ООО «Сиб-СТРИМ»

	Методика (метод) измерений	***МУ 08–47/356***

ВОЗДУХ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ СВИНЦА

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.1.31.2014.17904

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 08–47/356

ВОЗДУХ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ СВИНЦА

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»

Казахстан, 130000, 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 измерений

№ 08–47/356.01.00143-2013.2014,

выдано 04.04.2014

СВЕДЕНИЯ О РЕГИСТРАЦИИ

Регистрационный номер в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений ФР.1.31.2014.17904

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
№ 08–47/356.01.00143-2013.2014

Методика измерений массовой концентрации соединений свинца 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 08-47/356 Воздух рабочей зоны. Фотометрический метод измерений массовой концентрации соединений свинца, 2014 г., 16 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 внутри-лабораторной прецизионности, $\sigma_{R,}$	Предел повторяемости при P=0,95, r	Предел внутри-лабораторной прецизионности при P=0,95, Rл	
От 0,005 до 0,2 включ.	5	10	14	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 08-47/356) предназначен для измерений массовой концентрации соединений свинца в воздухе рабочей зоны и устанавливает фотометрический метод в диапазоне концентраций от 0,005 до 0,2 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 3117-78 Реактивы. Аммоний уксуснокислый. Технические условия

ГОСТ 4199-76 Реактивы. Натрий тетраборнокислый 10-водный. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4207-75 Реактивы. Калий железистосинеродистый 3-водный. Технические условия

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

ГОСТ 4236-77 Реактивы. Свинец (II) азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 6344-73 Реактивы. Тиомочевина. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная

ГОСТ 11125-84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14262-78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия

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

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

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

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 выполнения измерений массовой концентрации соединений свинца 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 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 0,005 до 0,2 включ.	5	10	25

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

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 выполнение следующих внешних условий:

- 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 = 540 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 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 Вспомогательные устройства

Патроны для фильтров

Фильтры АФА-ХП-20, АФА-ХА -20

Баня песчаная

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

Палочки стеклянные

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

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

8.3 Реактивы

Свинец азотнокислый ГОСТ 4236

Аммоний уксуснокислый (ацетат аммония), х.ч. ГОСТ 3117

Натрий тетраборнокислый 10-водный (бура), х.ч.	ГОСТ 4199
Тиомочевина, х.ч.	ГОСТ 6344
Сульфарсазен, ч.д.а.	[3]
Калий железистосинеродистый	
(желтая кровяная соль), х.ч.	ГОСТ 4207
Кислота серная ос. ч.,	ГОСТ 14262
или кислота серная х.ч.	ГОСТ 4204
Кислота азотная, х.ч.,	ГОСТ 4461
или кислота азотная, ос.ч.	ГОСТ 11125
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709

8.4 Государственные стандартные образцы

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

Массовая концентрация свинца, мг/см^3	
(интервал аттестованных значений)	0,95 – 1,05
Границы значений относительной погрешности, %	
при Р= 0,95	±1,0

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.

9 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на взаимодействии неорганических соединений свинца с сульфарсазеном с образованием комплексного соединения, окрашенного в желто-оранжевый цвет и последующем фотометрировании окрашенных растворов. Интенсивность окраски, пропорциональную массовой концентрации свинца, измеряют при длине волны 540 нм.

Определению не мешают цинк, медь.

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 Отбор и хранение проб воздуха

Воздух аспирируют через фильтр АФА со скоростью 20 $дм^3$/мин. Для проведения анализа следует отобрать 500 $дм^3$ воздуха. 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.

10.2 Подготовка лабораторной посуды

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

10.3 Приготовление растворов

10.3.1 Раствор натрия тетраборнокислого молярной концентрации 0,05 моль/$дм^3$

В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ вносят (9,51 ± 0,01) г натрия борнокислого и доводят объем до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в темной склянке. Срок хранения 3 месяца.

10.3.2 Раствор тиомочевины с массовой долей 10 %

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ вносят (5,0 ± 0,1) г тиомочевины и доводят объем до метки дистиллированной водой. Срок хранения раствора 1 год.

10.3.3 Раствор сульфарсазена с массовой долей 0,025 %

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ вносят 10 $см^3$ раствора натрия тетраборнокислого 0,05 моль/$дм^3$, растворяют (0,0125 ± 0,01) г сульфарсазена и доводят объем до метки раствором натрия тетраборнокислого. Срок хранения раствора 2 недели.

10.3.4 Раствор калия железистосинеродистого с массовой долей 1 %

В мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ вносят (0,25 ± 0,01) г калия железистосинеродистого и доводят объем до метки дистиллированной водой. Раствор должен быть свежеприготовленным.

10.3.5 Раствор серной кислоты (1:1)

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 50 $см^3$ дистиллированной воды, осторожно доводят объем до метки концентрированной серной кислотой. Раствор устойчив, хранят в плотно закрытой стеклянной посуде.

10.3.6 Раствор азотной кислоты (1:1)

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 50 $см^3$ дистиллированной воды, доводят объем до метки концентрированной азотной кислотой. Раствор устойчив, хранят в плотно закрытой стеклянной посуде.

10.3.7 Смесь кислот

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 20 $см^3$ раствора азотной кислоты и доводят объем до метки раствором серной кислоты. Раствор устойчив, хранят в плотно закрытой стеклянной посуде.

10.3.8 Раствор ацетата аммония с массовой долей 3 %

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят навеску (3,0 ± 0,01) г ацетата аммония и доводят объем до метки дистиллированной водой. Срок хранения раствора 1 год.

10.3.9 Основной раствор, содержащий 100 мг/$дм^3$ ионов свинца готовят из государственного стандартного образца состава раствора ионов свинца с аттестованной концентрацией 1,0 мг/$см^3$.

Для этого в мерную колбу вместимостью 25,0 $см^3$ вносят 2,5 $см^3$ раствора ГСО и доводят объем до метки раствором ацетата аммония.

Рекомендуется использовать инструкцию по применению государственных стандартных образцов.

При отсутствии ГСО основной раствор готовят из азотнокислого свинца:

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят (0,1598 ± 0,0002) г азотнокислого свинца и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора 3 месяца.

10.3.10 Рабочий раствор, содержащий 10 мг/$дм^3$ ионов свинца

В мерную колбу вместимостью 50,0 $см^3$ вносят 5,0 $см^3$ раствора 100 мг/$дм^3$ и доводят объем до метки раствором ацетата аммония. Срок хранения раствора 30 дней.

Относительная погрешность приготовления данных растворов не превышает 3 % отн.

10.4 Установление градуировочной характеристики

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

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности раствора от концентрации свинца строят по семи точкам, полученным в результате измерений оптической плотности семи градуировочных растворов согласно таблице 2.

В двадцать одну пробирку (по 3 пробирки для каждого градуировочного раствора) мерной пипеткой или с помощью дозатора вносят рабочий раствор, содержащий 10 мг/дм^3 свинца и раствор ацетата аммония (10.2.8) в соответствии с рекомендациями таблицы 2.

Таблица 2 – Растворы для установления градуировочной характеристики

№ градуировочного раствора	Объем рабочего раствора свинца (10 мг/дм^3) , см^3	Объем раствора ацетата аммония 3 %, см^3	Содержание свинца, мкг
1	0	2,5	0
2	0,1	2,4	1,0
3	0,2	2,3	2,0
4	0,4	2,1	4,0
5	0,6	1,9	6,0
6	0,8	1,7	8,0
7	1,0	1,5	10,0

Получают шкалу градуировочных растворов, соответствующих содержанию свинца, приведенному в таблице 2. Шкала растворов может быть дополнена или изменена в соответствии с диапазоном определяемых концентраций в исследуемых пробах. Растворы устойчивы в течение 5 – 6 часов.

В каждую пробирку с градуировочным раствором, соблюдая последовательность и перемешивая, приливают:

0,2 см^3 раствора тиомочевины;

0,1 см^3 раствора калия железистосинеродистого;

2 см^3 раствора натрия борнокислого;

0,5 см^3 раствора сульфарсазена.

Градуировочные растворы выдерживают 30 мин и измеряют оптическую плотность каждого градуировочного раствора в порядке возрастания массовой концентрации свинца при длине волны 540 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 свинца, 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 свинца в которых соответствует разным точкам диапазона измерений. Например, растворы с содержанием свинца 1,0; 4,0 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 свинца 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, смачивают 2 см^3 смеси кислот и устанавливают на песчаную баню. Тигли нагревают до образования твердого остатка, затем переносят в муфельную печь и озоляют при температуре 450 – 500 °С до получения белого осадка.

После остывания к золе приливают 5 см^3 раствора ацетата аммония, тщательно растирая осадок стеклянной палочкой. Полученный раствор центрифугируют и 2,5 см^3 прозрачной части раствора помещают в колориметрическую пробирку. Соблюдая последовательность и перемешивая, к пробе приливают:

0,2 см^3 раствора тиомочевины;

0,1 см^3 раствора калия железистосинеродистого;

2 см^3 раствора натрия борнокислого;

0,5 см^3 раствора сульфарсазена.

Раствор выдерживают 30 мин.

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СВИНЦА 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 540 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 свинца в анализируемом растворе G, мкг.

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

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

где G – содержание свинца, 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 0,005 до 0,2 включ.	14	17

13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ВНУТРИЛАБОРАТОРНОЙ ПРЕЦИЗИОННОСТИ

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

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

где $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$ – результаты измерений массовой концентрации свинца, 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 воспроизводимости приведены в таблице 4.

Т а б л и ц а 4 – Относительное значение предела внутрилабораторной прецизионности, Р = 0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел внутрилабораторной прецизионности (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях внутрилабораторной прецизионности), *Rл*, %
От 0,005 до 0,2 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:

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

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)

16.1.3 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).

12.2 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 свинца.

Рабочие пробы для проведения оперативного контроля выбирают таким образом, чтобы массовая концентрация свинца 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 свинца в рабочей пробе – X_n и в рабочей пробе с внесённой известной добавкой аттестованной смеси ионов свинца – $X_{n+\partial}$.

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

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

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

15.2.4. Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

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

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

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

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

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

$\pm\delta_Л$ – 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:

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

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 свинца на уровне нижней границы диапазона измерений, установленного методикой измерений, то эта рабочая проба с введённой добавкой ионов свинца $С_д$ может служить образцом для контроля с аттестованным значением $С_д$. При этом оперативный контроль процедуры измерений проводят в соответствии с п. 15.1. В этом случае результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

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

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 мл	ТУ 64-1-3329-81
[2] Электроаспиратор ПУ-4Э	ТУ 25-11-1413-78
[3] Сульфарсазен	ТУ 6-09-4681-83

gost.e-ecolog.ru