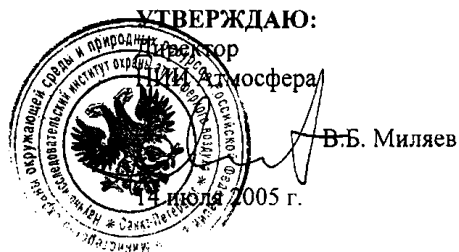


Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха
НИИ Атмосфера



Дополнения и изменения

к «Методике выполнения измерений массовой концентрации хрома
шестивалентного в промышленных выбросах фотометрическим методом»
ПНД Ф 13.1.31-02

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 хрома шестивалентного, $\text{мг}/\text{м}^3$.

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

Стандартное отклонение повторяемости результатов измерений массовой концентрации хрома шестивалентного, полученное на искусственных смесях (выраженное в относительной форме) $\sigma_r = 5\%$

10. Контроль точности результатов измерений

10.1 Проверка приемлемости выходных сигналов фотозлектроколориметра, полученных в условиях повторяемости

Контролируемым параметром является размах двух 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:

$$\frac{D' - D''}{D} \times 100 \leq \tau_{\phi} \quad (12)$$

где: τ_{ϕ} - норматив в относительной форме (допускаемое расхождение результатов измерений), соответствующий вероятности 0,95;

$\tau_{\phi} = 5\%$;

D' , D'' - максимальное и минимальное значения оптической плотности раствора, е.о.п;

D - среднее арифметическое значение результатов измерений оптической плотности раствора, е.о.п.

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

10.2 Проверка приемлемости градуировочной характеристики, полученной в условиях повторяемости

Градуировочная характеристика признаётся приемлемой при выполнении условия:

$$\sqrt{\frac{\sum [\bar{D}_i - (A - Bm_i)]^2 \times 100^2}{(n-2) \times \left(\frac{\sum \bar{D}_i}{n}\right)}} \leq K_r \quad (13)$$

где: K_r - норматив в относительной форме (стандартное отклонение результатов измерений оптической плотности растворов в середине шкалы), соответствующий вероятности 0,95;

$K_r = 3 \%$;

\bar{D}_i - оптическая плотность i - го градуировочного раствора (среднее арифметическое значение результатов по трем сериям измерений) относительно холостой пробы;

n - количество градуировочных растворов; $n=6, 5$.

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 приемлемость градуировочной характеристики по всем пяти сериям.

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. Для проведения контроля используются два контрольных раствора, идентичных градуировочным растворам № 2 и № 5 в соответствии с табл. 4 и 5. Контроль проводят для каждой градуировочной характеристики. При контроле осуществляют две серии измерений (две мерные колбы с раствором № 2 и № 5, каждый раствор подвергается фотометрическому анализу дважды).

Результат контроля признаётся удовлетворительным при выполнении условия:

$$\frac{|m^* - m_k|}{m_k} \times 100 \leq K_p \quad (14)$$

где: K_p - норматив контроля в относительной форме (допустимое расхождение результата измерения с опорным значением), соответствующий вероятности 0,95;

$K_p = 10 \%$;

m_k - расчетное значение массы хрома шестивалентного в контрольном растворе (см. табл. 4 и 5), мкг;

m^* - среднее значение массы хрома шестивалентного для двух серий измерений, мкг (каждое значение массы находится по градуировочной характеристике, исходя из результата измерений оптической плотности каждого контрольного раствора).

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 проверку.

10.4. Контроль правильности измерения концентрации массы хрома шестивалентного в анализируемом растворе

Контроль правильности измерения концентрации массы хрома шестивалентного в растворе осуществляется при смене реактивов, на этапе освоения МВИ, по требованию организации, осуществляющей надзор за аттестованными МВИ. Результат контроля признаётся удовлетворительным при выполнении условия:

$$\frac{m_1 - m_2}{m_{cp}} \times 100 \leq R \quad (15)$$

где: R - норматив контроля в относительной форме (допустимое расхождение результатов измерений с опорным значением), соответствующий вероятности 0,95;

R = 15%;

m_1, m_2 – значения масс шестивалентного хрома в параллельных измерениях, мкг;

m_{cp} - среднее арифметическое значение результатов параллельных измерений, мкг.

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

10.5. Контроль правильности измерений массы хрома шестивалентного, нанесенного на фильтр

Данная контрольная операция позволяет выявить погрешности, возникающие на стадиях, следующих за отбором пробы. Контроль осуществляют на этапе освоения МВИ, по требованию организации, осуществляющей надзор за аттестованными МВИ.

Добавка шестивалентного хрома на фильтр (в фильтрующий патрон) осуществляется из раствора, приготавливаемого на основе ГСО.

От 3 до 5 см³ ГСО раствора шестивалентного хрома помещают в мерную колбу, вместимостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой, раствор перемешивают.

Для анализа на основе ГХ 1 из раствора отбирают пипеткой 2 – 5 см³ аликвоты и помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой, раствор перемешивают.

Для анализа на основе ГХ 2 из раствора отбирают пипеткой 10-20 см³ аликвоты и помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой, раствор перемешивают.

Фильтр или патрон помещают в термостойкий стаканчик. Из полученного раствора отбирают пипеткой 1,0 см³ и равномерно (каплями) наносят на фильтр или в патрон, находящийся в стаканчике. Готовят две параллельные пробы. Затем проводят анализ в соответствии с п. 8.2 методики.

Массу шестивалентного хрома, нанесенного на фильтр (m_{ϕ} , мкг) рассчитывают по формуле:

$$m_{\phi} = \frac{C_{\text{гсо}} \times V_{\text{гсо}} \times V_a \times V_d}{100 \times 100} \quad (16)$$

где: $C_{\text{гсо}}$ - массовая концентрация хрома шестивалентного согласно паспорту на экземпляр ГСО, мг/дм³ (мкг/см³);

$V_{\text{гсо}}$ - объем ГСО, отбираемый пипеткой, см³;

V_a - объем аликвоты, пошедший на разбавление ГСО, см³;

V_d - объем раствора нанесенного на фильтр (патрон), см³.

Результат контроля считается удовлетворительным (для каждой ГХ) при выполнении условия:

$$\left| \frac{m_{\phi} - m_{\text{ср}}^*}{m_{\phi}} \right| \cdot 100 \leq K_m \quad (17)$$

где: K_m - норматив контроля в относительной форме (допустимое расхождение результатов измерений с опорным значением), соответствующий вероятности 0,95;

$K_m = 18\%$;

$m_{\text{ср}}^*$ - среднее арифметическое значение результатов двух параллельных анализов

(m_{1}^* , m_{2}^*), мкг;

$m_{1,2}^*$ - масса хрома шестивалентного в двух параллельных анализах (мкг), которая рассчитывается по формуле:

$$m_{1,2}^* = \frac{m_{\text{ср}} \cdot V_a \cdot 10}{V_d}$$

(обозначения см. формула 11).

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.