ООО «Сиб-СТРИМ»

	Методика (метод) измерений	***МУ 08–47/355***

ВОЗДУХ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ. ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Аттестована аккредитованной метрологической службой ТПУ
Аттестат аккредитации
№ *01.00143–2013 от 11.12.2013*

Регистрационный номер в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений ФР.1.31.2014.17902

Томск
2014

gost.e-ecolog.ru

ООО «Сиб-СТРИМ»

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ООО «Сиб-СТРИМ»

_____ В.В. Мошкин

30 апреля 2014 г.

Методика (метод) измерений

МУ 08–47/355

ВОЗДУХ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ. ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

СВЕДЕНИЯ О РАЗРАБОТКЕ

РАЗРАБОТАНА

ООО «Сиб–СТРИМ»

634055, г. Томск, ул. Вавилова, 16-52

тел/факс (3822) 49-31-74

e-mail: gost.e-ecolog.ru

ТОО «МАНГИСТАУСКИЙ АТОМНЫЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ-КАЗАТОМПРОМ»

130000, Казахстан, Мангистауская обл., г. Актау, Промзона, а/я 248,
тел/факс 8 (7292) 31-43-64

СВЕДЕНИЯ ОБ АТТЕСТАЦИИ

АТТЕСТОВАНА аккредитованной метрологической службой Томского политехнического университета,
аттестат об аккредитации № 01.00143–2013 от 11.12.2013

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

e-mail: gost.e-ecolog.ru

Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений
№ 08–47/355.01.00143-2013.2014,
выдано 04.04.2014

СВЕДЕНИЯ О РЕГИСТРАЦИИ

Регистрационный номер в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений ФР.1.31.2014.17902

Введена впервые

Национальный исследовательский
Томский Политехнический Университет

Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30

gost.e-ecolog.ru
e-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО
ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ
№ 08–47/355.01.00143-2013.2014

Методика измерений массовой концентрации серной кислоты в воздухе рабочей зоны,

разработанная ТОО «Мангистауский атомный энергетический комбинат - Казатомпром» (Казахстан, 130000, Мангистауская обл., г. Актау, Промзона) и ООО «Сиб-СТРИМ» (Россия, 634055, г. Томск, ул. Вавилова, 16-52)

и регламентированная в МУ 08-47/355 Воздух рабочей зоны. Турбидиметрический метод измерений массовой концентрации серной кислоты, 2014 г., 15 с.

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (ГОСТ 8.010)

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы и теоретических исследований методики измерений.
В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатели прецизионности (относительные значения), %				Показатель точности (границы относительной погрешности при P= 0, 95), $\pm\delta_л$ %
	Стандартное отклонение повторяемости σ_r	Стандартное отклонение внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{R_л}$	Предел повторяемости при P=0,95, r	Предел внутрилабораторной прецизионности при P=0,95, Rл	
От 0,2 до 2 включ.	10	10	11	28	25

Проректор по научной работе и инновациям _____ **М.А. Сонькин**

Директор Центра метрологии _____ **Т.В. Данилова**

Дата выдачи: 04.04.2014 г.

Рекомендуемый срок пересмотра
методики (метода) измерений 04.04.2019 г.

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08-47/355) предназначен для определения массовой концентрации аэрозоля серной кислоты в воздухе рабочей зоны и устанавливает турбидиметрический метод измерений в диапазоне концентраций от 0,2 до 2 мг/м^3 .

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей методике измерений использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

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 12.1.019–79 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.4.009–83 Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

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

ГОСТ 3118–77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4108-72 Реактивы. Барий хлорид 2-водный. Технические условия

ГОСТ 4145-74 Калий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4204 – 77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4212–76 Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная

ГОСТ 10164-75 Реактивы. Этиленгликоль. Технические условия

ГОСТ 14262-78 Реактивы. Кислота серная особой чистоты

ГОСТ 18300 -72 Спирт этиловый ректификованный

ГОСТ 20903–75 Кюветы прямоугольные кварцевые для спектрофотометров Основные размеры. Технические требования

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования*)

*) В РФ действует ГОСТ Р 53228–2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования

ГОСТ 25336–82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры. Размеры

ГОСТ 27025– 86 Реактивы. Общие указания по проведению испытаний

ГОСТ 29227–91 (ИСО 835-1–81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

Примечание - При использовании настоящей методики целесообразно проверить действие ссылочных стандартов на территории РФ (РК) по соответствующему указателю стандартов, составленному на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящими методическими указаниями, следует руководствоваться замененным (измененным) стандартом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей методике применены термины и определения по ГОСТ 12.1.005.

4 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИКИ

Методика измерений массовой концентрации серной кислоты в воздухе рабочей зоны обеспечивает получение результатов с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Относительные значения приписанных характеристик случайной (показатель внутрилабораторной прецизионности, показатель повторяемости) и общей (показатель точности) погрешности методики при P = 0,95

Диапазон измеряемых концентраций, мг/м^3	Показатели прецизионности		
	повторяемость (стандартное отклонение повторяемости), σ_r, %	внутрилабораторная прецизионность (стандартное отклонение внутрилабораторной прецизионности), $\sigma_{Rл}$, %	точность (границы относительной погрешности), $\pm\delta_л$, %
От 0,2 до 2,0 включ.	4	10	25

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений соблюдают следующие требования:

5.1 При выполнении измерений необходимо соблюдать правила техники безопасности, установленные при работе с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005.

5.2 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004.

5.3 Лаборатория должна иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5.4 При работе с электроприборами необходимо соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и (или) обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие опыт работы в химической лаборатории, владеющие техникой фотометрического анализа, освоившие методику измерений и получившие удовлетворительные результаты оперативного контроля процедуры измерений.

7 УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При приготовлении растворов и подготовки проб к анализу соблюдают следующие внешние условия:

- температура окружающей среды (15 – 30) °С;
- относительная влажность воздуха не более 80% при 25 °С;

Выполнение измерений проводят в условиях, рекомендуемых в руководстве по эксплуатации к прибору.

8 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, ПОСУДА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

8.1 Средства измерений

Концентрационный фотоколориметр (КФК) или спектрофотометр, позволяющие измерять оптическую плотность при λ = 365 нм

Кюветы с длиной оптического пути 10 мм

Весы лабораторные аналитические с ценой деления не более 0,1 мг ГОСТ 24104

Дозаторы пипеточные с дискретностью
установки доз 0,01–1,0 см^3 [1]

Средства измерений для определения микроклиматических условий (температура, давление во время отбора) с техническими характеристиками в соответствии с ГОСТ 12.1.005

Аспиратор, обеспечивающий отбор проб воздуха с указанными в данной методике параметрами, например, ПУ-4Э [2]

Пипетки стеклянные вмест. 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 см^3
2 класса точности ГОСТ 29227

Колбы мерные вместимостью 100 и 1000 см^3
2 класса точности ГОСТ 1770

Пробирки мерные вместимостью не менее 15 см^3 ГОСТ 1770

pH-метр, обеспечивающий измерения в диапазоне от 3 до 10 ед. pH с погрешностью ±0,05 ед. pH

8.2 Государственные стандартные образцы

При выполнении измерений используют государственные стандартные образцы состава сульфат-ионов со следующими метрологическими характеристиками:

- Массовая концентрация сульфат-ионов, г/дм^3
(интервал аттестованных значений) 0,95 – 1,05
- Границы значений относительной погрешности, %
при P = 0,95 ±1,0

8.3 Вспомогательные устройства

Патроны для фильтров

Фильтры АФА-ХП-20, АФА-ХА -20

Пробирки колориметрические плоскодонные из бесцветного стекла, высота 150 мм, внутренний диаметр 15 мм

Стаканы химические термостойкие вместимостью 50 см^3 ГОСТ 25336

Стеклянные палочки

Сменные наконечники к дозаторам на (0,01–10,0) см^3

Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента»

П р и м е ч а н и я

1 Допускается использование других средств измерений утвержденных типов, обеспечивающих измерения с установленной точностью.

2 Допускается использование другого оборудования, материалов и реактивов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

8.4 Реактивы

Кислота серная ос. ч.	ГОСТ 14262
или кислота серная х. ч.	ГОСТ 4204
Калий сернокислый	ГОСТ 4145
Барий хлористый 2-водный	ГОСТ 4108
Этиленгликоль	ГОСТ 10164
Кислота соляная, х. ч.	ГОСТ 3118
Спирт этиловый (этанол), ректификат	ГОСТ 18300
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709

9 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию сульфат-ионов определяют турбидиметрическим методом, считая, что присутствие сульфат-ионов обусловлено аэрозолем серной кислоты. Метод турбидиметрии основан на измерении ослабления интенсивности светового потока, прошедшего через раствор, содержащий взвешенные вещества. Для получения взвеси – нерастворимого сульфата бария – в пробу, содержащую серную кислоту, добавляют раствор хлорида бария. Светорассеяние в направлении падающего луча (в единицах оптической плотности), пропорциональное массовой концентрации сульфата бария, измеряют при длине волны 365 нм.

Чувствительность определения серной кислоты составляет 4,0 мкг в пробе.

10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка лабораторной посуды, приготовление растворов, установление градуировочной характеристики, отбор проб воздуха.

10.1 Подготовка лабораторной посуды

Новую лабораторную стеклянную посуду, пипетки, фарфоровые стаканы промывают хромовой смесью и многократно дистиллированной водой. Посуду после мытья прокаливают, высушивают в сушильном шкафу. Рабочие поверхности кювет промывают в соответствии с РЭ на фотоколориметр.

10.2 Приготовление растворов

10.2.1 Раствор хлорида бария с массовой долей 5 %

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят (5,9 ± 0,1) г хлористого бария и доводят до метки дистиллированной водой.

10.2.2 Раствор соляной кислоты с массовой долей приблизительно 0,3 %

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ с небольшим количеством дистиллированной воды вносят 0,3 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор устойчив в течение месяца, сохраняют в склянке с плотно закрывающейся пробкой.

10.2.3 Составной реактив

1 часть раствора хлорида бария с массовой долей 5 % смешивают с 3 частями этиленгликоля и 3 частями этилового спирта. pH раствора доводят раствором соляной кислоты 0,3 % до значения pH 2,5 – 2,8 (контролируют pH-метром) и оставляют на 2 суток. После выстаивания реактив при наличии осадка фильтруют через фильтр "синяя лента". Раствор устойчив, хранят в склянке с плотно закрывающейся пробкой. Срок хранения раствора 2 месяца.

10.2.4 Основной раствор, содержащий 100 мг/$дм^3$ сульфат-ионов готовят из государственного стандартного образца состава сульфат-ионов с аттестованной концентрацией 1,0 мг/$см^3$:

в мерную колбу вместимостью 25,0 $см^3$ вносят 2,5 $см^3$ раствора ГСО и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Рекомендуется использовать инструкцию по применению государственных стандартных образцов.

При отсутствии ГСО основной раствор готовят из калия сернокислого.

Калий сернокислый сушат при температуре (120 – 150) °С в течение 2 ч. Навеску (0,1776 ± 0,0002) г вносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и

доводят до метки дистиллированной водой. 1 $см^3$ раствора содержит 0,1 мг сульфат-ионов. Срок хранения раствора 3 месяца.

Относительная погрешность приготовления данных растворов не превышает 3 % отн.

10.3 Установление градуировочной характеристики

Подготовку фотоэлектроколориметра или спектрофотометра проводят в соответствии с руководством по эксплуатации прибора.

В восемнадцать пробирок (по 3 пробирки для каждого градуировочного раствора) мерной пипеткой или с помощью дозатора вносят рабочий раствор, содержащий 100 $мг/дм^3$ сулфат-ионов и дистиллированную воду в соответствии с рекомендациями таблицы 2.

Таблица 2 – Растворы для установления градуировочной характеристики

№ градуировочного раствора	Объем раствора сульфат-ионов (100 $мг/дм^3$), $см^3$	Объем дистиллированной воды, $см^3$	Содержание серной кислоты, мкг
1	0	3	0
2	0,04	2,96	4,0
3	0,06	2,94	6,0
4	0,08	2,92	8,0
5	0,10	2,90	10,0
6	0,20	2,80	20,0

В каждую пробирку добавляют по 2 $см^3$ составного реактива и осторожно перемешивают, избегая образования воздушных пузырьков. Получают шкалу градуировочных растворов, соответствующих содержанию сульфат-ионов, приведенному в таблице 2. Через 10 мин измеряют оптическую плотность каждого градуировочного раствора в порядке возрастания массовой концентрации сульфат-ионов в кюветах с толщиной слоя 10 мм при длине волны 365 нм в сравнении с холостым раствором (раствор № 1). Перед помещением в кювету фотоэлектроколориметра содержимое пробирки необходимо взболтать. Проводят измерения каждого раствора. Вычисляют среднее арифметическое полученных значений оптической плотности в трех пробирках и строят градуировочный график в координатах «оптическая плотность – содержание серной кислоты, мкг».

10.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в 3 месяца или при смене партии реактивов, или после ремонта прибора. Средствами контроля являются вновь приготовленные градуировочные растворы, массовая концентрация сульфат-ионов в которых соответствует разным точкам диапазона измерений. Например, растворы с содержанием сульфат-ионов 6,0; 8,0 и 10,0 мкг. Измеряют оптическую плотность (по два измерения для каждой точки диапазона) и находят среднее арифметическое полученных значений. При помощи имеющейся градуировочной характеристики находят содержание сульфат-ионов в образце для контроля. Рассчитывают относительное отклонение по формуле: $\delta_{град} = \frac{|C_{измер} - C_{аттес}|}{C_{аттес}} \cdot 100\%$.

Градуировочный график считается стабильным, если относительное отклонение среднего результата измерений от истинного значения не превышает 10 %. В противном случае строят новый градуировочный график.

10.5 Отбор и хранение проб воздуха

Воздух аспирируют через аналитические аэрозольные фильтры АФА-ХП или АФА-ХА со скоростью от 5 до 10 дм^3/мин. Одновременно проводят отбор двух параллельных проб, подключенных к одному аспиратору. Отобранные пробы транспортируют в полиэтиленовых пакетах, в лаборатории хранят в эксикаторе. Срок хранения проб в герметичной упаковке не ограничен.

Для определения 0,2 мг/м^3 серной кислоты необходимо отобрать 60 дм^3 воздуха.

10.6 Предварительная подготовка проб

Одновременно проводят подготовку двух параллельных отобранных проб и холостую пробу (используют чистый фильтр той же марки из упаковки.)

Фильтр с пробой помещают в стакан (фарфоровый или стеклянный термостойкий) вместимостью не менее 50 см^3, наносят на фильтр 1 см^3 этилового спирта и добавляют 6 см^3 горячей дистиллированной воды, промывают фильтр и тщательно отжимают стеклянной палочкой. Промывку дистиллированной водой повторяют дважды. Промывные растворы помещают в мерную пробирку и измеряют суммарный объем. К 3 см^3 пробы добавляют 2 см^3 составного реактива и осторожно перемешивают, избегая образования воздушных пузырьков.

Измерения оптической плотности проводят через 10 минут, перед помещением в кювету фотоэлектроколориметра содержимое пробирки взбалтывают. Взвесь оптически устойчива в течение нескольких часов.

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

11.1 Раствор переливают в кювету с расстоянием между гранями 10 мм и измеряют оптическую плотность анализируемой пробы и холостой пробы при длине волны 365 нм в сравнении с дистиллированной водой.

11.2 Вычисляют оптическую плотность анализируемой пробы с учетом холостой пробы.

12.3. Аналогично проводят измерения для второй параллельной анализируемой пробы.

11.4 По градуировочному графику находят содержание серной кислоты в анализируемом растворе **G**, мкг.

Концентрацию серной кислоты в мг/м^3 воздуха X вычисляют по формуле:

$$X = \frac{G \cdot V_1}{V \cdot V_{20}},$$

где G – количество серной кислоты, найденное в анализируемом объеме пробы, мкг;

V_1 – общий объем пробы воздуха, см^3;

V – объем аликвоты, взятый для анализа, см^3;

V_{20} – объем воздуха, взятый для анализа, дм^3, приведенный к стандартным условиям по формуле:

$$V_{20} = \frac{V_1 \cdot (273 + 20) \cdot P}{(273 + t) \cdot 101.33},$$

где P – барометрическое давление, кПа;

t – температура воздуха на месте отбора пробы.

12 ВЫЧИСЛЕНИЕ ОКОНЧАТЕЛЬНОГО РЕЗУЛЬТАТА ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 За результат измерения $\overline{X}$ принимают среднее арифметическое значение двух результатов измерений, полученных в условиях повторяемости X_1, X_2 (параллельных определений), для которых выполняется условие:

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 \cdot r \cdot \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (1)$$

где r - предел повторяемости.

Значения предела повторяемости приведены в таблице 3.

12.2 При невыполнении условия (1) отбирают еще одну аликвоту подготовленной пробы и получают дополнительно еще один результат измерения. За результат измерений принимают среднее арифметическое трех результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, для которых выполняется условие:

$$\left|X_{\max} - X_{\min}\right| \le 0{,}01 \cdot CR_{0,95}(3) \cdot \frac{X_1 + X_2 + X_3}{3}, \qquad (2)$$

где $CR_{0,95}(3)$ - критический диапазон.

Значения критического диапазона приведены в таблице 3.

12.3 При невыполнении условия (2) в качестве окончательного результата измерений принимают медиану трех результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (параллельных определений). Дополнительно выявляют и устраняют причины, приводящие к невыполнению условия (1).

Таблица 3 – Относительные значения пределов повторяемости для двух результатов единичного анализа и критической разности для трех результатов анализа, P = 0,95

Диапазон концентраций, мг/м^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в одной лаборатории в условиях повторяемости), r, %	Критический диапазон (относительное значение допускаемого расхождения между наибольшим и наименьшим трех результатов измерений, полученных в одной лаборатории в условиях повторяемости), $CR_{0,95}(3)$, %
От 0,2 до 2,0 включ.	11	14

13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

13.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости:

$$\left|\overline{X}_1 - \overline{X}_2\right| \le 0{,}01 \cdot R \cdot \frac{\overline{X}_1 + \overline{X}_2}{2}, \qquad (3)$$

где $\overline{\overline{X}}_1$ и $\overline{\overline{X}}_2$ – результаты измерений массовой концентрации сульфат-ионов, полученные в разных лабораториях – средние арифметические двух результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, для которых выполняется условие (1).

13.2 При выполнении условия (3) приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 4.

Т а б л и ц а 4 – Относительное значение предела внутрилабораторной прецизионности

Диапазон измерений, мг/м^3	Предел внутрилабораторной прецизионности (допускаемое расхождение между двумя результатами измерений, полученными в условиях внутрилабораторной прецизионности) $R_л$, мг/м^3
От 0,2 до 2,0 включ.	28

14 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

14.1 Результат анализа представляют в виде:

$$(\overline{X} \pm \Delta),\ \text{мг/м}^3,\ P = 0{,}95,$$

где $\overline{X}$ – результат анализа, полученный в соответствии с настоящим документом;

$\pm\Delta$ – абсолютное значение показателя точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле:

$$\Delta = 0{,}01 \cdot (\pm\delta) \cdot \overline{X},\ \text{мг/м}^3, \qquad (4)$$

где $\pm\delta$ – относительное значение показателя точности методики, приведенное в таблице 1.

14.2 Результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, допустимо представлять в виде:

$$(\overline{X} \pm \Delta_л),\ \text{мг/м}^3,$$

где $\pm\Delta_л$ абсолютное значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Примечание – Характеристика погрешности (показатель точности результатов анализа) $\Delta_л$ может быть установлена на основе выражения:

$$\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta,\ \textit{мг/м}^3 \qquad (5)$$

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

14.3 При представлении результатов анализа указывают:

- количество результатов единичных определений, использованных для расчёта результатов анализа;

- способ определения результата анализа: среднее арифметическое значение или медиана результатов единичного анализа.

15 ПРОЦЕДУРЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДОСТОВЕРНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Обеспечение достоверности измерений в пределах лаборатории организуют и проводят путем проведения оперативного контроля процедуры измерений и контроля стабильности результатов измерений в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-6 и РМГ 76.

Периодичность получения результатов контрольных процедур и формы их регистрации приводят в документах лаборатории, устанавливающих порядок и содержание работ по организации методов контроля стабильности результатов измерений в пределах лаборатории.

15.1 ОПЕРАТИВНЫЙ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕДУРЫ ИЗМЕРЕНИЙ

15.1.1 Оперативный контроль процедуры измерений проводит исполнитель измерений с целью проверки готовности лаборатории к проведению измерений рабочих проб или оперативной оценки качества результатов измерений, полученных совместно с результатом контрольного измерения. Оперативный контроль проводят в следующих случаях:

– при внедрении методики;

– при появлении факторов, которые могут повлиять на стабильность результатов измерений (смена реактивов, использование средств измерений после ремонта и т.д.);

– при получении двух из трёх последовательных результатов измерений рабочих проб в виде медианы.

15.1.2 Оперативный контроль процедуры измерений проводит непосредственно исполнитель измерений на основе оценки отдельно взятой контрольной процедуры (K_k) и сравнения результата процедуры с нормативом контроля (K)

15.1.3 Оперативный контроль процедуры измерений проводят по следующей схеме:

– проведение контрольного измерения и получение результата контрольной процедуры;

– расчёт результата контрольной процедуры (K_k);

– расчет норматива контроля (K);

Реализация решающего правила контроля – сопоставление результата контрольной процедуры с нормативом контроля и выводы по результатам контроля.

15.1.4 Оперативный контроль процедуры измерений может быть проведён с применением метода добавок.

Применение метода добавок используют при наличии условий для создания проб с введенными добавками, адекватных анализируемым пробам и при отсутствии ОК (ОК воздуха отсутствуют).

15.2 ОПЕРАТИВНЫЙ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕДУРЫ ИЗМЕРЕНИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ДОБАВОК

15.3.1 Средствами контроля являются:

– пробы исследуемого по методике воздуха (отобранного на фильтры, рабочие пробы);

– пробы исследуемого по методике воздуха (отобранного на фильтры) с известной добавкой определяемого компонента (рабочие пробы с добавкой). Пробы с добавкой готовят следующим образом: фильтр с отобранной пробой воздуха помещают в химический стакан, на поверхность фильтра дозируют раствор с известной концентрацией сульфат-ионов.

Рабочие пробы для проведения оперативного контроля выбирают таким образом, чтобы массовая концентрация сульфат-ионов в пробе с добавкой не превышала верхней границы диапазона измерений. Величина добавки должна составлять (50 – 100)% от содержания в пробе.

15.3.2 В соответствии с данной методикой в условиях повторяемости получают результаты контрольных измерений массовой концентрации сульфат-ионов в рабочей пробе – $X_п$ и в рабочей пробе с внесённой известной добавкой аттестованной смеси ионов сульфат-ионов – $X_{п+д}$.

Результаты контрольных измерений массовой концентрации сульфат-ионов в пробе и в пробе с добавкой представляют собой средние арифметические двух результатов параллельных определений, для которых выполняется условие (1).

15.3.3. Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \overline{X}_{п+д} - \overline{X}_п - C_д, \text{ мг/м}^3. \quad (10)$$

15.3.4. Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{Л\,Хп+д} + \Delta^2_{Л\,Хп}}\ ,\ мг/м^3, \qquad (11)$$

где $\pm\Delta_{Л\,Хп+д}$ – характеристика погрешности результатов контрольного измерения, соответствующая массовой концентрации сульфат-ионов в пробе с добавкой, рассчитанная по формуле:

$$\Delta_{ЛХп+д} = 0{,}01 \cdot \delta_{Л_1} \cdot \overline{X}_{п+д}\ , \qquad мг/м^3, \qquad (11)$$

$\pm\Delta_{ЛХп}$ – характеристика погрешности результатов контрольного измерения, соответствующая массовой концентрации сульфат-ионов в пробе, рассчитанная по формуле:

$$\Delta_{Л\,Хп} = 0{,}01 \cdot \delta_{Л_2} \cdot \overline{X}_{п}, \qquad мг/м^3, \qquad (12)$$

$\pm\delta_{Л}$ – относительное значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

15.3.5. Реализация решающего правила контроля:

$$|K_k| \le K \qquad (13)$$

При невыполнении этого условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (13) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительному результату, и принимают меры к их устранению.

П р и м е ч а н и е – Если в рабочей пробе установлено отсутствие содержания сульфат-ионов на уровне нижней границы диапазона измерений, установленного методикой измерений, то эта рабочая проба с введённой добавкой ионов сульфат-ионов $C_д$ может служить образцом для контроля с аттестованным значением $C_д$. При этом оперативный контроль процедуры измерений проводят в соответствии с разделом 15.2. В этом случае результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = \overline{X} - C_д\ , мг/м^3\ , \qquad (14)$$

где $\overline{X}$ – *результат контрольного измерения массовой концентрации в образце для контроля;*

$C_д$ – *массовая концентрация введенной добавки*, мг/м^3.

Приложение А

(справочное)

Нормативные ссылки

[1] Дозаторы пипеточные с дискретностью установки доз (0,001–1) $см^3$ ТУ 64-1-3329-81

[2] Электроаспиратор ПУ-4Э ТУ 25-11-1413-78

gost.e-ecolog.ru