мкг/см³. Раствор хранят в герметичной стеклянной посуде при комнатной температуре. Срок хранения раствора не более 1 мес.

10.1.2 Приготовление раствора гидроокиси натрия концентрацией 0,1 моль/дм³

Раствор гидроокиси натрия молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ готовят из стандарт-титра по прилагаемой инструкции завода-изготовителя, или по ГОСТ 25794.1. Раствор рекомендуется хранить в полимерной посуде в темном месте. Срок хранения – не более 6 месяцев.

10.1.3 Приготовление раствора хлористого калия молярной концентрацией 2 моль/дм³

В мерную колбу вместимостью 2000 см³ вносят навеску хлористого калия массой 149,0 г и добавляют 1000 см³ дистиллированной воды. Смесь тщательно перемешивают до полного растворения хлористого калия. Срок хранения раствора не ограничен.

10.1.4 Приготовление исходного буферного раствора

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ вносят 500 см³ дистиллированной воды. В воде последовательно растворяют навеску хлорида калия массой 32,3 г, навеску лимонной кислоты массой 7,5 г и навеску дигидрофосфата калия массой 5,4 г. Смесь тщательно перемешивают. Раствор хранят в холодильнике. Срок хранения не более 6 мес.

10.1.5 Приготовление рабочего буферного раствора

5 см³ исходного буферного раствора вносят с помощью пипетки в мерный цилиндр вместимостью 500 см³ и доводят до метки 500 см³ раствором хлорида калия молярной концентрацией 2 моль/дм³. Полученный раствор переносят в стакан вместимостью 1000 см³ и при перемешивании доводят значение его pH до 7 раствором гидроксида натрия молярной концентрацией 0,1 моль/дм³. Рабочий буферный раствор хранят в плотно закрытой полиэтиленовой бутылки. Срок хранения – не более 3 сут.

10.1.6 Водный раствор этанола (1:1)

В мерную колбу вместимостью 100 см³ последовательно вносят 50 см³ этилового спирта и 50 см³ дистиллированной воды. Колбу закрывают пробкой, и смесь тщательно перемешивают. Раствор готовят непосредственно перед использованием.

10.2 Установление градуировочной характеристики

10.2.1 Градуировочную характеристику, выражающую зависимость значения pH от массы серной кислоты в анализируемой пробе, устанавливают по пяти точкам, на основании средних арифметических значений, вычисленных из результатов измерений пяти серий растворов для градуировки. Для каждой серии вновь готовят раствор серной кислоты.

10.2.2 Растворы для установления градуировочной характеристики готовят следующим образом: в мерные колбы вместимостью 50 см³

помещают раствор серной кислоты по 10.1.1 в соответствии с данными таблицы 2, затем добавляют 25 см³ водного раствора этанола (1:1), доливают дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Для установления градуировочной характеристики в каждый из пяти стаканов (емкостью 50 см³) помещают аэрозольный фильтр, смачивают его 1 см³ соответствующего градуировочного раствора и добавляют 10 см³ рабочего буферного раствора, приготовленного по 10.1.5. Одновременно готовят нулевую пробу. Для этого в стакан помещают аэрозольный фильтр из той же упаковки, смачивают 1 см³ водным раствором этанола (1:1) и добавляют 10 см³ рабочего буферного раствора.

Содержимое стаканов тщательно перемешивают стеклянной палочкой и измеряют pH градуировочных растворов и нулевой пробы. По полученным данным строят график зависимости ΔpH от массы серной кислоты в пробе m , мкг. Значение ΔpH находят как разность между pH нулевой пробы и градуировочного раствора.

Т а б л и ц а 2 – Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации аэрозоля серной кислоты

Номер раствора	1	2	3	4	5
Объем раствора серной кислоты, см ³ ($C_{H_2SO_4} = 4900 \text{ мкг/см}^3$), по 10.1.1	0,5	1,0	2,0	5,0	7,5
Водный раствор этанола (1:1), по 10.1.6	по 25,0 см ³ во все колбы				
Вода дистиллированная	до 50,0 см ³				
Масса серной кислоты в 1 см ³ градуировочного раствора, мкг	49	98	196	490	735

Результаты измерений значений pH растворов для градуировки оформляют в соответствии с таблицей 3.

Т а б л и ц а 3 – Результаты измерений значений pH растворов для градуировки

Номер раствора для градуировки (i)	Масса серной кислоты в 1 см ³ градуировочного раствора, мкг	рН растворов для градуировки					Среднее значение $\overline{\text{pH}_i}$
		Единичное измерение (i=1,...,5)					
		1	2	3	4	5	
0	0	pH _{0,1}	...	...	...	pH _{0,5}	$\overline{\text{pH}_0}$
1	49	pH _{1,1}	...	...	...	pH _{1,5}	$\overline{\text{pH}_1}$
2	98	pH _{2,1}	...	...	...	pH _{2,5}	
3	196	pH _{3,1}	...	...	...	pH _{3,5}	...
4	490	pH _{4,1}	...	...	...	pH _{4,5}	...
5	735	pH _{5,1}	...	...	...	pH _{5,5}	$\overline{\text{pH}_5}$

10.2.3 Результаты измерений значений pH каждого из растворов признают приемлемыми, если они удовлетворяют условию

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

где $\text{pH}_{i \max}$ и $\text{pH}_{i \min}$ – максимальное и минимальное значение pH i -го раствора;

$\overline{\text{pH}_i}$ – среднее значение pH i -го раствора;

i – номер раствора для градуировки;

r_n^* – предел повторяемости результатов измерений pH раствора (соответствует вероятности $P = 0,95$), %. Для числа измерений $n = 5$ предел повторяемости $r_5^* = 11$ % в соответствии с таблицей А.1.

10.3 Построение градуировочного графика

10.3.1 В качестве аналитического сигнала при построении градуировочного графика используют величину ΔpH_i , определяемую по формуле

$$\Delta \text{pH}_i = \overline{\text{pH}_0} - \overline{\text{pH}_i}, \quad (2)$$

где $\overline{\text{pH}_0}$ – среднее значение pH нулевого раствора;

$\overline{\text{pH}}_i$ – среднее значение pH i -го раствора для градуировки.

При построении градуировочной характеристики в виде графика по оси абсцисс X откладывают массу m , мкг серной кислоты в 1 см³ раствора, а по оси ординат Y – значения ΔpH .

10.3.2 Проверку приемлемости градуировочной характеристики проводят по исходным данным, которые использовались для ее построения. Установленную градуировочную характеристику признают приемлемой при выполнении для каждого из значений условия

$$\frac{|m_i^* - m_i|}{m_i} \cdot 100 \leq K^*, \quad (3)$$

где m_i^* – значение массы серной кислоты в 1 см³ i -го раствора для градуировки, найденное по градуировочной характеристике для соответствующего аналитического сигнала ΔpH_i , мкг;

m_i – значение массы серной кислоты в 1 см³ i -го раствора для градуировки, приписанное этому раствору при его приготовлении, мкг (см. таблицу 2).

$K^* = \delta^*$ – норматив приемлемости градуировочной характеристики, равный 15 % в соответствии с таблицей А.1.

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

10.4 Подготовка электроаспиратора к отбору проб

Подготовка электроаспиратора (устройство отбора проб воздуха) к отбору проб заключается в проверке показаний ротаметра по газовому счетчику. Для этого к входу ротаметра со шкалой от 1 до 20 дм³/мин присоединяют фильтродержатель с фильтром. К входу системы присоединяют газовый счетчик, включают электроаспиратор, устанавливают по ротаметру расход

15 дм³/мин и пропускают воздух в течение 20 мин. В рабочую тетрадь вносят начальные и конечные показания газового счётчика.

Расхождение между объёмом воздуха, рассчитанным по продолжительности отбора и показаниям ротаметра, и объёмом, измеренным газовым счётчиком, не должно превышать 5 %. Рекомендуемая частота проведения проверки при постоянной работе – один раз в месяц.

10.5 Отбор проб

10.5.1 Подготовку к отбору проб атмосферного воздуха населенных мест осуществляют согласно ГОСТ 17.2.3.01 и РД 52.04.186 (раздел 4.1) [11].

Место для отбора проб необходимо выбирать на открытой, проветриваемой со всех сторон площадке с непылящим покрытием: асфальте, твердом грунте, газоне - таким образом, чтобы были исключены искажения результатов измерений наличием зеленых насаждений, зданий и т.д.

Фиксируют значения температуры и давления атмосферного воздуха.

Отбор проб проводят с помощью электроасpirатора. Объем пробы – 300 дм³. Отбор проводят одновременно в два канала.

10.5.2 При определении разовых концентраций аэрозоля серной кислоты исследуемый атмосферный воздух аспирируют через фильтр с расходом 15 дм³/мин в течение 20 мин. После этого фильтр пинцетом снимают с фильтродержателя, складывают пополам загрязненным слоем внутрь и сразу же помещают в пробирку с плотно пригнанной полиэтиленовой пробкой. В таком виде пробы доставляются в лабораторию. Срок хранения проб - не более 2 сут. Если фильтры при транспортировке в лабораторию не были закрыты герметично, их нельзя использовать для определения серной кислоты вследствие быстрой нейтрализации кислоты содержащимся в воздухе аммиаком.

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

Для проведения суточных отборов используют электронный таймер и газовый счетчик, установленные в системе отбора между сорбционной трубкой и электроаспиратором.

11 Порядок выполнения измерений

В лаборатории фильтр с пробой пинцетом переносят в стакан вместимостью 50 см³, немедленно смачивают 1 см³ водным раствором этанола (1:1), затем добавляют 10 см³ буферного раствора, тщательно перемешивают содержимое стакана стеклянной палочкой и измеряют рН раствора.

Одновременно в качестве нулевой пробы анализируют неэкспонированный фильтр из той же партии, которая применялась для отбора проб. Находят разницу между измеренным значением рН нулевой и определяемой пробы. Массу серной кислоты в пробе находят по градуировочной характеристике.

Примечание – При наличии в пробе более 750 мкг серной кислоты пробу разбавляют в 5 раз. Для этого 2 см³ экстракта переносят в другой чистый стакан вместимостью 50 см³, добавляют 0,8 см³ водного раствора этанола (1:1) и 8 см³ буферного раствора. Измеряют рН полученного раствора. При расчете учитывают разбавление пробы в 5 раз.

12 Обработка результатов измерений

12.1 Массовую концентрацию аэрозоля серной кислоты в пробах атмосферного воздуха C , мг/м³, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m}{V_0}, \quad (4)$$

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

V_0 – объем пробы атмосферного воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм^3 .

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

12.2 Объем взятого на анализ атмосферного воздуха V_0 , дм^3 приводят к нормальным условиям по формуле

$$V_0 = \frac{V_t \cdot 273 \cdot P}{(273 + t) \cdot P_0}, \quad (5)$$

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

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

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

t – температура воздуха на входе в ротаметр, $^{\circ}\text{C}$.

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

12.3 Среднесуточную концентрацию рассчитывают как средне-арифметическое значение концентраций разовых проб, отобранных через равные промежутки времени в течение суток (не менее четырех раз).

13 Оформление результатов измерений

13.1 За результат измерения принимают результат единичного определения.

Результат измерения представляют в виде

$$C_n \pm 0,01 \cdot \delta \cdot C_n \quad (6)$$

C_n - измеренная массовая концентрация аэрозоля серной кислоты в атмосферном воздухе, мг/м³;

δ - граница относительной погрешности измерений, %, см. таблицу 1.

Численное значение результата измерения концентрации выражаются с точностью до второго знака после запятой.

13.2 Если массовая концентрация аэрозолей серной кислоты ниже нижней границы диапазона измерений, то делают следующую запись в рабочем журнале: «Массовая концентрация аэрозолей серной кислоты менее 0,16 мг/м³».

14 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

14.1 Оперативный контроль повторяемости результатов измерений значений рН

Для обеспечения достоверности результатов измерений регулярно проводят оперативный контроль повторяемости результатов измерений значений рН.

Контроль проводится ежедневно, вместе с анализом отобранных проб проводится анализ двух параллельных проб, соответствующих середине шкалы. Средством контроля служит раствор № 3 с содержанием 196 мкг серной кислоты в 1 см³ раствора, приготовленный по 10.2.2. Результат контроля признают удовлетворительным при выполнении условия (1) с нормативом контроля для серной кислоты $r^*_{2,}$ равным 8 % (см. таблицу А.1).

Результаты измерения рН контрольного раствора должны постоянно сравнивать с данными за прошлые дни. Резкие изменения средних значений

pH (более 20 %) свидетельствуют о нежелательных отклонениях в нормальном ходе анализа.

14.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики

14.2.1 Для обеспечения стабильности получаемых результатов измерений в лаборатории регулярно проводят проверку стабильности градуировочной характеристики и контроль стабильности результатов измерений в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя методы контроля стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности в условиях повторяемости.

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

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.

14.2.3 Контроль проводят по растворам, приготавливаемым аналогично растворам для градуировки № 1, № 3 и № 5 (см. таблицу 2). Каждый раствор готовят в трех сериях; одновременно готовят нулевую пробу. Измерения значений pH проводят в соответствии с 10.2.2. Проверку приемлемости трёх результатов измерений pH растворов проводят по условию (1) с нормативом для серной кислоты r^*_3 , равным 9 % (см. таблицу А.1).

Градуировочную характеристику признают стабильной при выполнении условия (3) с нормативом для серной кислоты δ^* , равным 15 % (см. таблицу А.1).

Если условие (3) не выполняется, необходимо установить новую градуировочную характеристику по 10.2.

14.2.4 Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

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.

Приложение А

(обязательное)

Нормативы для проведения внутреннего контроля

Нормативы для проведения внутреннего контроля приведены в таблице А.1, получены на основе показателей точности, представленных в таблице А.2.

Т а б л и ц а А.1 – Нормативы для проведения внутреннего контроля

Наименование операции	Номер пункта настоящей методики измерений	Способ расчета	Норматив
Проверка приемлемости результатов измерений pH раствора, проанализированного на содержание серной кислоты: а) при градуировке (n = 5); б) при контроле стабильности градуировочной характеристики (n = 3)	10.2.3 14.2	Размах результатов n измерений pH раствора, проанализированного на содержание серной кислоты, отнесенный к среднему арифметическому	(для P = 0,95) $r_5^* = 11 \%$ $r_3^* = 9 \%$
Проверка приемлемости градуировочной характеристики	10.3.2	$\frac{ m_i^* - m_i }{m_i} \cdot 100 \leq \delta^*$	$\delta^* = 15 \%$
Контроль стабильности градуировочной характеристики	14.2	$\frac{ m_i^* - m_i }{m_i} \cdot 100 \leq \delta^*$	$\delta^* = 15 \%$
Оперативный контроль повторяемости результатов измерений pH в растворе	14.1	Разность результатов двух измерений, отнесенная к среднему арифметическому значению концентрации серной кислоты	(для P = 0,95) $r_2^* = 8 \%$

Т а б л и ц а А.2 – Характеристики погрешности и её составляющих на стадии анализа проб серной кислоты

Диапазон измерений массы серной кислоты в 1 см ³ раствора, мкг	Показатель повторяемости σ_r^* , %	Показатель воспроизводимости σ_R^* , %	Показатель точности $\pm \delta^*$, %
От 49 до 735	2,8	7,5	15

Библиография

- | | | |
|------|---|--|
| [1] | СанПин 1.2.3685-21 Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания | |
| [2] | Технические условия
ТУ 4213-004-73332721-2015 | Устройство отбора проб воздуха
УОПВ-4 |
| [3] | Технические условия
ТУ 4215-004-35918409-2008 | Электроды стеклянные
комбинированные ЭСК-1 |
| [4] | Технические условия
ТУ 4215-020-89650280-2009 | Электроды стеклянные ЭС-1 |
| [5] | Технические условия
ТУ 25-1894.003.90 | Секундомеры механические |
| [6] | Технические условия
ТУ 95 1021-82 | Фильтродержатели |
| [7] | Технические условия
ТУ 64-1-37-78 | Пинцеты пластинчатые
медицинские |
| [8] | Технические условия
ТУ 951892-89 | Фильтры типа АФА-ВП и АФА-ХП |
| [9] | Технические условия
ТУ 2642-001-33813273-97 | Стандарт-титры (фиксаналы,
нормадозы) |
| [10] | Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета (утвержден приказом Госкомгидромета СССР от 26.07.83 № 156) | |
| [11] | Руководящий документ
РД 52.04.186-89 | Руководство по контролю
загрязнения атмосферы |

Ключевые слова: массовая концентрация, аэрозоль серной кислоты, атмосферный воздух, потенциометрический метод

Лист регистрации изменений

Поряд- ковый номер измене- ния	Номер страницы				Номер регистра- ции из- менения в ГОС, дата	Подпись	Дата	
	измененной	замененной	новой	анули- рован- ной			внесения измене- ния	введения измене- ния

Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии
(Росстандарт)

ИСТИВНИИМС

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы»
Регистрационный номер в реестре аккредитованных лиц № RA.RU.311787

СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 103-206/RA.RU311787-2016/2020

Методика измерений массовой концентрации аэрозоля серной кислоты в
пробах атмосферного воздуха потенциометрическим методом,
разработанная Федеральным государственным бюджетным учреждением
«Главная геофизическая обсерватория им. А.И. Воейкова» (ФГБУ «ГГО»)
(194021, г. Санкт-Петербург, ул. Карбышева, д. 7)
и регламентированная в документе: «Массовая концентрация аэрозоля серной
кислоты в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений
потенциометрическим методом»,
утвержденном в 2020 г. и содержащем 24 стр.,
объемом в 11 страниц.

аттестована в соответствии с приказом Минпромторга России от 15.12.2015 г. № 4091 «Об
утверждении Порядка аттестации первичных референтных методик (методов) измерений,
референтных методик (методов) измерений и методик (методов) измерений и их применения»,
ГОСТ Р 8.563-2009 «ГСИ. Методики (методы) измерений»

Аттестация осуществлена по результатам теоретических и экспериментальных
исследований методики измерений
использования методики измерений, др. видов работ

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на оборотной стороне настоящего свидетельства.

Первый заместитель директора по науке

Ф.В. Булыгин

Начальник отдела 103
«25» ноября 2020 г.

В.М. Пашен

000103

Результаты метрологической аттестации

1. Значения присвоенных характеристик погрешности

Диапазон измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности методики измерений представлены в таблице.

Таблица – Метрологические характеристики методики измерений

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений массовой концентрации компонента, мг/м ³	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm \delta$, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_{rr} , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_{Rr} , %
Аэрозоль серной кислоты	От 0,16 до 3,00 включ.	20	6	10

2. Контроль точности результатов измерений

Контроль точности результатов измерений осуществляется в соответствии с разделом 14 методики измерений «Массовая концентрация аэрозоля серной кислоты в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений потенциометрическим методом».

Начальник отдела 103

Научный сотрудник



Б.М. Пашчен

А.С. Кузнецова

Подписано в печать 28.06.2022
Формат 60×84 ¹/₁₆. Гарнитура Times New Roman. Бумага офсетная.
Усл. печ. л. 1,8. Тираж 300 экз. Заказ № 2204-22.

Отпечатано в соответствии с предоставленными материалами
в ООО «Амирит», 410004, г. Саратов, ул. Чернышевского, 88.

Тел.: 8-800-700-86-33 | (845-2) 24-86-33

E-mail: zakaz@amirit.ru

Сайт: amirit.ru