

ООО "НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ И ПРОЕКТНАЯ ФИРМА
«ЭКОСИСТЕМА»

УТВЕРЖДАЮ:
Директор  П.А.Боговявленский



МЕТОДИКА

**выполнения измерений массовой концентрации алюминия
в промышленных выбросах в атмосферу
фотометрическим методом с алюминоном
М - 12**

Исполнитель:



Гл. специалист
ООО НППФ «Экосистема»
Н.А.Анисенкова

Санкт-Петербург
1999 г.

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Методика предназначена для измерения массовой концентрации алюминия (в том числе алюминия в соединениях) в промышленных выбросах в атмосферу фотометрическим методом в диапазоне: от 0,0025 до 20 мг/м³ на металлургических, сварочных, машиностроительных, химических, судостроительных, гальванических производствах. Мешающее влияние железа устраняется прибавлением аскорбиновой кислоты.

2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Границы относительной погрешности измерений массовой концентрации алюминия $\pm 25\%$ (при доверительной вероятности 0,95).

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, РЕАКТИВЫ, МАТЕРИАЛЫ

3.1. Средства измерения:

Фотоколориметр или спектрофотометр, обеспечивающие измерение оптической плотности при длине волны 540 нм.	ГОСТ 12083-78 ТУ-3-3-31314-77, ТУ-3-3-1741-84
Секундомер, класс 3, цена деления 0,2 с	ГОСТ 5072-79 Е
Весы аналитические ВЛР-200	ГОСТ 24104-80 Е
Меры массы	ГОСТ 7328-82 Е
Барометр - aneroid М-67	ГОСТ 23696-79 Е
Термометр лабораторный, шкальный ТЛ-2, цена деления 1 ⁰ С	ГОСТ 215-73 Е
Электроаспиратор (модель 822)	ГОСТ 13478-75
Колбы мерные (2-50-2, 2-100-2)	ГОСТ 1770-74 Е
Пипетки (1,0; 5,0, 10,0 см ³)	ГОСТ 20292-74 Е
РН-метр	ТУ 25-7410 003 или ТУ 25-7416 0171

3.2. Вспомогательные устройства:

Трубка пробоотборная	ГОСТ Р 50820-95
Фильтры АФА-ВП	ТУ 95-743-80
Фильтродержатели	ТУ 95-7205-77
Кварцевые тигли Н-100	ГОСТ 19908-80
или тигли платиновые	ГОСТ 6563-75
Плитки электрические	ГОСТ 14919
Электродпечь сопротивления камерная лабораторная	ТУ 16-681.139-86

3.3. Реактивы:

ГСО (водный раствор алюминия)	8059-94; 8061-94
Алюминон ч. д. а.	ТУ 6-09-5205-85
Аммоний серноокислый ч. д. а.	ГОСТ 3769-78
Натрий уксуснокислый, 3-х водный, кристаллический ч. д. а	ГОСТ 199-78
Натрия гидроокись ч. д. а	ГОСТ 4328-77
Кислота аскорбиновая	ТУ 64-5-96
Кислота уксусная х ч	ГОСТ 61-75
Калий серноокислый пиро (K ₂ S ₂ O ₇) ч. д. а.	ГОСТ 7172-76
Спирт этиловый х. ч.	ГОСТ 5963-67

Вода дистиллированная
Алюминий оксид ч

ГОСТ 6709
ТУ 6-09-3428-78

4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Метод основан на способности иона алюминия образовывать с алюминоном (ауринтрикарбоновой кислоты триаммонийная соль, $\text{NH}_4\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_3\text{OH})_2\text{C} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{O})\text{COONH}_4$) лак оранжево-красного цвета, представляющий собой комплексное соединение. Реакция осуществляется в слабокислом растворе при pH 4,5 \pm 0,2 в присутствии сульфата аммония в качестве стабилизатора.

5. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

5.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.4.021.

5.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

5.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

5.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5.5. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.00588.

5.6. Работы при анализе проб газа должны выполняться с соблюдением требований техники безопасности, регламентируемых «Основными правилами безопасной работы в химической лаборатории»

5.7. Работы, связанные с отбором проб на высоте, допускается проводить только при наличии прочных и устойчивых площадок, огражденных перилами. Обязательным является ознакомление со следующими инструкциями:

- «Общие правила по технике безопасности при работе в химической лаборатории»;
- «Правила пожарной безопасности на предприятиях газовой или химической промышленности»;
- «Правила пользования спецодеждой и предохранительными приспособлениями»;
- «Оказание помощи при несчастных случаях».

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К работе допускаются лица, не моложе 18 лет, прошедшие инструктаж по технике безопасности, имеющие квалификацию инженера-химика или техника-химика, имеющие опыт работы и владеющие техникой анализа, прошедшие инструктаж по правилам работы с токсичными газами.

7. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1 При отборе проб (ГОСТ 12.2.6.01-86).

Температура	<i>у ротаметра</i> от 0 ⁰ С до 60 ⁰ С	<i>в газоходе</i> от 2 ⁰ С до 60 ⁰ С
Давление		от 82,5 кПа до 106,7 кПа
Относительная влажность	от 20 до 80%	от 20 до 80%

7.2. При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия (по ГОСТ 15150-89):

Температура	$20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$
Давление	$101,3 \text{ кПа} \pm 3 \text{ кПа}$
Относительная влажность	$(80 \pm 5) \%$

8. ПОДГОТОВКА И ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Приготовление растворов.

8.1.1. Исходный градуировочный раствор концентрации алюминия $0,100 \text{ мг/см}^3$.

Исходный градуировочный раствор готовят из ГСО (концентрация 1 мг/см^3). Для этого 10 см^3 раствора ГСО вносят в колбу объемом 100 см^3 и доводят до метки подкисленной водой (раствор устойчив 3 месяца)

8.1.2. Приготовление рабочего градуировочного раствора с концентрацией алюминия $5,0 \text{ мкг/см}^3$.

В колбу объемом 100 см^3 приливают $5,0 \text{ см}^3$ исходного градуировочного раствора и доводят до метки подкисленной дистиллированной водой (устойчив неделю).

8.1.3. Приготовление концентрированного ацетатного буферного раствора ($\text{pH} \approx 4,9 \pm 0,1$)

400 г трехводного уксуснокислого натрия помещают в мерную колбу объемом 1000 см^3 и растворяют его при небольшом нагревании на водяной бане в $400 - 500 \text{ см}^3$ дистиллированной воды. Раствор охлаждают, приливают 155 см^3 ледяной уксусной кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. pH раствора контролируют на pH-метре и при необходимости доводят pH до $4,9$, прибавляя небольшими порциями раствор NaOH или уксусной кислоты. (Устойчив в холодильнике 6 месяцев).

8.1.4. Приготовление разбавленного ацетатного буферного раствора ($\text{pH} = 4,9 \pm 0,1$)

Концентрированный буферный раствор разбавляют в 10 раз и pH контролируют на pH-метре (устойчив 1 месяц)

8.1.5. Приготовление раствора гидроксида натрия

40 г гидроксида натрия растворяют в воде, доводя объем до 100 см^3 (хранить в полиэтиленовой посуде)

8.1.6. Приготовление раствора алюминона

$0,5 \text{ г}$ алюминона растворяют в 125 см^3 нагретой до кипения дистиллированной воде, раствор охлаждают до комнатной температуры и прибавляют 125 см^3 разбавленного ацетатного буферного раствора. Раствор готов к использованию сразу. Хранить в темной склянке. Устойчив 3 месяца.

8.1.7. Приготовление раствора сульфата аммония

$50,0 \text{ г}$ сульфата аммония растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды.

8.1.8. Подкисленная вода

В 1000 см^3 дистиллированной воды прилить 3 см^3 концентрированной соляной кислоты

8.1.9. 5% раствор аскорбиновой кислоты

5 г аскорбиновой кислоты растворяют в 95 см^3 дистиллированной воды

8.2. Построение градуировочной характеристики (ГХ).

Для построения градуировочной характеристики, выражающей зависимость оптической плотности от массы алюминия в 6 см^3 раствора, используют 5 градуировочных растворов, согласно табл. 1. Каждый раствор приготавливают и анализируют 5 раз.

Градуировочные растворы для ГХ готовят из рабочего градуировочного раствора концентрацией 5 мкг/см³.

Градуировочные растворы для ГХ

Таблица. 1

№ раствора	1	2	3	4	5
Масса алюминия в 6 см ³ град. р-ра, мкг (m)	1	2	5	10	15
Объем рабочего градуировочного р-ра, см ³	0,2	0,4	1,0	2,0	3,0
В каждую пробирку добавить подкисленную дистиллированную воду до общего объема 6 см ³					

Одновременно готовятся нулевые пробы (не менее 2-х). Затем в каждую пробирку добавить последовательно:

- 0,2 см³ сульфата аммония;
- 0,1 см³ аскорбиновой кислоты;
- 2,0 см³ буферного раствора;
- 0,2 см³ алюминона.

После прибавления каждого реактива растворы в пробирках перемешивать.

Через 30 минут после прибавления последнего реактива измерить оптическую плотность при длине волны 540 нм и кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм.

На основании полученных данных находят коэффициенты градуировочной характеристики:

$$D = a + bm \quad (1)$$

где:

D - оптическая плотность раствора, единица оптической плотности;

«a» и «b» - коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов по формулам:

m - масса алюминия в 6 см³ раствора, мкг;

$$a = \frac{\sum [m_i^2] \cdot \sum [\overline{D}_i] - \sum [m_i] \cdot \sum [m_i \cdot \overline{D}_i]}{n \cdot \sum [m_i^2] - [\sum m_i]^2} \quad (2)$$

$$b = \frac{n \cdot \sum [m_i \cdot \overline{D}_i] - \sum [m_i] \cdot \sum [\overline{D}_i]}{n \cdot \sum [m_i^2] - [\sum m_i]^2} \quad (3)$$

где.

\overline{D}_i - оптическая плотность i-го градуировочного раствора (среднее арифметическое 5-ти определений) относительно нулевой пробы, единица оптической плотности;

n - количество градуировочных растворов;

m_i - масса алюминия в 6,0 см³ i-го градуировочного раствора, мкг.

8.3. Отбор проб

На вертикальном прямолинейном участке газохода делают 2 взаимноперпендикулярных отверстия ($\varnothing \approx 2$ см.) и к ним приваривают штуцеры, длиной 1-3 см., закрываемые пробкой (рис 3). Для отбора параллельных проб собирают 2 установки (Прил. 1). Пробоотборные трубки (ГОСТ Р 50820-95) из нержавеющей стали со сменными наконечниками вставляют в отверстие штуцера. К концу пробоотборной трубки при помощи резинового шланга присоединён фильтродержатель с заложенным в него фильтром АФА-ВП.

Так как при отборе проб из горячих источников возможно налипание взвешенных веществ на внутреннюю поверхность пробоотборной трубки, то после отбора проб пробоотборную трубку высушивают при температуре 105 градусов и прочищают тонкой (\varnothing 1мм, неалюминиевой) проволокой с узелком на конце. Взвешенные вещества собирают и анализируют на содержание алюминия. Полученный результат суммируют с результатом, полученным при анализе фильтров. (п.8.4) Пробу отбирают течение 20 минут с оптимальной скоростью 20 $\text{дм}^3/\text{мин.}$, соблюдая условия изокинетичности. Одновременно отбирают 2 параллельные пробы.

Примечание.

Для обеспечения заданной скорости отбора подбирают диаметр носика пробоотборной трубки

$$d = \sqrt{\frac{Q_{\Gamma}}{0,047 \cdot W_{\Gamma}}} \quad (4)$$

где

d - диаметр носика пробоотборной трубки, мм;

W_{Γ} - скорость газа в газоходе в месте отбора проб, м/с;

Q_{Γ} - объемный расход газовой смеси, $\text{дм}^3/\text{мин.}$

После прохождения газом пробоотборной трубки, фильтродержателя и шлангов расход изменится за счет изменения температуры и давления и при прохождении газа через ротаметр аспиратора и во время замера будет равен:

$$Q_p = \frac{Q_{\Gamma} (273 + t_p)}{(273 + t_{\Gamma})} \quad (5)$$

где.

Q_p - расход газа, приведенный к условиям ротаметра, $\text{дм}^3/\text{мин.}$

t_p - температура у ротаметра, $^{\circ}\text{C}$;

t_{Γ} - температура газа в газоходе, $^{\circ}\text{C}$;

После отбора проб фильтры складывают пополам, так, чтобы поверхность фильтра с алюминием находилась внутри и помещают в бумажную «рубашку». Пробы устойчивы при хранении.

8.4. Выполнение измерений

В аналитической лаборатории фильтры с пробой помещают в тигли (платиновые или кварцевые). Смачивают несколькими каплями этилового спирта и озолотят на плитке до обугливания. Одновременно готовят нулевые пробы (не менее двух).

Затем тигли с пробами переносят в муфель и, постепенно повышая температуру ($t = 550-600^{\circ}\text{C}$), озоляют до светлого осадка. После этого тигли охлаждают и добавляют $\approx 0,5$ г пиросульфата калия. Осадок смешивают с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и снова ставят в муфель ($t = 550-600^{\circ}\text{C}$) для сплавления \approx на 1 час (до исчезновения выделяющихся белых паров SO_3).

После охлаждения содержимое тиглей заливают 6 см^3 дистиллированной воды.

Растворяют сплав при нагревании на закрытой электроплитке с равномерным нагревом. Тигли должны быть закрыты крышками, чтобы не допустить упаривания. Затем берут аликвоту от $0,5$ до 6 см^3 , если нужно, доводят дистиллированной водой до объема 6 см^3 . При большом содержании алюминия аликвоту растворяют в колбах $50, 100, 250 \text{ см}^3$, а оттуда уже берут 6 см^3 и далее по методике:

последовательно прибавляют $0,2 \text{ см}^3$ сернокислого аммония, $0,1 \text{ см}^3$ аскорбиновой кислоты, 2 см^3 буферного раствора (рН-4,9), $0,2 \text{ см}^3$ алюминона.

После добавления каждого реактива пробы перемешивают. Через 30 минут измеряют оптическую плотность при длине волны 540 нм . и кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм .

9. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

Массовую концентрацию алюминия C ($\text{мг}/\text{м}^3$) определяют по формуле:

$$C = \frac{m}{U_0} \cdot K \quad (6)$$

$$m = \frac{D - a}{b} \quad (7)$$

$$K = \frac{V_p}{V_a} \quad (8)$$

где:

m - масса алюминия в пробе, мг ;

D - оптическая плотность раствора относительно нулевой пробы, ед. оптической плотности;

« a » и « b » - коэффициенты, найденные по формулам наименьших квадратов (2, 3) при постройке градуировочной характеристики;

K - коэффициент, учитывающий разбавление пробы,

V_p - объем раствора после разбавления, см^3 ;

V_a - объем аликвоты раствора, см^3 ;

U_0 - объем отобранной газовой смеси, приведенной к нормальным условиям (0°C , $101,3 \text{ кПа}$), дм^3 .

$$U_0 = U \frac{273(P - \Delta P_p)}{101,3(273 \pm t_p)} \quad (9)$$

где

U - объем газовой смеси, отобранной на анализ, дм^3 - найденный по формуле:

$$U = T \cdot W \quad (10)$$

где.

T - время пропускания газа через ротаметр, мин .

W - расход газа, $\text{дм}^3/\text{мин}$,

ΔP_p - избыточное давление (разрежение) газа у ротаметра, кПа ,

t_p - температура газовой смеси перед ротаметром, °С,

P - атмосферное давление при отборе проб воздуха, кПа

За результат измерения массовой концентрации алюминия принимается среднее арифметическое результатов 2-х определений

$$C = \frac{C_1 + C_2}{2} \quad (11)$$

где:

C_1 и C_2 - результаты анализа, полученные в параллельных пробах, мг/м³.

10. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

10.1. Контроль размаха значений оптической плотности градуировочного раствора проводится при построении градуировочной характеристики:

$$\frac{D_{i \max} - D_{i \min}}{D_{i \text{ ср}}} \cdot 100 \leq K_{\text{раз}} \quad (12)$$

где:

$K_{\text{раз}}$ - норматив контроля, %;

$D_{i \max}$ и $D_{i \min}$ - максимальное и минимальное значение оптической плотности в i -м градуировочном растворе

$K_{\text{раз}} = 25\%$.

10.2. Контроль погрешности построения градуировочной характеристики проводится при построении градуировочной зависимости.

Результат контроля признается положительным при выполнении условия:

$$\frac{|\overline{D}_i - D_{\text{рас}}|}{D_{\text{рас}}} \cdot 100 \leq K_{\text{гр}} \quad (13)$$

где:

$K_{\text{гр}}$ - норматив контроля, %;

$D_{\text{рас}}$ - оптическая плотность i -го градуировочного раствора, вычисленная по формуле (1) для соответствующего значения m_i ;

\overline{D}_i - среднее арифметическое значение оптической плотности в одной серии градуировочного раствора,

$K_{\text{гр}} = 13\%$

10.3. Периодический контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводится не реже 1 раза в квартал, а также при смене реактивов. Контроль проводится по градуировочным растворам начала, середины и конца диапазона ГХ. Так же контроль проводят перед каждой серией рабочих проб. В этом случае контроль проводят по одной концентрации, значение которой приближается к определяемым величинам. Контрольные растворы готовятся согласно табл.1. Каждый раствор приготавливается и анализируется 2 раза. Результат контроля признается положительным при выполнении условия.

$$\frac{|m_k - m_i|}{m_i} \cdot 100 \leq K_{cm} \quad (14)$$

где:

K_{cm} - норматив контроля, %;

m_i - масса алюминия в $6,0 \text{ см}^3$ i -го контрольного раствора,

(согласно таб. 1), мкг.;

m_k - масса алюминия в $6,0 \text{ см}^3$ контрольного раствора, найденная по формуле (7), мкг

(значение вычисляется как среднее из 2-х определений, расхождение между которыми не может превышать 15%).

$K_{cm} = 20\%$

10.4. Контроль сходимости массовой концентрации алюминия в параллельных пробах

Контролируемым параметром является относительный размах результатов параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому ($\overline{C_i}$) Контроль проводится при выполнении каждого измерения. Результат контроля признается положительным при выполнении условия:

$$\frac{|C_{i \max} - C_{i \min}|}{\overline{C_i}} \cdot 100 \leq R \quad (15)$$

где:

$C_{i \min}$ и $C_{i \max}$ - минимальное и максимальное значение массовой концентрации в параллельных определениях, $\text{мг}/\text{м}^3$;

$\overline{C_i}$ - среднее арифметическое значение параллельных определений, $\text{мг}/\text{м}^3$;

R - норматив контроля, %,

$R = 30\%$.

10.5. Контроль соблюдения условий выполнения аналитической процедуры

Контроль проводится на стадии освоения методики, а также по требованию контролирующей организаций. Цель контроля - выявление возможных ошибок на стадиях обработки фильтра с отобранной пробой. Контроль проводят путем нанесения на фильтр ($10,0 \pm 0,5$) мг оксида алюминия (предварительно прокаленного в течении 2 часов при температуре 600°C). Обработку фильтра с навеской и измерение оптической плотности проводят согласно п. 8.4. Результат контроля признаётся положительным при выполнении условия:

$$\frac{|mK - 5290|}{5290} \times 100 \leq K_{yc} \quad (16)$$

где: **5290** - масса алюминия в 10 мг оксида алюминия, мкг;

K_{yc} - норматив контроля, % ($K_{yc} = 20\%$),

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения записывается в виде:

$$(C \pm 0,25 C), \text{ мкг}/\text{м}^3 \quad (P = 0,95)$$

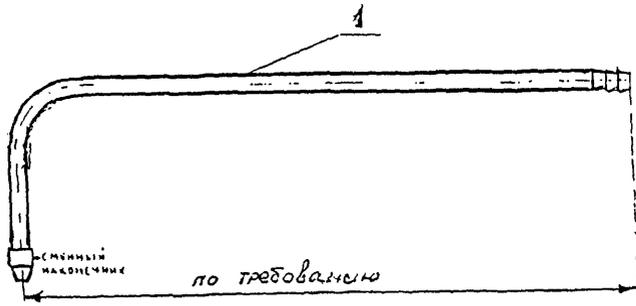


Рис.1

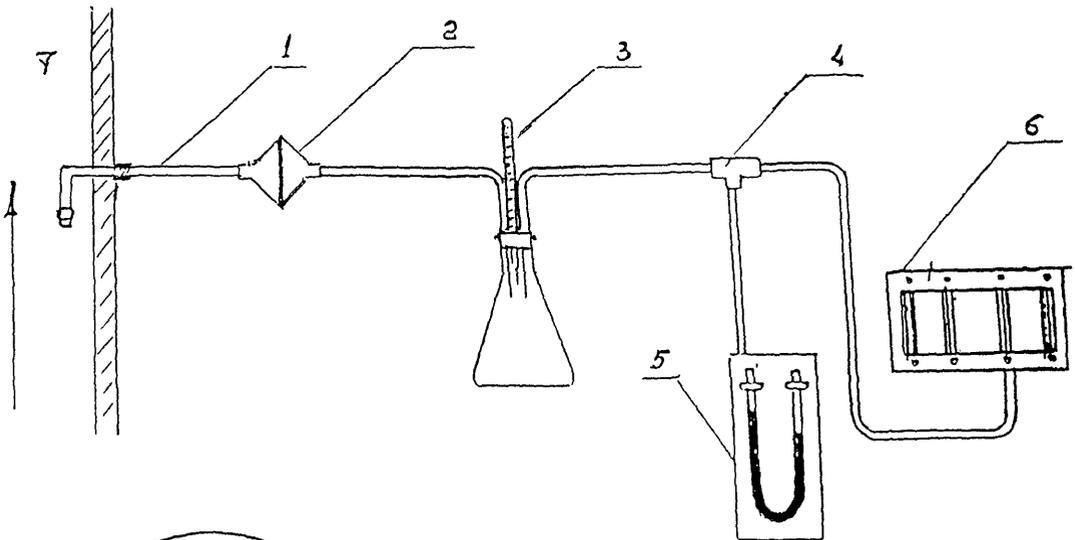


Рис.2

Схема отбора проб.

1. пробоотборная трубка
2. фильтродержатель
3. термометр
4. тройник
5. ртутный манометр
6. аспиратор
7. газоход

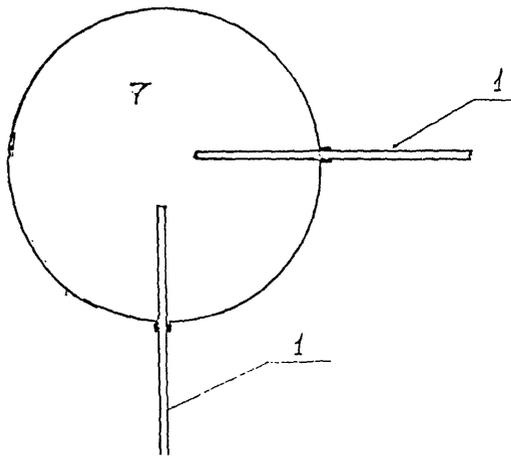


Рис.3

Положение пробоотборных трубок в газоходе при отборе проб

ООО «Научно-производственная и проектная фирма
«ЭКОСИСТЕМА»

СОГЛАСОВАНО:



В.Б. Миляев

УТВЕРЖДАЮ:



Директор
ООО НППФ «Экосистема»

П.А. Богоявленский

8 июля 2005 г.

Дополнения и изменения

к «Методике выполнения измерений массовой концентрации алюминия в
промышленных выбросах в атмосферу фотометрическим методом с алюминием»
М - 12

В соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений» ниже перечисленные разделы методики читать в следующей редакции:

1. Характеристики погрешности измерений

Расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата 2): $0,25 C$, где C – результат измерений массовой концентрации алюминия, $мг/м^3$.

Примечание: указанная неопределенность измерений соответствует границам относительной погрешности $\pm 25\%$ при доверительной вероятности $0,95$.

10. Контроль точности результатов измерений

10.1. Проверка приемлемости выходных сигналов фотоэлектроколориметра, полученных в условиях повторяемости

Проверяемым параметром является размах значений оптической плотности раствора. Проверка осуществляется при проведении градуировки, при периодической проверке градуировочной характеристики и при проведении анализов. Результат проверки признается приемлемым при выполнении условия:

$$\frac{D_{i\max} - D_{i\min}}{D_{i\text{cp}}} \times 100 \leq K_{\text{раз}} \quad (12)$$

где: $K_{\text{раз}}$ - норматив в относительной форме (допускаемое расхождение результатов измерений), соответствующий вероятности $0,95$;

$K_{\text{раз}} = 25\%$;

$D_{i\max}$, $D_{i\min}$ - максимальное и минимальное значения оптической плотности в i -м растворе;

$D_{i\text{cp}}$ - среднее арифметическое значение результатов измерений оптической плотности раствора.

Если результаты измерений не удовлетворяют указанному условию, то необходимо проверить исправность прибора.

10.2. Проверка правильности построения градуировочной характеристики, полученной в условиях повторяемости

Проверка проводится при каждом построении градуировочной характеристики.

Градуировочная характеристика признаётся правильной при выполнении условия:

$$\frac{|\bar{D}_i - D_{рас}|}{D_{рас}} \cdot 100 \leq K_{гр} \quad (13)$$

где: $K_{гр}$ – норматив в относительной форме (допускаемое расхождение результатов измерений), соответствующий вероятности 0,95;

$K_{гр} = 13 \%$;

$D_{рас}$ - оптическая плотность i -го градуировочного раствора, полученная расчетным путем по формуле (1) для соответствующего значения m_i ;

\bar{D}_i – среднее арифметическое значение оптической плотности в одной серии градуировочного раствора.

Если результаты измерений не удовлетворяют указанному условию, то необходимо проверить чистоту посуды и соответствие посуды и реактивов стандартам или техническим условиям. Затем готовят дополнительно две серии градуировочных растворов, проводят измерения и проверяют правильность построения градуировочной характеристики.

10.3. Периодический контроль градуировочной характеристики

Контроль градуировочной характеристики проводится не реже одного раза в квартал, а так же при смене реактивов, места положения фотоэлектроколориметра. Контроль проводится по градуировочным растворам начала, середины и конца градуировочного графика. Так же контроль проводят перед каждой серией рабочих проб. Контрольные растворы готовят согласно табл.1. Каждый раствор приготавливается и анализируется 2 раза. Результат контроля признаётся удовлетворительным при выполнении условия:

$$\frac{|m_k - m_i|}{m_i} \times 100 \leq K_{ст} \quad (14)$$

где: $K_{ст}$ - норматив контроля в относительной форме (допустимое расхождение результата измерения с опорным значением), соответствующий вероятности 0,95;

$K_{ст} = 20\%$;

m_i - масса алюминия в $6,0 \text{ см}^3$ i -го контрольного раствора (согласно табл.1), мкг;

m_k - масса алюминия в $6,0 \text{ см}^3$ контрольного раствора, найденная по формуле (7), мкг. Значение m_k вычисляется как среднее арифметическое значение 2-х определений, расхождение между которыми не должно превышать 15%.

Если результаты измерений не удовлетворяют указанному условию, то необходимо проверить чистоту посуды и соответствие посуды и реактивов стандартам или техническим условиям, затем приготовить дополнительно по два контрольных раствора и повторить контроль.

10.4. Проверка приемлемости полученных значений массовых концентрации алюминия в параллельных пробах

Проверкой приемлемости является относительный размах результатов параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому значению (\bar{C}_i). Проверка проводится при выполнении каждого измерения. Результат проверки признается удовлетворительным при выполнении условия:

$$\frac{|C_{i \max} - C_{i \min}|}{\bar{C}_i} \times 100 \leq R \quad (15)$$

где: R - норматив в относительной форме, соответствующий вероятности 0,95;

R = 30%;

$C_{i \min}$ и $C_{i \max}$ - минимальное и максимальное значения массовой концентрации в параллельных определениях, мг/м³;

\bar{C}_i - среднее арифметическое значение двух параллельных определений, мг/м³.

Если результаты измерений не удовлетворяют указанному условию, то необходимо проверить чистоту посуды и соответствие посуды и реактивов стандартам или техническим условиям, отбор проб и проверку повторить.

10.5. Контроль правильности соблюдения условий выполнения аналитической процедуры

Контроль проводится на стадии освоения методики, а также по требованию контролирующих организаций. Цель контроля – выявление возможных ошибок на стадии обработки фильтра с отобранной пробой. Контроль проводится путем нанесения на фильтр (10,0 ± 0,5) мг оксида алюминия, предварительно прокалённого в течение 2 часов при температуре 600⁰С. Обработку фильтра с навеской и измерение оптической плотности проводят согласно п. 8.4. Результат контроля признаётся удовлетворительным при выполнении условия:

$$\frac{|mK - 5290|}{5290} \times 100 \leq K_{yc} \quad (16)$$

где: 5290 - масса алюминия в 10 мг оксида алюминия, мкг;

K_{yc} - норматив контроля в относительной форме, соответствующий вероятности 0,95;

$K_{yc} = 20\%$.

При постоянной работе рекомендуется регистрировать результаты контроля на контрольных картах, руководствуясь ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. В этом случае нормативы, указанные в МВИ, используют в качестве первоначальных пределов действия, которые затем корректируют по накопленным в лаборатории данным.

Метрологические характеристики МВИ:

Диапазон измерений массовой концентрации алюминия: от 0,0025 до 20 мг/дм³.

Границы относительной погрешности результата измерений (при доверительной вероятности 0,95): $\pm 25\%$

Нормативы контроля точности результатов измерений:

Наименование операции	№ пункта в документе на МВИ	Контролируемая характеристика	Норматив контроля
контроль сходимости результатов измерений оптической плотности градуировочного раствора	10.1.	размах пяти результатов измерений оптической плотности <i>i</i> -го градуировочного раствора, отнесённый к среднему арифметическому (для $P = 0,95$)	$K_{раз} = 25\%$
контроль погрешности построения градуировочной характеристики	10.2.	относительное отклонение среднего значения оптической плотности <i>i</i> -го градуировочного раствора от соответствующего данному раствору значения оптической плотности по градуировочной характеристике	$K_{гр} = 13\%$
контроль стабильности градуировочной характеристики	10.3.	относительное отклонение результата измерений массы алюминия в контрольном растворе от расчётного значения	$K_{ст} = 20\%$
контроль сходимости результатов параллельных определений алюминия	10.4	размах двух результатов определений алюминия в параллельно отобранных пробах, отнесённый к среднему арифметическому (для $P=0,95$)	$R=30\%$
контроль соблюдения условий выполнения аналитической процедуры	10.5	характеристика, вычисляемая по п. 10.5. МВИ	$K_{ус} = 20\%$

Старший научный сотрудник



Г.П.Нежиловский

Методика М-12 прошла с положительным результатом экспертизу в НИИ "АТМОСФЕРА" Госкомитета РФ по охране окружающей среды (Заключение № 105/33-09 от 19.10.1999 г.)