ООО «Сиб-СТРИМ»

	Методика (метод) измерений	***МУ 08–47/354***

ВОЗДУХ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА

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.1.31.2014.17907

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 08–47/354

ВОЗДУХ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА

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:

Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений
№ 08–47/354.01.00143-2013.2014,
выдано 07.04.2014

СВЕДЕНИЯ О РЕГИСТРАЦИИ

Регистрационный номер в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений ФР.1.31.2014.17907

Введена впервые

Национальный исследовательский
Томский Политехнический Университет

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

http://tpu.ru
e-mail: metrolog@tpu.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО
ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ
№ 08–47/354.01.00143-2013.2014

Методика измерений массовой концентрации соединений марганца фотометрическим методом,

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 08-47/354 Воздух рабочей зоны. Фотометрический метод измерений массовой концентрации соединений марганца, 2014 г., 16 с.

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009

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 Р= 0, 95), $\pm\delta_л$, %
	Стандартное отклонение повторяемости σ_r	Стандартное отклонение внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{R_л}$	Предел повторяемости при Р=0,95, r	Предел внутрилабораторной прецизионности при Р=0,95, Rл	
От 0,1 до 0,5 включ.	10	14	28	40	35
Св.0,5 до 2,0 включ.	5	9	14	25	25

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

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

Дата выдачи: 07.04.2014 г.

Рекомендуемый срок пересмотра методики (метода) измерений 07.04.2019 г.

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08-47/354) предназначен для измерений массовой концентрации соединений марганца в воздухе рабочей зоны и устанавливает фотометрический метод измерений в диапазоне концентраций от 0,1 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 435 – 77 Реактивы. Марганец (II) сернокислый 5-водный. Технические условия

ГОСТ 1277 – 75 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия

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

ГОСТ 4204 – 77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

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

ГОСТ 6552 – 80 Кислота ортофосфорная. Технические условия.

ГОСТ 6709 – 72 Вода дистиллированная

ГОСТ 14262 – 78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 20478 – 75 Реактивы. Аммоний надсернокислый. Технические условия

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

ГОСТ 22180 – 76 Реактивы. Кислота щавелевая. Технические условия

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 соединений марганца в воздухе рабочей зоны обеспечивает получение результатов с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

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

Диапазон измерений, 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 0,1 до 0,5 включ.	10	14	35
Св. 0,5 до 2,0 включ.	5	9	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 = 545 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]

Термометр любого типа для измерений температуры воды

Пипетки вместимостью 1,0; 2,0;
5,0; 10,0 $см^3$ 2 класса точности ГОСТ 29227

Колбы мерные вместимостью 25, 50, 100, 200 и 1000 $см^3$
2 класса точности ГОСТ 1770

Цилиндры мерные ГОСТ 1770

8.2 Государственные стандартные образцы

При выполнении измерений используют государственные стандартные образцы состава раствора ионов марганца со следующими метрологическими характеристиками:

- Аттестованное значение 0,95 –1,05
(интервал аттестованных значений), мг/$см^3$
- Границы значений относительной погрешности, %
при Р=0,95 ±1,0

8.3 Вспомогательные устройства

Патроны для фильтров

Фильтры АФА-ХП-20, АФА-ХА -20

Баня песочная лабораторная

Муфельная печь
или электропечь сопротивления камерная лабораторная,
обеспечивающая поддержание температуры 500 °С
с наибольшей погрешностью ± 10 °С

Центрифуга лабораторная любого типа

Щипцы тигельные

Тигли фарфоровые

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

Стаканы химические термостойкие ГОСТ 25336

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

Примечания

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

Марганец сернокислый 5-водный	ГОСТ 435
Кислота серная ос. ч.	ГОСТ 14262
или кислота серная х.ч.	ГОСТ 4204
Кислота щавелевая х.ч.	ГОСТ 22180
Кислота ортофосфорная	ГОСТ 6552
Серебро азотнокислое, х.ч.	ГОСТ 1277
Аммоний надсернокислый (персульфат), ч.д.а	ГОСТ 20478
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709

9 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на окислении ионов марганца Mn^{2+} персульфатом аммония в кислой среде в присутствии катализатора до ионов MnO_4^- и последующем фотометрировании окрашенного в малиново-красный цвет раствора. В качестве катализатора используют нитрат серебра.

Определению мешает железо. Для устранения влияния железа в анализируемую пробу добавляют ортофосфорную кислоту.

Интенсивность окраски, пропорциональную массовой концентрации марганца, измеряют при длине волны 545 нм.

Чувствительность определения марганца составляет 1,0 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 и подготовка отобранной пробы.

10.1 Отбор и хранение проб

Воздух аспирируют через аналитические аэрозольные фильтры АФА-ХП или АФА-ХА со скоростью от 10 до 20 $дм^3$/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 0,1 мг/$м^3$ марганца необходимо отобрать 200 $дм^3$ воздуха.

10.2 Подготовка лабораторной посуды

Новую лабораторную стеклянную посуду, пипетки промывают хромовой смесью и многократно дистиллированной водой. Рабочие поверхности кювет промывают в соответствии с РЭ на фотоколориметр. Фарфоровые тигли промывают хромовой смесью и многократно дистиллированной водой.

10.3 Приготовление растворов

10.3.1 Раствор серной кислоты концентрации 5 % (по объему)

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ с небольшим количеством дистиллированной воды вносят 50 $см^3$ концентрированной серной кислоты (плотность 1,84), дают остыть до комнатной температуры и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор устойчив, сохраняют в склянке с плотно закрывающейся пробкой.

10.3.2 Раствор щавелевой кислоты с массовой долей 8 %

Навеску (2 ± 0,1) г щавелевой кислоты растворяют в мерной колбе вместимостью 25 $см^3$ в небольшом количестве дистиллированной воды, тщательно перемешивают до полного растворения соли и доводят объем до метки дистиллированной водой. Раствор должен быть свежеприготовленным.

10.3.3 Смесь кислот

В лабораторный термостойкий стакан вместимостью 100 $см^3$ вносят мерным цилиндром 10 $см^3$ концентрированной серной кислоты и 10 $см^3$ раствора щавелевой кислоты концентрации 80 г/$дм^3$. Раствор должен быть свежеприготовленным.

10.3.4 Основной раствор, содержащий 100 мг/дм^3 ионов марганца (+2) готовят из государственного стандартного образца состава раствора ионов марганца (+2) 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 раствором серной кислоты с концентрацией 5 %. Срок хранения раствора 3 месяца.

Рекомендуется использовать инструкцию по применению государственных стандартных образцов.

При отсутствии ГСО основной раствор готовят из марганца сернокислого:

навеску (0,0439 ± 0,0002) г марганца сернокислого $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяют в мерной колбе вместимостью 100 см^3 и доводят до метки раствором серной кислоты 5 %. 1 см^3 раствора содержит 0,1 мг марганца (+2). Срок хранения раствора 3 месяца.

Относительная погрешность приготовления данных растворов не превышает 3 % отн.

10.3.5 Рабочий раствор, содержащий 10 мг/дм^3 марганца

В мерную колбу вместимостью 25 см^3 вносят 2,5 см^3 основного раствора концентрации **100 мг/дм^3** и доводят объем до метки раствором серной кислоты. Срок хранения раствора 30 дней.

10.3.6 Раствор серебра азотнокислого с массовой долей 2 %

Навеску (0,5 ± 0,1) г серебра азотнокислого растворяют в мерной колбе вместимостью 25 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения 3 месяца, раствор хранят в темной плотно закрытой посуде.

10.3.7 Раствор аммония надсернокислого (персульфата аммония) с массовой долей 10 %

Навеску (2,5 ± 0,1) г аммония надсернокислого растворяют в мерной колбе вместимостью 25 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор должен быть свежеприготовленным.

10.4 Установление градуировочной характеристики

Подготовку фотоколориметра 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 10 мг/дм^3 марганца и раствор серной кислоты концентрации 5 % в соответствии с рекомендациями таблицы 2.

Таблица 2 – Растворы для установления градуировочной характеристики

№ градуировочного раствора	Объем рабочего раствора марганца (10 мг/дм^3) , см^3	Раствор серной кислоты, см^3	Содержание марганца, мкг
1	0	5,0	0
2	0,1	4,9	1,0
3	0,3	4,7	3,0
4	0,5	4,5	5,0
5	0,7	4,3	7,0
6	1,0	4,0	10,0

Получают шкалу градуировочных растворов, соответствующих содержанию марганца, приведенному в таблице 2. Шкала растворов может быть дополнена или изменена в соответствии с диапазоном определяемых концентраций в исследуемых пробах. Растворы устойчивы в течение 2-х часов.

В каждую пробирку приливают по 0,2 см^3 раствора азотнокислого серебра и 1,0 см^3 раствора персульфата аммония. Растворы взбалтывают и погружают на 5 минут в лабораторный стакан с предварительно нагретой водой до 80 °С. Затем растворы охлаждают до комнатной температуры и измеряют оптическую плотность каждого градуировочного раствора в порядке возрастания массовой концентрации марганца при длине волны 545 нм в кюветах с расстоянием между гранями 10 мм в сравнении с холостым раствором (раствор № 1). Проводят измерения каждого раствора. Вычисляют среднее арифметическое полученных значений оптической плотности в трех пробирках и строят градуировочный график в координатах «оптическая плотность – содержание марганца, мкг».

10.5 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 марганца в которых соответствует разным точкам диапазона измерений. Например, растворы с содержанием марганца 1,0; 5,0 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 марганца 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.

10.6 Предварительная подготовка проб

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

Фильтры с отобранной пробой и чистый (холостой) фильтр переносят в пронумерованные тигли и помещают в холодную муфельную печь, постепенно повышая температуру до 500 °С. После полного озоления вынимают из печи, охлаждают до комнатной температуры, к золе приливают 2 $см^3$ смеси кислот и выпаривают на песочной бане досуха. После охлаждения сухой остаток растворяют в 20 $см^3$ раствора серной кислоты концентрации 5 % и переносят раствор в пробирки, помещенные в центрифугу. После отстаивания 5 $см^3$ пробы переносят пипеткой в колориметрические пробирки, приливают 0,2 $см^3$ раствора азотнокислого серебра и 1,0 $см^3$ раствора персульфата аммония.

Если в пробе присутствует железо, одновременно с растворами азотнокислого серебра и персульфата аммония прибавляют 1 $см^3$ ортофосфорной кислоты. Растворы взбалтывают и погружают на 5 минут в лабораторный стакан с предварительно нагретой водой до 80 ^{0}С, затем охлаждают до комнатной температуры.

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МАРГАНЦА В ПРОБЕ

11.1 Раствор переливают в кювету с расстоянием между гранями 10 мм и измеряют оптическую плотность анализируемой пробы и холостой пробы при длине волны 545 нм в сравнении с дистиллированной водой.

11.2 Вычисляют оптическую плотность анализируемой пробы с учетом холостой пробы.

11.3.5 Аналогично проводят измерения для второй параллельной анализируемой пробы.

11.3.6 По градуировочному графику находят содержание марганца в анализируемом растворе G, мкг.

Концентрацию соединений марганца в мг/$м^3$ воздуха в пересчете на двуокись марганца *X* вычисляют по формуле:

$$X = \frac{G \cdot V_1 \cdot 1{,}58}{V \cdot V_{20}},$$

где G – содержание марганца, найденное по градуировочному графику, мкг;

V_1 – общий объем пробы, см^3;

V – объем аликвоты пробы, 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.

1,58 – коэффициент пересчета массовой концентрации марганца на диоксид марганца (M_{MnO_2} / M_{Mn})

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:

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

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 0,1 до 0,5 включ.	28	33
Св. 0,5 до 2,0 включ.	14	17

13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ВНУТРИЛАБОРАТОРНОЙ ПРЕЦИЗИОННОСТИ

13.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в условиях внутрилабораторной прецизионности, не должно превышать предела внутрилабораторной прецизионности:

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

где $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$ – результаты измерений массовой концентрации марганца, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности – 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 внутрилабораторной прецизионности приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Относительное значение предела внутрилабораторной прецизионности, Р = 0,95

Диапазон измерений, мг/м^3	Предел внутрилабораторной прецизионности (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях внутрилабораторной прецизионности), *Rл*, %
От 0,1 до 0,5 включ.	40
Св. 0,5 до 2,0 включ.	25

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:

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

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

15.2.1 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 ионов марганца.

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

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

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

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

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

15.2.4. Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

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

где $\pm\Delta_{ЛXn+д}$ – характеристика погрешности результатов контрольного измерения, соответствующая массовой концентрации марганца в пробе с добавкой, рассчитанная по формуле:

$$\Delta_{ЛXn+д} = 0{,}01 \cdot \delta_{Л_1} \cdot \overline{X}_{n+д}, \qquad \text{мг/м}^3, \tag{11}$$

$\pm\Delta_{ЛXп}$ – характеристика погрешности результатов контрольного измерения, соответствующая массовой концентрации марганца в пробе, рассчитанная по формуле:

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

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

15.2.5. Реализация решающего правила контроля:

$$|K_k| \le K \tag{13}$$

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 марганца на уровне нижней границы диапазона измерений, установленного методикой измерений, то эта рабочая проба с введённой добавкой ионов марганца $C_д$ 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:

$$K_k = \overline{X} - C_д, \text{ мг/м}^3, \tag{14}$$

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