МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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



Ю.М. Цветков

"23" 12 2004 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ

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

ПНД Ф 13.1.48-04

(ФР.1.31.2007.03830)

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2004 г.

gost.e-ecolog.ru

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений концентрации никеля в промвыбросах при массовой доле в пыли (0,05 – 0,4)% фотометрическим методом.

От мешающих сопутствующих элементов никель отделяют экстракцией хлороформом. Медь в количествах до 3% не мешает определению.

1 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

Таблица 1

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

Показатели точности (граница относительной погрешности) ±δ, %
25

Таблица 2

Значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики

Диапазон измерений массовой доли никеля в пыли, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности методики), ±δ,%
От 0,05 до 0,4 вкл.	6	8	16

Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

– оценке возможности использования результатов анализа при реализации методики в конкретной лаборатории.

2 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

2.1 Средства измерений

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны 520-540 нм	
Кюветы с толщиной оптического слоя 30 мм	
Аспирационные устройства типа ПУ	ТУ 4215-000-11696625
Пневмометрические трубки	ГОСТ 17.2.4.06-90
Манометры	ТУ 4212-002-40001819
Колбы мерные вместимостью 100, 250, 1000 $см^3$	ГОСТ 1770-74
Пипетки градуированные вместимостью 5, 10, 20 $см^3$, 2 класса точности	ГОСТ 29227-91
ГСО с аттестованным содержанием ионов никеля и погрешностью не более 1% при P=0,95	
Весы лабораторные, например ВЛР-200	ГОСТ 24104-2001
Гири	ГОСТ 7328-2001
Реометр	ГОСТ 9932-75
Барометр-анероид	ТУ 25-11.1513
Термометры ТЦМ-9210	ТУ 4210-0021328-2997
Термометр стеклянный жидкостной от 0 до 250 °С	ГОСТ 28498-90

2.2 Вспомогательные устройства и посуда

Трубки пылезаборные с набором наконечников	ГОСТ Р 50820-95
Фильтровальные патроны	
Патроны с тканевыми и бумажными фильтрами	
Фильтры АФА-ХП-10, АФА-ХП-20	ТУ 95-743-80
Держатель для фильтров	
Стекловолокно	ГОСТ 10727-74
Вата медицинская	ГОСТ 5556-81
Трубка резиновая полувакуумная, тип 1	ГОСТ 5496-77

Электроплитка	ГОСТ 14919-83
Сушильный шкаф	
Колбы конические	ГОСТ 25336-82
Воронки делительные	ГОСТ 25336-82
Стаканы термостойкие	ГОСТ 25336-82
Эксикатор	ГОСТ 25336-82
Воронки для фильтрования, стеклянные В-25-50- ХС	ГОСТ 25336-82
Чашки и тигли платиновые	ГОСТ 6563-75
Фильтры "белая лента " диаметром 9 см	ТУ 6-09-1678-77
Универсальная индикаторная бумага	ТУ 09-1181-76
Индикаторная бумага «Конго»	ТУ 6-09-3104-78
Посуда из стекла и полиэтилена для хранения растворов	

2.3 Реактивы

Кислота азотная, х.ч.	ГОСТ 4461-77
Кислота соляная, х.ч.	ГОСТ 3118-77
Кислота серная, х.ч.	ГОСТ 4204-77
Кислота фтористоводородная (плавиковая), х.ч.	ГОСТ 10484-78
Калий-натрий виннокислый, чда.	ГОСТ 5845-79
Аммоний надсернокислый, х.ч.	ГОСТ 20478-75
Натрий гидроокись, х.ч.	ГОСТ 4328-77
Диметилглиоксим	ГОСТ 5828-77
Хлороформ	ГОСТ 20015-88
Аммиак водный, чда.	ГОСТ 3760-79
Гидроксиламин солянокислый, чда.	ГОСТ 5456-75
Никель металлический, марка НО	ГОСТ 849-97
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ 18300-87
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72

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

3 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Метод основан на образовании окрашенного соединения ионов никеля с диметилглиоксимом в присутствии окислителей в щелочной среде. Оптическую плотность раствора измеряют с помощью фотоэлектроколориметра при длине волны 520-540 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 30 мм.

4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

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

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

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

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

4.5 Работы на высоте следует проводить в соответствии с СНиП III - 4-80.

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

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

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

6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	(20±5) °С;
атмосферное давление	(97,3-104,6) кПа, (730-780 мм рт.ст.);
влажность воздуха	не более 80 % при температуре 25°С;
частота переменного тока	(50+1) Гц;
напряжение в сети	(220±22) В.

7 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1 Подготовка прибора

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

7.2 Приготовление растворов

7.2.1 Приготовление основного и рабочего градуировочных растворов никеля с концентрацией 0,1 мг/см^3 и 0,01 мг/см^3

Основной градуировочный раствор готовят из ГСО с аттестованным содержанием ионов никеля в соответствии с прилагаемой инструкцией. Помещают 5 см^3 ГСО раствора состава никеля с концентрацией 1 мг/см^3 в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Концентрация основного градуировочного раствора равна 0,1 мг/см^3. Срок хранения раствора 3 месяца в колбе с притертой пробкой при температуре 3-4°С.

Рабочий градуировочный раствор с концентрацией 0,01 мг/см^3 готовят путем разбавления основного градуировочного раствора в 10 раз.

Раствор готовят в день проведения анализа.

7.2.2 Приготовление градуировочных растворов из металлического никеля

При отсутствии ГСО градуировочные растворы можно приготовить из металлического никеля.

Помещают 0,1 г никеля в термостойкий стакан, прибавляют 20 см^3 соляной кислоты (1:4) и 5-7 капель концентрированной азотной кислоты. Раствор кипятят до удаления оксидов азота, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Полученная массовая концентрация основного градуировочного раствора равна 0,1 мг/см^3.

Срок хранения раствора 3 месяца в колбе с притертой пробкой при температуре 3-4°С.

Для получения рабочего градуировочного раствора никеля отбирают 25 см^3 основного градуировочного раствора, помещают в мерную колбу вместимостью 250 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

Полученная массовая концентрация рабочего градуировочного раствора равна 0,01 мг/см^3. Раствор готовят в день проведения анализа.

7.2.3 Приготовление раствора соляной кислоты (1:4)

Для приготовления раствора одну часть соляной кислоты (ρ=1,19 г/см^3) осторожно, при перемешивании, приливают к четырем частям дистиллированной воды. Раствор готовят в термостойкой посуде.

7.2.4 Приготовление раствора соляной кислоты (1:1)

Для приготовления раствора смешивают равные количества соляной кислоты (ρ=1,19 г/см^3) и дистиллированной воды. Кислоту приливают к воде. Раствор готовят в термостойкой посуде.

7.2.5 Приготовление 0,1 моль/дм^3 раствора соляной кислоты

В мерную колбу вместимостью 1 дм^3 приливают небольшое количество дистиллированной воды и вносят при перемешивании 8,3 см^3 соляной кислоты (ρ=1,19). Раствор доводят до метки дистиллированной водой.

7.2.6 Приготовление 20% раствора калия-натрия виннокислого

20 г калия-натрия виннокислого растворяют в конической колбе в 80 см^3 дистиллированной воды. Раствор хранят до внешних изменений.

7.2.7 Приготовление 10% раствора гидроксида натрия

В стакан или коническую колбу из термостойкого стекла помещают 90 см^3 дистилированной воды и медленно, тщательно перемешивая, добавляют 10 г гидроксида натрия. Раствор хранят в полиэтиленовой бутыли. Срок хранения – 2 месяца.

7.2.8 Приготовление 10% раствора аммония надсернокислого

10 г аммония надсернокислого растворяют в конической колбе в 90 см^3 дистиллированной воды.

7.2.9 Приготовление спиртового раствора диметилглиоксима

1 г диметилглиоксима растворяют в 99 см^3 96% этилового спирта. Раствор хранят в колбе с притертой пробкой. Раствор хранят до внешних изменений.

7.2.10 Приготовление раствора аммиака (1:1)

Смешивают равные объемы концентрированного аммиака водного и дистиллированной воды. Раствор хранят в сосуде из полиэтилена или фторопласта.

7.2.11 Приготовление раствора аммиака (1:50)

Одну часть аммиака водного добавляют к 50 частям дистиллированной воды. Раствор хранят в сосуде из полиэтилена или фторопласта.

Срок хранения – 1 месяц.

7.2.12 Приготовление 10% раствора гидроксиламина солянокислого

10 г гидроксиламина солянокислого растворяют в конической колбе в 90 $см^3$ дистиллированной воды.

7.3 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией ионов никеля от 0,02 до 0,10 мг/100 $см^3$. Условия анализа, его проведение должны соответствовать п.п. 6 и 10.

Состав и количество образцов для градуировки приведены в таблице 3.

Таблица 3

Состав и количество образцов для градуировки

Номер образца	Аликвотная часть рабочего градуировочного раствора (С = 0,01 мг/$см^3$), помещаемая в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, ($см^3$)	Масса ионов никеля в градуировочных растворах, мг/100 $см^3$
0	0	0
1	2	0,02
2	4	0,04
3	6	0,06
4	8	0,08
5	10	0,10

В каждую колбу прибавляют 15 см^3 раствора соляной кислоты (0,1 моль/дм^3), 5 см^3 раствора калий-натрия виннокислого (20%), 10 см^3 раствора гидроксида натрия (10%), 10 см^3 раствора надсернокислого аммония (10%), 2 см^3 раствора диметилглиоксима (1%) (после добавления каждого реактива раствор перемешивают). Доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и через 10-15 минут измеряют оптическую плотность при длине волны 520-540 нм в кювете с толщиной оптического слоя 30 мм. В качестве раствора сравнения используют раствор холостой пробы.

Анализ градуировочных образцов проводят в порядке возрастания их концентрации. Каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных. По результатам полученных измерений может быть рассчитано уравнение линейной зависимости по методу «наименьших квадратов». При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абцисс – массу ионов никеля в мг/100 см^3 раствора.

7.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

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

$$| X - C | \le 1{,}96\sigma_{R_л},$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации никеля в образце для градуировки, мг/дм^3;

C – аттестованное значение массовой концентрации никеля в образце для градуировки, мг/дм^3;

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

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

Значения σ_R приведены в таблице 1.

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

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

8 ОТБОР ПРОБ

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

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

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

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

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

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

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

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

W_r – скорость газа в газоходе, м/с.

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

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

где t_p – температура газа у ротаметра, °С;

P – атмосферное давление, кПа;

ΔP_r – избыточное давление (+), разрежение (-) в газоходе, кПа;

t_r – температура газа в газоходе, °С;

ΔP_p – разрежение у ротаметра, кПа.

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

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

9 ПОДГОТОВКА ПРОБ К АНАЛИЗУ

Фильтры перед анализом озоляют и далее обрабатывают одним из способов.

Способ 1. Пробу пыли массой 0,2 г помещают в платиновую чашку или тигель, смачивают водой, прибавляют 0,5 см^3 серной кислоты (ρ=1,84), 5-7 см^3 плавиковой кислоты и выпаривают на песчаной бане досуха. К остатку в чашке прибавляют 20 см^3 соляной кислоты (1:1) и нагревают до полного растворения солей. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Способ 2. Пробу пыли массой 0,2 г помещают в стакан емкостью 200 см^3, прибавляют 30 см^3 соляной кислоты (1:1), 10 см^3 азотной кислоты (1:1) и растворяют при нагревании до удаления оксидов азота. Остаток отфильтровывают через фильтр «белая лента» диаметром 9 см, промывают 8-10 раз горячей водой. Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Аликвоту раствора 5 – 25 см^3 помещают в стакан вместимостью 100 - 150 см^3, прибавляют 10 см^3 калий-натрия виннокислого (20%), 5 см^3 раствора гидроксиламина солянокислого (10%), нейтрализуют раствором аммиака (1:1) по индикаторной бумаге «Конго». Затем раствор переливают в делительную воронку емкостью 150 см^3, прибавляют 5 см^3 диметилглиоксима (1%), перемешивают и трижды экстрагируют диметилглиоксимат никеля 5 см^3 хлороформа в течение 1 мин. После расслаивания жидкостей хлороформный слой сливают в другую делительную воронку. Соединенные хлороформные экстракты взбалтывают с 10 см^3 аммиака (1:50), сливают хлороформный слой в третью делительную воронку, а водный слой встряхивают с 2 см^3 хлороформа, который затем присоединяют к промытому экстракту.

Никель дважды реэкстрагируют раствором соляной кислоты 0,1 моль/дм^3, прибавляя к экстракту 10 и 5 см^3 кислоты соответственно, встряхивая воронку в течение 1 мин.

Объединенные солянокислые растворы переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, прибавляют 5 см^3 раствора калий-натрия виннокислого (20%), 10 см^3 раствора гидроксида натрия (10%), 10 см^3 раствора надсернокислого аммония (10%) и 2 см^3 раствора диметилглиоксима (1%) (после добавления каждого реактива раствор перемешивают) и доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и через 10-15 минут измеряют оптическую плотность при длине волны 520-540 нм в кювете с толщиной оптического слоя 30 мм. В качестве раствора сравнения используют раствор холостой пробы, проведенный через весь ход анализа.

По градуировочному графику находят массовую долю никеля.

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Объем отобранной пробы газа ($V_г$, дм^3) вычисляют по формуле:

$$V_г = V_р \cdot \tau \ , \qquad (3)$$

где $V_р$ – объемный расход газа, проходящий через ротаметр, дм^3/мин;

τ– время отбора пробы, мин.

Объем отобранной пробы газа, приведенный к нормальным условиям (V_0, дм^3) находят по формуле:

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

где P – атмосферное давление, кПа;

ΔP_p – разрежение (-), избыточное давление (+) перед аспиратором, кПа;

t – температура газовой пробы перед аспиратором, °С.

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

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

где m_1 – увеличение массы фильтра, г;

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

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

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

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

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

где y – масса никеля, найденная по градуировочному графику, г;

V – общий объем раствора, см^3;

V_1 – аликвота раствора, см^3;

m – масса навески, г.

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

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

для которых выполняется следующее условие:

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

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

Таблица 4

Значения предела повторяемости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, %	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
от 0,05 до 0,4	17

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

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

Таблица 5

Значения предела воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0,05 до 0,4	22

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

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

где Δ - показатель точности методики.

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

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

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

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

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

– количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата анализа;

– способ определения результата анализа (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

13.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

– контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

13.2 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = \left| C_{ср} - C \right|, \qquad (8)$$

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

C – аттестованное значение образца для контроля.

В качестве образца для контроля используют раствор, приготовленный из ГСО определяемого компонента.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_л$$

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

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (10)$$

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

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

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР
620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4, каб. 224
Факс: (3432) 502-117
Телефон: (3432) 502-295
E-mail: paneva@uniim.ru

«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY»- STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE
Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia
Fax: (3432) 502-117
Phone: (3432) 502-295
E-mail:gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.02.03.048 / 2004
CERTIFICATE
об аттестации методики выполнения измерений

Методика *«Определение содержания пыли в промышленных выбросах. Определение массовой доли никеля в пыли фотометрическим методом»*
разработанная *ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России (г. Москва),*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.
Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.*
В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

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

Показатель точности (границы относительной погрешности) ±δ, %
25

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

Диапазон измерений, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности для вероятности P=0.95), ±δ, %
от 0.05 до 0.4 вкл.	6	8	16

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

Диапазон измерений, %	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0.05 до 0.4 вкл.	17	22

4. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений массовой доли никеля в пыли (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений массовой доли никеля в пыли (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).
Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, приведен в документе на методику выполнения измерений.
Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

5. Дата выдачи свидетельства 02.02.2004 г.

gost.e-ecolog.ru

Зам. директора по научной работе И.Е. Добровинский