

**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**УТВЕРЖДАЮ**  
Директор ФГУ «Федеральный  
научно-методический центр  
анализа и мониторинга окру-  
жающей среды МПР России»



**И.М. Цветков**

**“23” 2004 г.**

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ**

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ  
МАССОВОЙ ДОЛИ МАРГАНЦА В ПРОБАХ ПЫЛИ  
ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСОВ  
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

**ПНД Ф 13.1.47-04**

**Методика допущена для целей государственного экологического  
контроля**

**МОСКВА  
2004 г.**

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена ФГУ «Федеральный научно-методический центр анализа и мониторинга окружающей среды МПР России» (ФГУ «ФЦАМ МПР России»)

Зам. директора ФГУ «ФЦАМ» -  
главный методолог



С.А. Струков



Разработчик: ФГУ «Федеральный научно-методический центр анализа и мониторинга окружающей среды МПР России» (ФГУ «ФЦАМ МПР России»)  
Адрес: 115114, г. Москва, Кожевнический проезд, 4/5  
Телефон/факс: (095) 235-84-02, 235-62-28.

## ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений концентрации марганца в промвыбросах при массовой доле в пыли (0,02 – 2)% фотометрическим методом.

Методика неприменима при наличии в выбросах окрашенных веществ.

### 1 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1,2.

**Таблица 1**

**Значения показателя точности при определении содержания пыли в  
промышленных выбросах при вероятности  $P=0,95$**

Показатели точности (граница относительной погрешности) $\pm\delta$ , %
25

**Таблица 2**

**Значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики**

Диапазон измерений массовой доли в пыли, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$ ). $\pm\delta$ , %
от 0,02 до 2 вкл.	6	8	16

Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией,

- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

## 2 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

### 2.1 Средства измерений

Спектрофотометр или фотозлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны 530-550 нм

Кюветы с толщиной оптического слоя 50 мм

Аспирационные устройства типа ПУ ТУ 4215-000-11696625

Пневмометрические трубки ГОСТ 17.2.4.06-90

Манометры ТУ 4212-002-40001819

Колбы мерные вместимостью 50, 250, 1000 см<sup>3</sup> ГОСТ 1770-74

Пипетки градуированные вместимостью 5, 10 см<sup>3</sup>, 2 класса точности ГОСТ 29227-91

ГСО с аттестованным содержанием ионов марганца и погрешностью не более 1% при P=0,95

Весы лабораторные, например ВЛР-200 ГОСТ 24104-2001

Гири ГОСТ 7328-2001

Реометр ГОСТ 9932-75

Барометр-анероид ТУ 25-11.1513

Термометры ТЦМ-9210 ТУ 4210-0021328-2997

Термометр стеклянный жидкостной от 0 до 250 °С ГОСТ 28498-90

## 2.2 Вспомогательные устройства

Трубки пылезаборные с набором наконечников	ГОСТ Р 50820-95
Фильтровальные патроны	
Патроны с тканевыми и бумажными фильтрами	
Держатель для фильтров	
Стекловолокно	ГОСТ 10727-74
Вата медицинская	ГОСТ 5556-81
Фильтры АФА	ТУ 95-743-80
Электрошпигта	ГОСТ 14919-83
Трубка резиновая полувакуумная, тип 1	ГОСТ 5496-77
Сушильный шкаф	
Стаканы термостойкие В-1-150, 300 ТС	ГОСТ 25336-82
Воронки для фильтрования, стеклянные	
В-25-50- ХС	ГОСТ 25336-82
Эксикатор	ГОСТ 25336-82
Чашки платиновые и тигли	ГОСТ 6563-75
Фильтры "белая лента" диаметром 9 см	ТУ 6-09-1678-77
Универсальная индикаторная бумага рН	ТУ 09-1181-76

## 2.3 Реактивы

Кислота азотная, х.ч.	ГОСТ 4461-77
Кислота соляная, х.ч.	ГОСТ 3118-77
Кислота серная, х.ч.	ГОСТ 4204-77
Кислота ортофосфорная, х.ч.	ГОСТ 6552-80
Кислота фтористоводородная, чда.	ГОСТ 10484-78
Калий йоднокислый (периодат), чда.	ТУ 6-09-02-364-83
Водорода пероксид, чда.	ГОСТ 10929-76
Калий марганцовокислый, хч.	ГОСТ 20490-75
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72

*Примечание.* Допускается использование средств измерения, оборудования, реактивов и материалов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

### **3 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ**

Метод основан на измерении интенсивности окраски раствора марганцевой кислоты, полученной при окислении ионов двухвалентного марганца до семивалентного йоднокислым калием (периодатом) в сернокислой среде. Оптическую плотность раствора измеряют с помощью фотоэлектроколориметра при длине волны 530-550 нм в кюветках с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

### **4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ**

4.1 При выполнении измерений необходимо соблюдение требований техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

4.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

4.3 Организация обучения работников безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

4.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

4.5 При отборе проб все исполнители должны быть проинструктированы по условиям безопасной работы на предприятии.

### **5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА**

К выполнению измерений и обработке результатов допускаются лица, имеющие специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшие соответствующий инструктаж, освоившие технику фотометрического анализа и уложившиеся в нормативы при выполнении процедур контроля точности результатов измерений.

## 6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	$(20 \pm 5) \text{ } ^\circ\text{C}$ ;
атмосферное давление	$(97,3-104,6) \text{ кПа}$ , $(730-780 \text{ мм рт.ст.})$ ;
влажность воздуха	не более 80 % при температуре $25^\circ\text{C}$ ;
частота переменного тока	$(50 \pm 1) \text{ Гц}$ ;
напряжение в сети	$(220 \pm 22) \text{ В}$ .

## 7 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

### 7.1 Подготовка прибора

Подготовку прибора к работе и оптимизацию условий измерения проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

### 7.2 Приготовление растворов

#### *7.2.1 Приготовление основного и рабочего градуировочных растворов марганца с концентрацией $0,1 \text{ мг/см}^3$ и $0,02 \text{ мг/см}^3$*

Основной градуировочный раствор готовят из ГСО с аттестованным содержанием ионов марганца в соответствии с прилагаемой инструкцией. Помещают  $5 \text{ см}^3$  ГСО раствора состава марганца с концентрацией  $1 \text{ мг/см}^3$  в мерную колбу вместимостью  $50 \text{ см}^3$  и доводят до метки дистиллированной водой.

Концентрация основного градуировочного раствора равна  $0,1 \text{ мг/см}^3$ .

Срок хранения раствора 3 месяца при температуре  $3-4 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

Рабочий градуировочный раствор с концентрацией  $0,02 \text{ мг/см}^3$  готовят путем разбавления основного градуировочного раствора в 5 раз.

Раствор готовят в день проведения анализа.

### **7.2.2 Приготовление градуировочных растворов марганца из соли**

При отсутствии ГСО градуировочные растворы можно приготовить из соли.

Помещают 0,2877 г марганцовокислого калия в стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup>, прибавляют 20 см<sup>3</sup> серной кислоты (1:4) и по каплям при перемешивании пероксид водорода до обесцвечивания раствора. Раствор выпаривают до начала кристаллизации. Остаток растворяют в 20-30 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Полученная массовая концентрация основного градуировочного раствора по марганцу равна 0,1 мг/см<sup>3</sup>.

Раствор хранят в течение 3-х месяцев при температуре 3-4 °С.

Для получения рабочего градуировочного раствора марганца 10,0 см<sup>3</sup> основного градуировочного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой.

Полученная массовая концентрация рабочего градуировочного раствора марганца равна 0,02 мг/см<sup>3</sup>. Раствор готовят в день проведения анализа.

### **7.2.3 Приготовление раствора серной кислоты (1:4)**

Для приготовления раствора одну часть концентрированной серной кислоты ( $\rho=1,84$  г/см<sup>3</sup>) осторожно, при перемешивании приливают к четырем частям дистиллированной воды. Раствор готовят в термостойкой посуде.

### **7.2.4 Приготовление раствора соляной кислоты (1:1)**

Для приготовления раствора смешивают равные количества концентрированной соляной кислоты ( $\rho=1,19$  г/см<sup>3</sup>) и дистиллированной воды.

## **7.3 Построение градуировочного графика**

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией ионов марганца от 0,02 до 0,2 мг в 50 см<sup>3</sup> раствора. Условия анализа, его проведение должны соответствовать п.п. 6 и 10.

Состав и количество образцов для градуировки приведены в таблице 3.



Таблица 3

## Состав и количество образцов для градуировки

Номер образца	Аликвотная часть рабочего градуировочного раствора ( $C=0,02$ мг/см <sup>3</sup> ), помещаемая в мерную колбу вместимостью 50 см <sup>3</sup> , (см <sup>3</sup> )	Масса ионов марганца в градуировочных растворах, мг/50 см <sup>3</sup>
0	0	0
1	1	0,02
2	2	0,04
3	4	0,08
4	6	0,12
5	8	0,16
6	10	0,20

Анализ градуировочных образцов проводят в порядке возрастания их концентрации. Каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных. По результатам полученных измерений может быть рассчитано уравнение линейной зависимости по методу «наименьших квадратов». При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс – массу ионов марганца в мг/50 см<sup>3</sup> пробы.

#### 7.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в месяц или при смене реактивов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в таблице 2).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца для градуировки следующего условия:

$$| X - C | \leq 1,96\sigma_R,$$

где  $X$  – результат контрольного измерения массовой концентрации ионов марганца в образце для градуировки;

$C$  – аттестованное значение массовой концентрации ионов марганца в образце для градуировки;

$\sigma_{R_A}$  – среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

*Примечание.* Допустимо среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения:  $\sigma_{R_A} = 0,84 \sigma_R$ , с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения  $\sigma_R$  приведены в таблице 1.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

## 8 ОТБОР ПРОБ

Отбор проб и измерение параметров газопылевых потоков проводят в соответствии с требованиями ГОСТ Р 50820-95 «Оборудование газоочистное и пылеулавливающее. Методы определения запыленности газопылевых потоков» и ПНД Ф 12.1.2-99 «Методические рекомендации при определении концентраций взвешенных частиц (пыли) в выбросах промышленных предприятий» при установившемся технологическом режиме работы обследуемого оборудования.

Место отбора выбирают на прямолинейных, предпочтительней вертикальных участках газохода, в которых крупные фракции пыли не оседают на стенках газохода под воздействием силы тяжести. Участок должен быть на достаточном удалении от задвижек, дросселей, диффузоров, коллен и вентиляторов. К стенке газохода приваривается штуцер с отверстием по размеру пробоотборной (пылезаборной) трубки.

Отбор проб осуществляется при фиксированном расходе газа, обеспечивающем условия изокинетичности во входном сечении пылезаборного устройства.

При определении запыленности газа методом внешней фильтрации в качестве пылеуловителя применяют патрон с гильзой из фильтровальной бумаги, с тканевым фильтром или фильтр типа АФА. Для предотвращения конденсации влаги патрон снабжают теплоизоляцией.

При определении запыленности газов с высоким исходным содержанием влаги (температура точки росы более 200°C) применяют метод внутренней фильтрации.

Необходимый объемный расход ( $V_r$ ,  $\text{дм}^3/\text{мин}$ ) газа при отборе из газохода с соблюдением правила изокинетического отбора определяют по формуле:

$$V_r = \frac{3,14 \cdot d \cdot 10^{-4} \cdot W_r \cdot 10 \cdot 60}{4} = 4,71 \cdot 10^{-2} \cdot d^2 \cdot W_r, \quad (1)$$

где  $d$  – диаметр сменного наконечника (от 3 до 10 мм);

$W_r$  – скорость газа в газоходе, м/с.

После прохождения газа через всю пробоотборную систему его объем ( $V_p$ ,  $\text{дм}^3/\text{мин}$ ) изменяется за счёт изменения температуры и сопротивления у ротаметра. Объемный расход газа, проходящий через ротаметр, рассчитывают по формуле:

$$V_p = \frac{V_r \cdot (273 + t_p) \cdot (P \pm \Delta P_r)}{(273 + t_r) \cdot (P - \Delta P_p)}, \quad (2)$$

- где  $t_p$  – температура газа у ротаметра, °С;  
 $P$  – атмосферное давление, кПа;  
 $\Delta P_r$  – избыточное давление (+), разрежение (-) в газоходе, кПа;  
 $t_r$  – температура газа в газоходе, °С;  
 $\Delta P_p$  – разрежение у ротаметра, кПа.

Продолжительность отбора пробы устанавливают в зависимости от запыленности газа, производительности аспирационного устройства и типа пылеуловителя.

После удаления фильтров пробоотборную трубку прочищают тонкой проволокой с узелком на конце. Пыль, вычищенную из трубки, необходимо собрать и взвесить, чтобы в дальнейшем ввести поправку при расчете запыленности. Вынутый из патрона бумажный фильтр с пылью закрывают так, чтобы пыль из него не могла высыпаться. Перед взвешиванием фильтр выдерживают в эксикаторе не менее 2-3 часов.

## 9 ПОДГОТОВКА ПРОБ К АНАЛИЗУ

Фильтры озоляют в тигле, отбирают навеску пыли массой 0,2 – 0,5 г и разлагают одним из следующих способов.

**Способ 1.** Пробу помещают в стакан вместимостью 100-150 см<sup>3</sup>, прибавляют 10-15 см<sup>3</sup> соляной кислоты (1:1), 5 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты и растворяют при нагревании. После растворения прибавляют 20 см<sup>3</sup> серной кислоты (1:4) и выпаривают до начала выделения паров серной кислоты.

После охлаждения прибавляют 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, растворяют соли при нагревании и отфильтровывают осадок через фильтр «белая лента» диаметром 9 см, промывая его горячей водой. Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

**Способ 2.** Пробу помещают в платиновую чашку, смачивают водой, прибавляют 1-3 см<sup>3</sup> серной кислоты (1:4), 5-7 см<sup>3</sup> фтористоводородной кислоты и выпаривают до выделения паров серной кислоты. К остатку прибавляют 50-60 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 7-8 см<sup>3</sup> серной кислоты (1:4) и

нагревают до растворения солей. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

## 10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Аликвоту раствора 5 – 25 см<sup>3</sup> помещают в стакан вместимостью 100 - 150 см<sup>3</sup>, разбавляют до 30 см<sup>3</sup> дистиллированной водой, прибавляют 10 см<sup>3</sup> ортофосфорной кислоты, 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты, 0,3-0,4 г периодата калия, доводят до кипения и продолжают нагревание при температуре 60-90°С в течение 15-20 мин. Охлаждают, переносят в мерную колбу на 50 см<sup>3</sup>, и доводят до метки дистиллированной водой.

Оптическую плотность измеряют при длине волны 530-550 нм в кювете с толщиной оптического слоя 50 мм. В качестве раствора сравнения используют раствор холостой пробы, проведенный через весь ход анализа.

## 11 ОБРАБОТКА (ВЫЧИСЛЕНИЕ) РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Объем отобранной пробы газа ( $V_r$ , дм<sup>3</sup>) вычисляют по формуле:

$$V_r = V_p \cdot \tau, \quad (3)$$

где  $V_p$  – объемный расход газа, проходящий через ротаметр, дм<sup>3</sup>/мин;

$\tau$  – время отбора пробы, мин.

Объем отобранной пробы газа, приведенный к нормальным условиям ( $V_0$ , дм<sup>3</sup>) приводят по формуле:

$$V_0 = \frac{273 \cdot V_r (P \pm \Delta P_p)}{101,3 \cdot (273 + t)}, \quad (4)$$

где  $P$  – атмосферное давление, кПа;

$\Delta P_p$  – разрежение (-), избыточное давление (+) перед аспиратором, кПа;

$t$  – температура газовой пробы перед аспиратором, °С.

11.2 Концентрацию пыли ( $B$ ,  $г/м^3$ ) в газовом потоке при нормальных условиях определяют по формуле:

$$B = \frac{(m_1 \pm a + b)}{V_0} \cdot 1000, \quad (5)$$

где  $m_1$  – увеличение массы фильтра, г;

$a$  – изменение массы пустого (контрольного) фильтра, при повторном взвешивании, г;

$V_0$  – объем отобранного газа, приведенный к нормальным условиям,  $дм^3$ ;

$b$  – количество пыли, осевшей в пробоотборной трубке, г.

11.3 Массовую долю марганца в пыли ( $X$ , %) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{y \cdot V \cdot 100}{m \cdot V_1}, \quad (6)$$

где  $y$  – масса марганца, найденная по градуировочному графику, г;

$V$  – общий объем раствора,  $см^3$ ;

$V_1$  – аликвота раствора,  $см^3$ ;

$m$  – масса навески, г.

За результат анализа  $X_{cp}$  принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений аликвоты поглотительного раствора  $X_1$  и  $X_2$

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq r \cdot (X_1 + X_2)/200, \quad (7)$$

где  $r$  – предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 4.

Таблица 4

Значения предела повторяемости при вероятности  $P=0,95$ 

Диапазон измерений, %	Предел повторяемости (относительное значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), г, %
от 0,02 до 0,2 вкл.	17

При невыполнении условия (7) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 5.

Таблица 5

Значения предела воспроизводимости при вероятности  $P=0,95$ 

Диапазон измерений, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0,02 до 2 вкл.	22

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

## 12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат анализа  $X_{cp}$  в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:  $X_{cp} \pm \Delta, P=0,95$ ,

где  $\Delta$  - показатель точности методики.

Значение  $\Delta$  рассчитывают по формуле:  $\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X_{cp}$ . Значение  $\delta$  приведено в таблице 1.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:  $X_{cp} \pm \Delta_n$ ,  $P=0,95$ , при условии  $\Delta_n < \Delta$ , где

$X_{cp}$  – результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_n$  - значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа.

**Примечание.** При представлении результата анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

- количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата анализа;
- способ определения результата анализа (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

### **13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ**

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

#### ***Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля***

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры  $K_*$  с нормативом контроля  $K$ .



Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле

$$K_k = | C_{cp} - C | \quad (8)$$

где  $C_{cp}$  – результат анализа массовой концентрации ионов марганца в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (7) раздела 11.3;

$C$  – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_n,$$

где  $\pm \Delta_n$  – характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

*Примечание.* Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения:  $\Delta_n = 0,84 \cdot \Delta$ , с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (10)$$

При невыполнении условия (10) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (10) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Периодичность оперативного контроля процедуры анализа, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ**

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

620219, Екатеринбург,  
ГСП-824,  
ул. Красноармейская, 4, каб. 224

Факс: (3432) 302-117  
Телефон: (3432) 502-295  
E-mail: paneva@unim.ru

«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY» - STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE

Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str.,  
620219, GSP-824, Ekaterinburg,  
Russia

Fax: (3432) 502-117  
Phone: (3432) 502-295  
E-mail: paneva@unim.ru

**СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.02.03.047 / 2004**

**CERTIFICATE**

об аттестации методики выполнения измерений

Методика «Определение содержания пыли в промышленных выбросах. Определение массовой доли марганца в пыли фотометрическим методом».

разработанная ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России (г. Москва).

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1. Значения показателя точности при определении содержания пыли в промышленных выбросах при вероятности  $P=0.95$

Показатель точности (границы относительной погрешности)  $\pm \delta$ , %

25

2. Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости при определении массовой доли марганца в пыли

Диапазон измерений, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , %	Показатель точности (границы относительной погрешности для вероятности $P=0.95$ ), $\pm \delta$ , %
от 0.02 до 2 вкл.	6	8	16

3. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при определении массовой доли марганца в пыли (для доверительной вероятности  $P=0.95$ )

Диапазон измерений, %	Предел повторяемости (относительное значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), $r$ , %	Предел воспроизводимости (относительное значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученных в разных лабораториях), $R$ , %
от 0.02 до 2 вкл.	17	22

4. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений массовой доли марганца в пыли (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений массовой доли марганца в пыли (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрिलाбораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов измерений описаны в документе, который публикуется в Руководстве по качеству лаборатории.

5. Дата выдачи свидетельства 02.02.2004

Зам. директора по научной работе

ЮВИНСКИЙ

