
**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

**РД
52.04.831–
2015**

**МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО АЭРОЗОЛЯ
В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА
Методика измерений фотометрическим методом**

Санкт-Петербург

2016

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»)

Победы ул., 4, г.Обнинск Калужской обл., 249038

телефон.: (484)397 15 40, факс: (484)394 09 10, e-mail: post@rpatyphoon.ru;

<http://www.rpatyphoon.ru>

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№18.17.831/01.00305–2011/2015

Массовая концентрация углеродсодержащего аэрозоля в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений фотометрическим методом,

разработанная

Федеральным государственным бюджетным учреждением «Главная геофизическая обсерватория им. А.И. Воейкова» (ФГБУ «ГГО»), Карбышева ул., д. 7, г. Санкт-Петербург, 194021,

предназначенная для целей мониторинга загрязнения окружающей среды и регламентированная в

РД 52.04.831–2015 Массовая концентрация углеродсодержащего аэрозоля в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений фотометрическим методом (17 с.),

Аттестация осуществлена:

– по результатам метрологической экспертизы материалов исследований методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Метрологические характеристики

Результаты аттестации РД 52.04.831—2015 «Массовая концентрация углерод-содержащего аэрозоля в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений фотометрическим методом»,

соответствующие предъявляемым метрологическим требованиям, приведены 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

Определяемый компонент	Диапазон измерений, мг/м ³	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r , мг/м ³	Показатель воспроизводимости* (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R , мг/м ³	Показатель точности (границы, в которых погрешность результатов измерений, полученных по методике, находится с принятой вероятностью $P=0,95$) $\pm\Delta$, мг/м ³
Углерод – содержащий аэрозоль	От 0,03 до 1,8 включ.	0,09·C _c **	0,13·C _c	0,25·C _c
* Показатель воспроизводимости получен по результатам экспериментальных исследований в пяти лабораториях ** Массовая концентрация углеродсодержащего аэрозоля, полученная по результатам измерений по методике				

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

Определяемый компонент	Диапазон измерений, мг/м ³	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r , мг/м ³	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений R , мг/м ³
Углеродсодержащий аэрозоль	От 0,03 до 1,8 включ.	0,25·C _c	0,36·C _c

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 52.04.831–2015.

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

Начальник ЦМТР



Г.В. Царин

Предисловие

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

2 РАЗРАБОТЧИКИ А.В.Степаков (руководитель разработки), А.А.Успенский (ответственный исполнитель)

3 СОГЛАСОВАН:

с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 21.12.2015;

с Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 24.12.2015

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 25.12.2015

ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 11.02.2016 № 65

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «НПО «Тайфун»

Свидетельство об аттестации методики измерений № 18.17.831/01.00305–2011/2015 от 09.11.2015

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» от 29.01.2016 за номером РД 52.04.831–2015

7 ВЗАМЕН РД 52.04.186–89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы». Часть I «Загрязнение атмосферы в городах и других населенных пунктах». Приложение 5.3 «Методики анализа атмосферного воздуха, рекомендованные к применению при ограниченном числе сопутствующих примесей», подраздел 5.3.8 «Определение сажи»

8 СРОК ПЕРВОЙ ПОВЕРКИ 2021 год

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 5 лет

Содержание

1 Область применения.....	1
2 Нормативные ссылки.....	1
3 Термины, определения и сокращения.....	2
4 Требования к показателям точности измерений.....	3
5 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам и реактивам.....	4
6 Метод измерений.....	5
7 Требования безопасности, охраны окружающей среды.....	6
8 Требования к квалификации операторов.....	6
9 Требования к условиям измерений.....	7
10 Подготовка к выполнению измерений.....	8
10.1 Подготовка устройства отбора проб воздуха.....	8
10.2 Отбор и хранение проб воздуха.....	8
10.3 Растворение фильтра с отобраным аэрозолем.....	8
10.4 Измерение оптической плотности суспензии.....	9
10.5 Вычисление концентрации углеродсодержащего аэрозоля по эмпирическому коэффициенту.....	9
10.6 Обработка результатов измерений при повышенных концентрациях углеродсодержащего аэрозоля.....	10
11 Порядок выполнения измерений.....	11
12 Обработка результатов измерений.....	11
13 Оформление результатов измерений.....	12
Библиография.....	12

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО АЭРОЗОЛЯ В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА Методика измерений фотометрическим методом

Дата введения – 2016–03–01

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации углеродсодержащего аэрозоля (сажи) в атмосферном воздухе в диапазоне от 0,03 до 1,8 мг/м³ при объеме пробы 600 дм³. Метод основан на улавливании углеродсодержащих частиц на фильтр и дальнейшем фотометрическом определении их массовой концентрации в суспензии.

Руководящий документ предназначен для применения в лабораториях, выполняющих измерения в области мониторинга загрязнения атмосферного воздуха.

2 Нормативные ссылки

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 безопасности

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

ГОСТ Р 52361–2005 Контроль объекта аналитический. Термины и определения

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

ГОСТ Р ИСО 9169–2006 Национальный стандарт Российской Федерации. Качество воздуха. Определение характеристик методик выполнения измерений

ГН 2.1.6.1338–03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест

РМГ 61–2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

ПР 50.2.102–2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Положение о единицах величин, допускаемых к применению в Российской Федерации

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 углеродсодержащий аэрозоль (сажа): Частицы, содержащие элементарный углерод с примесями других элементов, и способные адсорбировать вследствие своей микропористой структуры другие вещества в т.ч. полиароматические углеводороды, газы.

3.2 В настоящем руководящем документе введены и применены следующие сокращения:

ДМСО – диметилсульфоксид;

е.о.п. – единица оптической плотности;

МИ – методическая инструкция;

ПДК – предельно допустимая концентрация;

ПДКм.р. – максимальная разовая предельно допустимая концентрация;

ПДКс.с. – среднесуточная предельно допустимая концентрация;

ПХВ – полихлоридвинил;

ч.д.а. – чистый для анализа.

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.

Настоящая методика измерений используется для получения информации о разовых концентрациях углеродсодержащего аэрозоля.

4.2 В соответствии с ГН 2.1.6.1338 ПДКм.р. и ПДКс.с. углеродсодержащего аэрозоля (сажи) в атмосферном воздухе 0,5 и 0,15 мг/м³ соответственно.

4.3 Настоящая методика измерений 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, пределов повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r , мг/м ³	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r , мг/м ³	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R , мг/м ³	Предел воспроизводимости для двух результатов параллельных определений R , мг/м ³	Показатель точности (границы, в которых погрешность результатов измерений, полученных по методике, находится с принятой вероятностью $P=0,95$) $\pm \Delta$, мг/м ³
От 0,03 до 1,8 включ.	0,09 C_c	0,25 C_c	0,13 C_c	0,36 C_c	0,25 C_c

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

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы:

- спектрофотометр типа Unicо 1200 по ТУ 3–3.2164–89, предел погрешности по коэффициенту пропускания $\pm 1\%$ при длине волны 434 нм;

- устройство отбора проб воздуха УОПВ 4–220В–40 по ТУ 4213–004.733327–21–2005, с пределом основной относительной погрешности объема отобранной пробы ± 5 %;

- счетчик газа диафрагменный типа ВК–G 1,6 зарегистрированный в государственном реестре № 14080–01а, с пределом допускаемой погрешности ± 3 %;

- ультразвуковая ванна WUC–A01H (DAIHAN Scientific, Ю. Корея), с частотой колебания 60 Гц по ГОСТ 12.1.001–89 ССБТ и по ГОСТ 12.2.051–80;

- секундомер механический СОПр–2а–3–000 по ТУ 25–1894.003–90;

- пипетка 1–1–2–1 по ГОСТ 29227–91 – 1 шт.;

- пипетка 1–1–2–5 по ГОСТ 29227–91 – 2 шт.;

- пипетка 1–1–2–10 по ГОСТ 29227–91 – 1 шт.;

- пробирка П1–16–150 ХС по ГОСТ 25336–82 – 5 шт.;

- фильтры типа АФА–ХП–10 по ТУ 95 1892–89;

- диметилсульфоксид х.ч. по ТУ 2635–114–44493179–08;

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72.

Примечания

1 Допускается использование других средств измерений и вспомогательных устройств с аналогичными или лучшими метрологическими и техническими характеристиками.

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной документации с квалификацией не ниже указанной.

6 Метод измерений

Измерения массовой концентрации углеродсодержащего аэрозоля (сажи) выполняют методом, который основан на улавливании частиц углеродсодержащего аэрозоля (сажи) из воздуха на ПХВ фильтр АФА–ХП–10, растворении фильтра в ДМСО и определении концентрации частиц в суспензии фотометрическим методом.

7 Требования безопасности и охраны окружающей среды

7.1 При выполнении измерений массовой концентрации углеродсодержащего аэрозоля (сажи) в пробе атмосферного воздуха необходимо соблюдать правила по технике безопасности на сети наблюдений Росгидромета [1], а также следующие требования:

- техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007;

- электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019.

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

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

7.4 Организацию обучения работников безопасности труда следует осуществлять по ГОСТ 12.0.004.

8 Требования к квалификации операторов

8.1 К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим профессиональным образованием, либо средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее трех лет.

8.2 Проведение отбора проб и определение массовой концентрации углеродсодержащего аэрозоля (сажи) может производить

оператор (инженер или лаборант), освоивший методику измерений и имеющий опыт работ по отбору или анализу проб атмосферного воздуха.

8.3 Оператор (инженер или лаборант), проводящий анализ отобранных проб, должен обладать опытом при работе со спектрофотометром.

9 Требования к условиям измерений

9.1 При выполнении измерений в химической лаборатории соблюдают следующие условия:

- температура воздуха, °Сот 15 до 30;
- атмосферное давление, мм рт.ст.....от 630 до 800;
- относительная влажность воздуха при 25 °С, %, не более..... 80.

9.2 Отбор проб анализируемого воздуха осуществляют при следующих параметрах в помещении поста наблюдения:

- температура воздуха, °Сот 5 до 40;
- атмосферное давление, мм рт.ст.....от 630 до 800;
- относительная влажность воздуха, %.....не более 90.

9.3 Электропитание при выполнении измерений в лаборатории и проведении отбора проб должно быть напряжением (220 ± 10) В при частоте переменного тока в сети (50 ± 1) Гц.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Подготовка устройства отбора проб воздуха

10.1.1 Подготовка устройства отбора проб воздуха УОПВ 4–220В–40 к отбору заключается в проверке показаний ротаметра по газовому счетчику.

10.1.2 При помощи газового счетчика определяют действительное значение величины расхода воздуха при установлении по ротаметру расхода $20 \text{ дм}^3/\text{мин}$. Для этого к входу ротаметра с расходом до $20 \text{ дм}^3/\text{мин}$ присоединяют фильтродержатель. К входу этой системы присоединяют газовый счетчик, включают устройство для отбора проб воздуха УОПВ 4–220В–40, устанавливают по ротаметру расход $20 \text{ дм}^3/\text{мин}$ и пропускают воздух в течение 30 мин.

10.2 Отбор и хранение проб воздуха

Для определения разовой концентрации углеродсодержащего аэрозоля (сажи) исследуемый воздух аспирируют с расходом $20 \text{ дм}^3/\text{мин}$ в течение 30 мин, через фильтродержатель с закрепленным фильтром. Отобранные пробы на фильтре хранят в сухом помещении.

10.3 Растворение фильтра с отобраным аэрозолем

10.3.1 Фильтр с отобранной пробой помещается в пробирку пинцетом, приливают 5 мл ДМСО, при этом материал фильтра растворяется, углеродсодержащие частицы переходят во взвешенное состояние в ДМСО. Фильтр следует располагать аккуратно по стенке пробирки с целью лучшего растворения.

10.3.2 Для обработки пробы ультразвуком пробирку с содержимым на половину уровня длины помещают в ультразвуковую ванну, заполненную дистиллированной водой, закрепляют на штативе, и включают ультразвук на 60 минут.

10.4 Измерение оптической плотности суспензии

10.4.1 Перед измерением спектрофотометром оптической плотности суспензии углеродсодержащих частиц, необходимо определить оптическую плотность нулевой пробы с целью вычленения влияния на значение оптической плотности суспензии материала фильтра. Нулевая проба представляет собой растворенный в 5 мл ДМСО чистый ПВХ фильтр.

10.4.2 После определения оптической плотности нулевой пробы идет измерение спектрофотометром оптической плотности суспензии углеродсодержащих частиц, предварительно обработанной ультразвуком.

10.4.3 Все измерения проводят в кювете с расстоянием между гранями 10 мм при длине волны 400 нм относительно дистиллированной воды. При больших значениях концентраций углеродсодержащего аэрозоля (сажи) допускается разбавление раствором нулевой пробы до появления числовых значений на консоли спектрофотометра.

10.5 Вычисление концентрации углеродсодержащего аэрозоля (сажи) по эмпирическому коэффициенту

10.5.1 Вычисление массы углеродсодержащего аэрозоля (сажи) в пробах атмосферного воздуха m , мкг, проводят по эмпирическому коэффициенту по формуле

$$m=D \cdot k, \quad (1)$$

где D – значение оптической плотности;

k – эмпирический коэффициент.

Эмпирический коэффициент пересчета оптической плотности на массу частиц в суспензии составляет $k=131$ (получен при использовании образца технического углерода П–514).

10.5.2 Значение оптической плотности, D , вычисляют по формуле

$$D=(D_{\text{пр}}-D_o), \quad (2)$$

где $D_{\text{пр}}$ – оптическая плотность пробы углеродсодержащих частиц;

D_o – оптическая плотность нулевой пробы.

10.6 Обработка результатов измерений при повышенных концентрациях углеродсодержащего аэрозоля (сажи)

В случаях, когда значение оптической плотности пробы превышает 2 е.о.п., выполняют разбавление пробы нулевым раствором. Разбавление допускается в 1,5; 2; 3; 4 или более раз, до регистрации спектрофотометром значения оптической плотности. При этом в формулу вычисления массы углеродсодержащего аэрозоля (сажи) вводят коэффициент пересчета k_p , численно равный величине разбавления. Вычисление результата проводят по формуле

$$m=D \cdot k \cdot k_p, \quad (3)$$

где k_p – коэффициент пересчета.

11 Порядок выполнения измерений

11.1 После отбора проб фильтры складывают запыленной стороной внутрь, помещают в полиэтиленовый пакет и доставляют в лабораторию

11.2 Фильтр аккуратно располагают по стенке пробирки, приливают 5 мл ДМСО и обрабатывают ультразвуком в течение 60 минут.

11.3 После ультразвуковой обработки следует проводить фотометрическое определение концентрации углеродсодержащих частиц в суспензии.

12 Обработка результатов измерений

12.1 Для получения сравнимых результатов объем взятого на анализ воздуха приводят к нормальным условиям V_0 , дм^3 , согласно 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 в месте отбора, мм рт. ст. (гПа);

t – температура воздуха, пропущенного через ротаметр, °С;

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

Примечание – 1 мм рт. ст. = 4/3 гПа.

12.2 Массовую концентрацию углеродсодержащего аэрозоля (сажи) в исследуемом объеме воздуха C_c , $\text{мг}/\text{м}^3$, находят по формуле

$$C_c = \frac{m}{V_0}, \quad (5)$$

где m – масса углеродсодержащего аэрозоля (сажи) в анализируемом объеме раствора пробы, найденная по эмпирическому коэффициенту, мг.

П р и м е ч а н и е – Концентрация, выраженная в мкг/дм^3 , численно равна концентрации в мг/м^3 .

13 Оформление результатов измерений

13.1 Измеренную массовую концентрацию углеродсодержащего аэрозоля в воздухе, мг/м^3 при $P=0,95$, представляют в виде

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

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

13.2 Численное значение результата измерений округляют до того же разряда, что и значение характеристики погрешности, которую приводят со знаком «±» после результата измерения.

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

Библиография

[1] Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. – Л.: Гидрометеоиздат, 1983

Ключевые слова: анализ атмосферного воздуха, углеродсодержащий аэрозоль (сажа), мониторинг загрязнения атмосферы, фотометрический метод

Лист регистрации изменений

Номер измене- ния	Номер страницы				Номер докумен- та (ОРН)	Подпись	Дата	
	измененной	замененной	новой	анули- рован- ной			внесения измене- ния	введения измене- ния