ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

УТВЕРЖДАЮ
И.о. директора ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»
_____ И.Л.Феофанов
"07" сентября 2009 г.

# КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ

# МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО - СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

ПНД Ф 13.1.66-09

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2009 г.

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику

Методика рассмотрена и одобрена ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГУ «ФЦАО»).

И.о. директора ФГУ «ФЦАО»  И.Л.Феофанов

Разработчик:
МУ «Городское управление аналитического и оперативного контроля качества окружающей природной среды»
Адрес: 400001, г. Волгоград, ул. Ковровская, д.16а
Телефон/факс: (8442) 94 33 17.

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения разработчика преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации.

# МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ МЕТОДОМ СПЕКТРОМЕТРИИ В ИНДУКТИВНО - СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМЕ.

## 1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ.

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений элементов атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной аргоновой плазмой (ИСП-АЭ) в промышленных выбросах в следующих диапазонах:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Цинк | от | 0,0010 | мг/м$^3$ | до | 5 | мг/м$^3$ |
| Медь | от | 0,003 | мг/м$^3$ | до | 5 | мг/м$^3$ |
| Никель | от | 0,0025 | мг/м$^3$ | до | 5 | мг/м$^3$ |
| Марганец | от | 0,0010 | мг/м$^3$ | до | 5 | мг/м$^3$ |
| Свинец | от | 0,005 | мг/м$^3$ | до | 5 | мг/м$^3$ |
| Кадмий | от | 0,0010 | мг/м$^3$ | до | 5 | мг/м$^3$ |
| Хром | от | 0,0025 | мг/м$^3$ | до | 5 | мг/м$^3$ |
| Железо | от | 0,0025 | мг/м$^3$ | до | 25 | мг/м$^3$ |
| Алюминий | от | 0,0075 | мг/м$^3$ | до | 25 | мг/м$^3$ |
| Титан | от | 0,0010 | мг/м$^3$ | до | 5 | мг/м$^3$ |
| Кобальт | от | 0,0025 | мг/м$^3$ | до | 5 | мг/м$^3$ |
| Кальций | от | 0,05 | мг/м$^3$ | до | 50 | мг/м$^3$ |
| Магний | от | 0,05 | мг/м$^3$ | до | 50 | мг/м$^3$ |

Примечание: Если значение массовой концентрации определяемого элемента превышает границу указанного диапазона, допускается разбавление подготовленной пробы до 500 раз бидистиллированной водой.

## 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ.

Границы относительной погрешности (δ) результата измерений (анализа) при доверительной вероятности P = 0,95 δ=±20 %

Примечание: 1) Границы погрешности установлены с учетом погрешности отбора проб.

2) Соответствуют относительной расширенной неопределенности U=20% с коэффициентом охвата k=2.

## 3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ.

Метод заключается в отборе элементов из газовой фазы методом внутренней фильтрации (в патроны со стекловолокном или стекловатой) или внешней фильтрации (на фильтры АФА-ХП-10, АФА-ХП-20), с последующим переводом элементов смесью сильных кислот и окислителей в раствор и определении элементов в растворе методом ИСП-АЭ.

Для перевода отобранных проб используется метод «сухого» и «мокрого» озоления. Выбор метода зависит от природы анализируемой пробы и выбранного фильтрующего материала.

Зависимости аналитического сигнала определяемого элемента от его концентрации в растворе устанавливается путем градуировки с помощью серии растворов, приготовленных из государственных стандартных образцов водных растворов ионов элементов.

Для получения аналитического сигнала в высокочастотную индуктивно-связанную аргоновую плазму, поддерживаемую в горелке при атмосферном давлении, при помощи перистальтического насоса вводится жидкая проба в аэрозольном состоянии. За время нахождения в плазме (2 – 3 миллисекунды) частицы, составляющие пробу, проходят цикл диссоциации, возбуждения, ионизации, перехода в невозбужденное состояние. Фотоны, испускаемые атомами и ионами при последнем переходе и прошедшие через входную щель, попадают через линзы на дифракционную решетку оптического прибора – многоканального полихроматора. После разложения света в спектр выделенный участок его попадает на вход фотоэлектронных умножителей (ФЭУ) всех каналов полихроматора. Ток от ФЭУ усиливается, измеряется и превращается в цифровой сигнал. Сигналы хранятся в памяти микропроцессора и используются для расчетов и для контроля работы прибора.

Перечень используемых в МВИ длин волн приведен в таблице 2.

Таблица 2. Перечень рекомендуемых длин волн

| № п.п | Элемент | | Длина волны, нм |
|---|---|---|---|
| 1 | Цинк | (Zn) | 213,856 (206,200) |
| 2 | Медь | (Cu) | 324,754 |
| 3 | Никель | (Ni) | 231,604 |
| 4 | Марганец | (Mn) | 257,610 |
| 5 | Свинец | (Pb) | 220,353 |
| 6 | Кадмий | (Cd) | 226,502 |
| 7 | Хром | (Cr) | 267,716 |
| 8 | Железо | (Fe) | 273,955 |
| 9 | Алюминий | (Al) | 237,312 (308,215) |
| 10 | Титан | (Ti) | 337,280 (334,941) |
| 11 | Кобальт | (Co) | 228,616 |
| 12 | Кальций | (Ca) | 317,933 |
| 13 | Магний | (Mg) | 279,079 |

## 4. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ.

### *4.1. Средства измерений.*

4.1.1. Оптико-эмиссионный спектрометр OPTIMA 3000 SC фирмы PERKIN ELMER. (или аналогичный, обладающий такими же метрологическими и техническими характеристиками)

4.1.2. Трубки напорные конструкции НИИОГАЗ по ГОСТ 17.2.4.06.

4.1.3. Пробоотборный зонд фирмы ЗАО «Экотехсервис» ГОСТ Р 50820 – 95, ТУ 3646-001-46963637 – 98.

4.1.4. Термометр стеклянный жидкостный. ГОСТ 28498.

4.1.5. Дифференциальный манометр цифровой ДМЦ-01М по ТУ 4212-002-40001819-98 или

микроманометр с наклонной трубкой, ММН - 240, класс точности 1.0. по ГОСТ 11167 – 71
4.1.6. Электроаспиратор модель ПУ–4,ТУ4215-000-11696625-2003, М – 822,ТУ 64-1-862 – 82
4.1.7. Барометр-анероид М – 67 ТУ-2504-1797 – 75.
4.1.8. Манометр U-образный, ГОСТ 9933 – 75.
4.1.9. Секундомер механический, ГОСТ 8.423 – 81.
4.1.10. Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов алюминия (например, ГСО8059 – 94, 8061 – 94).
4.1.11. Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов кадмия (например, ГСО 6690 – 94, 6692 – 93).
4.1.12. Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов хрома (например, ГСО 8035 – 94, 8037 – 94).
4.1.13. Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов меди (например, ГСО 7998 – 93, 8000 – 93).
4.1.14. Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов кобальта (например, ГСО 8089 – 94, 8091 – 94).
4.1.15. Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов свинца (например, ГСО7012 – 93,7014 – 93).
4.1.16. Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов железа (например, ГСО 8032 – 94, 8034 – 94).
4.1.17. Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов марганца (например, ГСО 8056 – 94, 8058 – 94).
4.1.18. Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов никеля (например, ГСО 8001 – 93, 8003 – 93).
4.1.19. Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов цинка (например, ГСО 8053 – 94, 8055 – 94).
4.1.20. Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов титана (IV) (например, ГСО 7205 – 95, 7207 – 95).
4.1.21. Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов кальция (например, ГСО 7682-99).
4.1.22. Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов магния (например, ГСО 7681-99).
4.1.23. Цилиндр мерный 1-100-2, 1-500-2, 1-1000-2 по ГОСТ 1770 – 74.
4.1.24. Колба мерная 2-25-2, 2-50-2, 2-100-2, 2-500-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770 – 74.
4.1.25. Пипетки на 0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 25,0 $см^3$ по ГОСТ 29227 – 91.
4.1.26. Весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104 – 88.

### *4.2.Вспомогательное оборудование.*

4.2.1. Фильтры бумажные обеззоленные, синяя лента ТУ 6-09-1678 – 86.
4.2.2. Стаканы стеклянные вместимостью 150 – 250 $см^3$, ГОСТ 23932 – 79
4.2.3. Электроплита, ГОСТ 14919.
4.2.4. Эксикатор, ГОСТ 6371 – 73.
4.2.5. Фильтры аэрозольные АФА-ХА, АФА-ХП, АФА-ВП. ТУ 95-740 – 80.
4.2.6. Трубки медицинские резиновые типа 1. ГОСТ 3399.
4.2.7. Шкаф сушильный типа СНОЛ, ТУ 16-531-299 – 78.
4.2.8. Печь муфельная ТУ 16-531.704 – 81
4.2.9. Склянка Дрекселя.

4.2.10. Волокно фторин ТУ 6-06-9-120-88
4.2.11. Стекловата ГОСТ 5679-74

***4.3. Реактивы.***

4.3.1 Вода для лабораторного анализа ГОСТ Р 52501-2005.
4.3.2 Кислота азотная ОСЧ-33-5 по ТУ-6-03-366 – 74.
4.3.3 Кислота соляная, х.ч. ГОСТ 3118 – 77.
4.3.4 Спирт этиловый по ГОСТ 5962.
4.3.5 Аммония сульфат, х.ч. ГОСТ 3769-78.
4.3.6 Аргон высокой чистоты ГОСТ 10157 – 79.
4.3.7 Азот особо чистый ГОСТ 9293 – 74.
4.3.8 Ацетон, осч. ТУ 6-09-3513 – 86.
4.3.9 Силикагель КСМГ ГОСТ 3956 – 76.

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

## 5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ.

5.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.4.021.
5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками соблюдается по ГОСТ 12.1.019.
5.3 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.
5.4 Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности при работе со спектрометрами с индуктивно-связанной плазмой в соответствии с инструкциями, прилагаемыми к приборам. Организация обучения персонала безопасности труда производится по ГОСТ 12.0.004.
5.5 Приготовление растворов необходимо проводить в вытяжном шкафу.

## 6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ.

Измерения по методике должен выполнять специалист-химик, прошедший соответствующий курс подготовки по работе с атомно-эмиссионным спектрометром с индуктивно-связанной плазмой.

Пробоподготовку может осуществлять лаборант или техник, имеющий навыки работы в химической лаборатории.

## 7. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ.

При подготовке к выполнению измерений и при их проведении необходимо соблюдать следующие условия:

| | | |
|---|---|---|
| температура окружающего воздуха | °С | 18÷25 °С |
| атмосферное давление | кПа | 101 ± 4 (760 ± 30 мм.рт.ст.) |
| относительная влажность воздуха | % | 65±15 |
| напряжение питания сети | В | 220±10% |
| частота переменного тока | Гц | 50 ± 1 |

При отборе проб должны соблюдаться следующие условия:

а) при отборе проб методом внешней фильтрации (рис.1):

| | | |
|---|---|---|
| температура отходящих газов | °С | до 60 °С |
| избыточное давление (разрежение) | кПа | ± 10 |
| влажность | г/м$^3$ | до 20 |
| запыленность | мг/м$^3$ | до 100 |

б) при отборе проб методом внутренней фильтрации (рис.1):

| | | |
|---|---|---|
| температура отходящих газов | °С | ± 350 |
| избыточное давление (разрежение) | кПа | ± 10 |
| влажность | % | не ограничена |
| запыленность | мг/м$^3$ | до 1000 |

## 8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ.

### *8.1. Подготовка к отбору проб.*

Отбор проб, хранение, транспортировка и их подготовка для анализа производится в соответствии с ГОСТ Р 50820 – 95 «Оборудование газоочистное и пылеулавливающее. Методы определения запыленности газопылевых потоков» и ПНД Ф 12.1.2-99 «Методические рекомендации по отбору проб при определении концентрации взвешенных частиц (пыли) в выбросах промышленных предприятий».

Выбирают измерительное сечение газохода с соблюдением условий и в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.4.06 – 90, ГОСТ 17.2.4.07 – 90.

К стенке газохода в измерительном сечении привариваются патрубки (штуцера) длиной 20-50 мм. по ГОСТ 380 – 71, диаметром не менее 36 мм для ввода напорных и пылезаборных трубок, диаметром не менее 20 мм. На газоходе круглого сечения штуцера привариваются по двум взаимоперпендикулярным осям.

Все термодинамические параметры потока и отбор проб целесообразно измерять одновременно в одном и том же мерном сечении газохода. Так как эти измерения необходимы для определения объема отходящих газов и для отбора проб аэрозольных частиц. Измерения проводят при установившемся движении потока газа. Измерительное сечение следует выбирать на прямом участке газохода (предпочтительней вертикальный) на достаточном расстоянии от мест, где изменяется направление потока газа (колена, отводы и т.д.) или площадь поперечного сечения газохода (переход на диаметр другого размера).

Принимается, что поток газа имеет ламинарный характер, если точки замера расположены на расстоянии пяти-шести диаметров газохода после места возмущения и трех-четырех диаметров газохода до места возмущения (задвижка, дроссель, повороты, вентиляторы и т.д.). Если нельзя выбрать мерное сечение, отвечающее этим требованиям, то можно проводить измерения на прямолинейном участке газохода, разбив его в соотношении приблизительно 3:1 в направлении движения газового потока, если условие минимальной длины не может быть обеспечено, то следует увеличить количество точек измерений в два раза.

Для получения надежных результатов при расчете скорости воздуха в газоходе, определяют поле скоростей воздуха по соотношению числа колец замера и диаметра газохода в соответствии с ГОСТ 17.2.4.06 – 90 «Охрана природы. Атмосфера. Методы определения скорости и расхода газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения». По величинам усредненной скорости воздуха в воздуховоде и оптимального расхода аспирируемого воздуха подбирают наконечник к пылеотборной трубке.

Участок газохода с измерительным сечением следует оборудовать рабочей площадкой и лестницей к ней. На площадке необходимо предусмотреть место для хранения и размещения измерительной аппаратуры.

8.2. Подготовка фильтров АФА к измерениям.

Каждому фильтру необходимо присвоить номер и поместить его в отдельный конверт. Параллельно готовится контрольный фильтр (холостой).

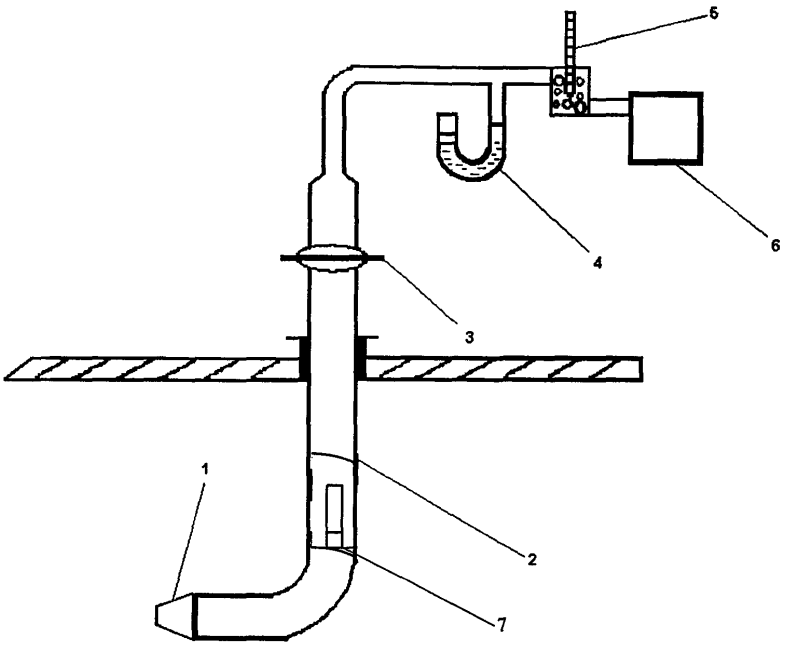
8.3. Подготовка патрона к измерениям.

Перед отбором проб патроны готовятся в соответствии с ГОСТ Р 50820-95. Фторопластовое волокно (при температуре отходящих газов до 180 $^0$C) или стекловолокно (при температуре отходящих газов до 350 $^0$C ), которым набиваются патроны, должно быть сухим и чистым. Патроны следует набивать фильтрующим материалом так, чтобы высота набивки была примерно 30 мм. Разрежение, созданное сопротивлением фильтрующего материала, должно составлять около 400 мм вод. ст. Каждый патрон нумеруется и помещается вертикально в отдельный закрытый контейнер. Параллельно необходимо приготовить контрольный патрон (холостой).

8.4. Отбор проб.

Для получения надежных результатов при расчете скорости воздуха в газоходе, с помощью термометра, пневмометрической трубки и микроманометра (рис.1.) определяют температуру газа и поле скоростей воздуха. Поле скоростей воздуха определяется по соотношению числа колец замера и диаметра газохода. По величинам усредненной скорости воздуха в воздуховоде и оптимального расхода аспирируемого воздуха подбирают наконечник к пробоотборной трубке, согласно ГОСТ 17.2.4.06 – 90.

Рис.1 Схема отбора проб




1- калиброванный наконечник;
2- пробоотборный зонд;
3- фильтродержатель с фильтром АФА для внешней фильтрации;
4- вакуумметр;
5- термометр;
6- аспиратор;
7- патрон со слоем фильтрующего материала для внутренней фильтрации.

Требуемая объемная скорость изокинетического отбора пробы рассчитывается по формуле:

$$V_p = 2{,}45 \times 10^{-3} \times d^2 \times v_i \frac{Б \pm Pr}{(273 + t_r)} \sqrt{\frac{\rho_0 \times (273 + t_p)}{\rho_p (Б - P_p)}},$$

где: d – диаметр входного сечения наконечника, мм;
Б – атмосферное давление воздуха, Па;
$v_i$ – скорость газа в газоходе, м/с
$P_r$ – давление (+) или разрежение (-) газа в месте отбора пробы, Па;
$t_r$ – температура газа в месте отбора пробы, °С;
$\rho_0$ – плотность газа при нормальных условиях, кг/м$^3$;
$\rho_p$ – плотность газа, принятая при калибровке диафрагмы реометра, кг/м$^3$;

$t_p$ – температура газа у реометра, °С;

$P_p$ – разрежение газа у диафрагмы реометра, Па.

При отборе проб часть пыли может оседать в трубке. Поэтому длина пробоотборной трубки должна быть минимальной, а внутренняя поверхность гладкой. Оптимальной является скорость газа в трубке 10 – 15 м/с.

Сборка аппаратуры для отбора проб проводится в следующей последовательности:

- предварительно взвешенный и пронумерованный фильтр АФА-ВП-20 помещается в гнездо корпуса аллонжа;
- нижний патрубок аллонжа с помощью резиновой трубки присоединяется к склянке для сбора конденсата и далее к всасывающему штуцеру электроаспиратора;
- пылеотборная трубка с плотно навинченным наконечником соединяется с верхним патрубком аллонжа.

Собранное пробоотборное оборудование проверяется на герметичность следующим способом: при включенном аспираторе приоткрывается вентиль ротаметра до расхода 5 $дм^3$/мин, отверстие наконечника плотно закрывается и контролируется положение поплавка. Если в течение 0,5 мин поплавок ротаметра достигнет нулевой отметки, установка считается герметичной.

Перед началом отбора пылеотборная трубка вводится в воздуховод навстречу потоку, включается электроаспиратор и регулировочным вентилем устанавливается предварительно рассчитанный расход воздуха, контролируемый по ротаметру. В рабочем журнале фиксируется номер фильтра, начало отбора пробы, величина расхода и особенности технологического процесса.

При отборе проб из газоходов с температурой отходящих газов выше 100°С пробоотборный зонд вводится в газоход по потоку отходящих газов и выдерживается в таком положении не менее пяти минут, для того, чтобы температуры газового потока и зонда выровнялись.

При отсутствии крупных частиц пыли и равномерном распределении скоростей газа по измерительному сечению отбор проб может проводиться в одной точке измерительного сечения (обычно в центре). В остальных случаях необходимо отбирать пробы в тех же точках, в которых определялась скорость газа согласно ГОСТ 17.2.4.06;

- отбор проб осуществляется при фиксированном расходе газа, обеспечивающем условия изокинетичности во входном сечении пылезаборного устройства. При этом не допускается касание конуса наконечника стенок воздуховода т.к. это может привести к грубым искажениям анализа за счет попадания на фильтр посторонних частиц с внутренней поверхности воздуховода;
- продолжительность отбора пробы устанавливается в зависимости от предполагаемого содержания тяжелых элементов и концентрации пыли в воздухе, выбрасываемом вентустановками. Время отбора пробы –20 мин (ГОСТ 17.2.8.02 – 78). Общий объем пробы должен составлять 200 – 600 $дм^3$.

По окончании отбора проб электроаспиратор выключается и время отключения фиксируется в рабочем журнале.

Пробоотборная трубка аккуратно извлекается из воздуховода в вертикальном положении (в направлении вверх) отсоединяется от аллонжа. Для обеспечения сохранности навески при транспортировке фильтра с предприятия в лабораторию и для последующего анализа фильтр извлекается из аллонжа и перегибается пополам запыленной стороной внутрь, затем упаковывается в конверт.

При выполнении вышеуказанных операций необходимо обеспечить исключение попадания на фильтрующий элемент посторонних загрязнений и не допускать потерь

уловленных частиц. При несоблюдении требуемых условий проводят повторный отбор проб с заменой фильтра и патрона с отобранной пробой на новый.

По окончании отбора серии проб внутреннюю поверхность пробоотборного зонда (наконечник, пробоотборная трубка и фильтродержатель) необходимо трехкратно, по 30 $см^3$ промыть ацетоном (общее количество ацетона используемое на промывки 100 $см^3$). Под серией понимают фильтры, отобранные в одинаковых условиях. Смывы помещают в плоскодонную колбу вместимостью 250 $см^3$; колбу аналогично пакетам с фильтрами снабжают этикеткой. Полученный раствор анализируется аналогично пробам, учитывая при расчете концентрации весь объем воздуха, протянутый через пробоотборную систему.

Отобранные пробы доставляют в лабораторию на анализ.

## 8.5. Приготовление растворов.

8.5.1. Приготовление раствора азотной кислоты с концентрацией 0,3 моль/$дм^3$.

20 $см^3$ концентрированной азотной кислоты добавляют к 500 $см^3$ бидистиллированной воды и доводят объем до 1 $дм^3$. Тщательно перемешивают.

8.5.2. Приготовление смеси кислот.

3 части соляной кислоты 1:1 смешать с одной частью азотной кислоты 1:1.

8.5.3. Приготовление 1% раствора азотной кислоты.

10 $см^3$ концентрированной азотной кислоты разбавляют до 1000 $см^3$ дистиллированной водой.

## 8.6. Приготовление градуировочных растворов

8.6.1. Приготовление основного градуировочного раствора определяемых элементов.

Основной градуировочный раствор смеси элементов готовят из соответствующих государственных стандартных образцов (ГСО) водных растворов ионов элементов в соответствии с инструкций по их применению. Поочередно из каждого стандартного образца состава водных растворов ионов элемента с массовой концентрацией 1000 мг/$дм^3$ отбирают 5,0 $см^3$ раствора, помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 0,3 моль/$дм^3$. Тщательно перемешивают. 1 $см^3$ основного градуировочного раствора содержит по 50 мкг каждого элемента.

8.6.2. Приготовление рабочих градуировочных растворов элементов.

8.6.2.1. Рабочий градуировочный раствор № 1.

20 $см^3$ основного градуировочного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и разбавляют азотной кислотой с молярной концентрацией 0,3 моль/$дм^3$, доводя объем содержимого колбы до метки. Тщательно перемешивают. 1 $см^3$ рабочего градуировочного раствора № 1 содержит по 10 мкг каждого элемента. Срок хранения – не более 1 месяца.

8.6.2.2. Рабочий градуировочный раствор № 2.

1 $см^3$ рабочего градуировочного раствора № 1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и разбавляют азотной кислотой с молярной концентрацией 0,3 $моль/дм^3$, доводя объем содержимого колбы до метки. Тщательно перемешивают.

1 $см^3$ рабочего градуировочного раствора № 2 содержит 0,1 мкг соответствующего элемента. Срок хранения – не более 1 месяца.

8.6.3. Приготовление градуировочных растворов элементов.

Градуировочные растворы готовят из рабочего и основного градуировочных растворов.

Для приготовления градуировочных растворов в мерные колбы отбирают, в соответствии с требованиями таблицы 3, аликвоты рабочего градуировочного раствора или основного градуировочного раствора, доводят до метки раствором азотной кислоты с концентрацией 0,3 $моль/дм^3$. Тщательно перемешивают.

Таблица 3. Приготовление градуировочных растворов.

| № градуировочного раствора | Наименование элементов в растворах | Массовая концентрация элементов в основном или исходном рабочем градуировочном растворе, $мкг/дм^3$ | Объем отбираемой аликвоты основного или рабочего градуировочного раствора, $см^3$ | Объем мерной колбы, используемой для приготовления градуировочных растворов, $см^3$ | Массовая концентрация элементов в полученных градуировочных растворах, $мкг/дм^3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Zn, Cu, Ni, Mn, Pb, Cd, Co, Cr, Fe, Al, Ti. | 100 | 10.0 | 100 | 10.0 |
| 2 | Zn, Cu, Ni, Mn, Pb, Cd, Co, Cr, Fe, Al, Ti. | 10000 | 0.5 | 100 | 50.0 |
| 3 | Zn, Cu, Ni, Mn, Pb, Cd, Co, Cr, Fe, Al, Ti. | 10000 | 5.0 | 100 | 500 |
| 4 | Zn, Cu, Ni, Mn, Pb, Cd, Co, Cr, Fe, Al, Ti. | 10000 | 10.0 | 100 | 1000 |
| 5 | Zn, Cu, Ni, Mn, Pb, Cd, Co, Cr, Fe, Al, Ti. | 50000 | 10.0 | 100 | 5000 |
| 6 | Zn, Cu, Ni, Mn, Pb, Cd, Co, Cr, Fe, Al, Ti. | 50000 | 20.0 | 100 | 10000 |

8.6.4. Приготовление градуировочных растворов элементов (Ca, Mg).

| № градуировочного раствора | Наименование элементов в растворах | Массовая концентрация элементов в основном или исходном рабочем градуировочном растворе, мг/дм$^3$ | Объем отбираемой аликвоты основного или рабочего градуировочного раствора, см$^3$ | Объем мерной колбы, используемой для приготовления градуировочных растворов, см$^3$ | Массовая концентрация элементов в полученных градуировочных растворах, мг/дм$^3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Ca, Mg | 10,0 | 10,0 | 100 | 1,0 |
| 2 | Ca, Mg | 100 | 5,0 | 100 | 5,0 |
| 3 | Ca, Mg | 100 | 10,0 | 100 | 10,0 |
| 4 | Ca, Mg | 1000* | 2,5 | 100 | 25,0 |
| 5 | Ca, Mg | 1000* | 5,0 | 100 | 50,0 |

* - для приготовления растворов 4 и 5 в качестве исходного раствора используются непосредственно соответствующие ГСО состава водных растворов ионов металлов с массовой концентрацией 1,0 мг/см$^3$.

## 8.7. Подготовка проб к анализу

Технология пробоподготовки зависит от выбранного материала для отбора проб и в зависимости от этого может проводиться по следующим вариантам:

### 8.7.1. «Мокрое» озоление. (При использовании фильтров АФА-ХА)

Отобранная проба промышленных выбросов помещается в стакан емкостью 200 см$^3$ и обрабатывается смесью кислот, которую добавляют порциями по 20 см$^3$. Общий объем смеси приблизительно равен 100 см$^3$. Раствор упаривают до влажного остатка (до полного удаления окислов азота и хлора). Остаток растворяют при нагревании в 10 см$^3$ азотной кислоты 1:1 и количественно переносят в мерную колбу емкостью 100 см$^3$ доводят бидистиллированной водой до метки и перемешивают.

Ацетоновые смывы с наконечника, пробоотборной трубки и фильтродержателя переносят в химический стакан объемом 250 см$^3$. Дают жидкости полностью испариться при температуре и давлении окружающего воздуха. Оставшийся осадок растворяют в смеси кислот, которую добавляют порциями по 20 см$^3$. Общий объем смеси приблизительно равен 100 см$^3$. Раствор упаривают до влажного остатка. Остаток растворяют при нагревании в 10 см$^3$ азотной кислоты 1:1 и количественно переносят в мерную колбу емкостью 25 см$^3$ или 100 см$^3$ (в зависимости от ожидаемой концентрации) доводят бидистиллированной водой до метки и перемешивают.

Для проведения холостого опыта берется чистый фильтр АФА-ХА и проводится через весь ход анализа.

### 8.7.2. «Сухое» озоление. (При использовании фильтров АФА-ВП, АФА-ХП).

Фильтр помещают в кварцевый стакан, добавляют около 10 мг сульфата аммония. Озоление проводится в муфельной печи при температуре около 500°С в течение 1 – 1,5 часов. К зольному остатку добавляют 0,3 см$^3$ концентрированной азотной кислоты и

выпаривают до влажных солей на водяной или песчаной бане. Остаток после охлаждения растворяют в 1% растворе азотной кислоты и переводят в мерную колбу емкостью 25 или 100 $см^3$, доводя этой же кислотой до метки.

Для проведения холостого опыта берется чистый фильтр АФА-ХП, АФА-ВП и проводится через весь ход анализа.

8.7.3. Обработка при отборе проб методом внутренней фильтрации с использованием стекловолокна или волокна фторин.

Фильтрующий материал осторожно извлекается пинцетом и помещается в термостойкий стакан. Для полного переноса частиц патрон рекомендуется ополоснуть 5-ю $см^3$ дистиллированной воды. Далее следует убедиться в том, что в патроне не осталось взвешенных частиц. Залить в стакан с фильтрующим материалом, примерно 10 $см^3$ смеси кислот приготовленной по п.п. 8.5.2. и поставить на электроплитку. Нагреть до 50-70$^0$С, перенести в другой стакан (отделив его от материала фильтра декантацией или фильтрованием через фильтр со стеклянной пористой пластиной и промыв материал фильтра не менее трех раз дистиллированной водой). Раствор упаривают до влажного остатка. Остаток растворяют при нагревании в 10 $см^3$ азотной кислоты 1:1 и количественно переносят в мерную колбу емкостью 100 $см^3$ доводят бидистиллированной водой до метки и перемешивают.

8.8. Подготовка оптико-эмиссионного спектрометра.

Для выполнения измерений устанавливают следующий режим плазменной системы спектрометра (в данном случае OPTIMA 3000 SC фирмы PERKIN ELMER):

| | |
|---|---|
| Мощность ВЧ - генератора, Вт | - 1300 |
| Частота генератора, МГц | - 40 |
| Поток плазмы (аргон), л/мин | - 15,0 |
| Поток распылителя (аргон), л/мин | - 0,8 |
| Скорость подачи пробы, мл/мин | - 1,0 |

Прибор выдерживается в рабочем режиме с индуцированной плазмой в течение 30 минут с целью стабилизации параметров системы.

8.9. Построение градуировочного графика.

Для построения градуировочных характеристик по всем определяемым элементам, сигнал для холостой пробы определяется не менее двух раз и затем дважды для каждого градуировочного раствора элементов, приготовленных по пункту 8.6., в порядке возрастания массовых концентраций определяемых элементов. По окончании проводится проверка приемлемости.

Аналитический сигнал для каждого градуировочного раствора вычисляется как разность между средним значением выходного сигнала конкретного раствора и средним значением выходного сигнала для холостой пробы.

8.10. Проверка приемлемости аналитических сигналов спектрометра.

Контролируемым параметром является размах аналитических сигналов прибора при вводах двух параллельных проб градуировочного раствора относительно среднеарифметического значения.

Проверка требуется при проведении градуировки, выполнении серии анализов и периодическом контроле стабильности градуировочной характеристики. Результаты проверки признаются положительными при выполнении условия:

$$\frac{|A_1 - A_2|}{A_{ср}} \times 100 \le K_B \qquad (8.1)$$

где Кв – норматив контроля, (для Р=0,95), Кв = 10 %;

$A_1$ и $A_2$ – размах двух выходных сигналов прибора,

$A_{ср.}$ - среднеарифметическое значение выходного сигнала прибора.

Определение градуировочных характеристик, обработка и хранение результатов, проверку приемлемости градуировки проводится с использованием стандартного программного обеспечения, входящего в комплект приборов.

8.11. Проверка приемлемости градуировочной характеристики.

Проверка приемлемости градуировочного графика проводится каждый раз перед выполнением серии измерений.

Градуировочные характеристики выражают прямой линией. Градуировочные характеристики признают приемлемыми, если коэффициент корреляции (Corr. Coeff.) составляет не менее 0,99.

Контроль стабильности градуировочных характеристик осуществляется через каждые 15 анализируемых проб см. п. 12.1. При смене реактивов, длительном перерыве работы прибора, отрицательных результатах контроля стабильности осуществляется повторное определение градуировочных характеристик.

## 9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ.

Подготовленные к анализу пробы при помощи перистальтического насоса, подают в распылительную камеру спектрометра и в токе аргона, образовавшаяся аэрозоль попадает в горелку, в которой происходит ионизация атомов. Аналитические сигналы измеряются и обрабатываются при помощи стандартного программного обеспечения спектрометров. В том числе, производится коррекция фона и учет взаимного влияния измеряемых элементов.

## 10. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ.

10.1. Расчет содержания определяемых элементов.

Расчет массовой концентрации определяемых элементов в растворе осуществляется стандартным программным обеспечением приборов по градуировочным характеристикам.

Массовую концентрацию анализируемых элементов в пробе в мг/м$^3$ (Х) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(Cпр \times V)}{V_0} + \Delta X, \qquad (10.1)$$

где Спр – значение массовой концентрации элемента в анализируемом растворе, найденное по градуировочной характеристике; мг/см$^3$ (после обработки фильтра);

$V_0$ – отобранный объем газа приведенный к нормальным условиям м$^3$;

V – объем анализируемого раствора, см$^3$;

ΔX –массовая концентрация определяемых элементов в смыве, мг/м$^3$ (см. п. 8.4).

$$\Delta X = (Cтр \times V_1) / V_{01} \qquad (10.2)$$

где: Стр – значение массовой концентрации элемента в анализируемом растворе, найденное по градуировочному графику, мг/см$^3$ (смыв с трубки);

$V_1$ - объем анализируемого смыва, см$^3$;

$V_{01}$ – отобранный объем газа, приведенный к нормальным условиям м$^3$ (с учетом количества отобранных фильтров);

$$V_0 = V_p \times \tau \times \frac{273 \times (760 + Pp)}{760 \times (273 + t_p)}, \qquad (10.3)$$

где: $V_p$ – расход отбираемого газа, дм$^3$/мин,

τ - время отбора одной пробы, мин;

$t_p$ – температура газа, °С;

$P_p$ – разрежение перед аспиратором, мм.рт.ст,

$$V_{01} = \sum_{1}^{n} V_{0i}, \qquad (10.4)$$

где: n – количество отобранных проб (фильтров);

$V_{0i}$ – отобранный объем газа, приведенный к нормальным условиям м$^3$ для i-того фильтра;

## 11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения предоставляются в виде:

$$X \pm 0{,}20Xср, мг/м^3 \qquad (11.1)$$

## 12. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ.

### 12.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль осуществляется перед началом работы, через каждые 15 анализируемых растворов и в конце работы, путем анализа контрольных растворов №3 и №6 (табл.3)

Контроль проводится для каждого элемента.

Результат контроля признается положительным при выполнении для каждого контрольного раствора условия:

$$\frac{\left|\bar{X} - C\right|}{C} \times 100 \le Kc \qquad (12.1)$$

где $\bar{X}$ - среднее значение массовой концентрации элемента, мкг/дм$^3$ .

$C$ - расчетное значение массовой концентрации элемента в контрольном растворе, мкг/дм$^3$ (см. по табл.3);

$K_c$- норматив контроля, %, $K_c$ = 15 % для раствора №3 и $K_c$= 12 % для раствора №6.

### 12.2. Контроль правильности измерений массы элемента на фильтре.

Осуществляется при смене реактивов, изменении условий проведения анализа, ремонта оборудования, а также на этапе освоения МВИ.

Процедура подготовки контрольной пробы выполняется в следующем порядке: в химический стакан помещают чистый фильтр АФА, смоченный этиловым спиртом, добавляют 1 см$^3$ рабочего градуировочного раствора с массовой концентрацией элементов 5,0 мкг/см$^3$ и высушивают под инфракрасной лампой. Для контрольной пробы выполняют всю аналитическую процедуру согласно МВИ. Данную операцию проводят дважды.

Результаты контроля считаются удовлетворительными при выполнении условия;

$$\frac{m_к - m_э}{m_э} \times 100 \le K \qquad (12.2)$$

где: $m_к$ - среднее значение двух параллельных измерений массы элементов, нанесенных на фильтр, мкг;

$m_э$ - заданное значение массы элементов, нанесенных на фильтр (мкг), рассчитанное по формуле:

$$m_э = C_1 \times V_д \qquad (12.3)$$

$V_д$ - объем добавленного градуировочного раствора №3, дм$^3$;

$C_1$- массовая концентрация элемента в градуировочном растворе № 3, мкг/дм$^3$;

К - норматив контроля, К= 18 %

При невыполнении этих условий проведение анализа прекращается, результаты аннулируются. Проводится повторный анализ.

Примечание:

При контроле правильности результатов измерений массы элементов на фильтре не

учитывается погрешность этапа пробоотбора.

***При постоянном применении методики рекомендуется регистрировать результаты по п.12.1 и п.12.2 (в том числе размахи аналитических сигналов по п. 8.10) на контрольных картах, руководствуясь ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.***

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ "ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ" ФГУ "ФЦАО"**

125080, Москва, п/о 80, а/я 86
Телефон/факс: (495) 781-64-95; e-mail: info@fcao.ru

gost.e-ecolog.ru

На № от 2009 г.
№ 3/1199 от 07.09. 2009 г.

Директору
МУ «Городское управление аналитического и оперативного контроля качества окружающей природной среды»

Д.С.Кичеву
400001, г. Волгоград,
ул. Ковровская, д.16 а

Сообщаем, что методики, разработанные Вашей организацией, внесены в «*Государственный реестр методик количественного химического анализа и оценки состояния объектов окружающей среды, допущенных для государственного экологического контроля и мониторинга (ПНД Ф)*» и им присвоены следующие номера.

- Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в промышленных выбросах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой - ПНД Ф 13.1.66-09.

- Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в атмосферном воздухе населенных мест, воздухе санитарно-защитной зоны, воздухе рабочей зоны методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой - ПНД Ф 13.2:3.67-09.

И.о. директора И.Л. Феофанов

Калачева Н.В. (495) 781 64 95

ПРИЛОЖЕНИЕ

***Порядковые номера и коды регистрации методик выполнения измерений в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора.***

| | |
|---|---|
| Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру | **ФР.1.31.2008.04812** |
| Обозначение и наименование документа на МВИ | **М-МВИ 02-08**<br>**МВИ массовой концентрации элементов в атмосферном воздухе населенных мест, воздухе санитарно-защитной зоны, воздухе рабочей зоны методом атомно-эмиссионной спектрометрии в индуктивно-связанной плазме.** |
| Дата и номер свидетельства об аттестации (дата метрологической экспертизы в ГНМЦ проекта ГОСТ или нормативного документа) | Свидетельство об аттестации № 242/45-08<br>от 28.05.2008г. |
| Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру | **ФР.1.31.2008.04813** |
| Обозначение и наименование документа на МВИ | **М-МВИ-01-07 (Взамен М-МВИ 01-00)**<br>**МВИ массовой концентрации элементов в промышленных выбросах методом атомно-эмиссионной спектрометрии в индуктивно-связанной плазме** |
| Дата и номер свидетельства об аттестации (дата метрологической экспертизы в ГНМЦ проекта ГОСТ или нормативного документа) | Свидетельство об аттестации № 242/109-07<br>от 03.10.2007г. |

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
"ВНИИМ им.Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА"
190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19
Факс: 7 (812) 113-01-14, телефон: 7 (812) 251-76-01, e-mail: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

# СВИДЕТЕЛЬСТВО

## об аттестации методики выполнения измерений

00624

**№ 242/109 -07**

Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в промышленных выбросах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, разработанная Муниципальным учреждением "Городское управление аналитического и оперативного контроля качества окружающей природной среды" г. Волгограда, (400001, Волгоград, ул. Академическая 1) и регламентированная в документе М-МВИ 01-07 (Волгоград, 2007 г.; взамен М-МВИ 01-00), аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ.

В результате аттестации МВИ установлено, что МВИ соответствует предъявляемыми к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на оборотной стороне свидетельства.

Дата выдачи свидетельства - 03.10.07 г.

Руководитель
научно-исследовательского отдела
Государственных эталонов
в области физико-химических измерений Конопелько

# МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Таблица 1

| Наименование элемента | Диапазон измерения массовой концентрации элемента, мг/м$^3$ | Границы относительнс грешности измерени (P=0.95) ±δ,% |
|---|---|---|
| Цинк | от 0,0010 до 5 | 20 |
| Медь | от 0,003 до 5 | |
| Никель | от 0,0025 до 5 | |
| Марганец | от 0,0010 до 5 | |
| Свинец | от 0,005 до 5 | |
| Кадмий | от 0,0010 до 5 | |
| Хром | от 0,0025 до 5 | |
| Железо | от 0,0025до 25 | |
| Алюминий | от 0,0075 до 25 | |
| Титан | от 0,0010 до 5 | |
| Кобальт | от 0,0025 до 5 | |
| Кальций | от 0,05 до 50 | |
| Магний | от 0,05 до 50 | |

Примечание:

1) Границы погрешности установлены с учетом погрешности отбора проб.

2) Соответствуют относительной расширенной неопределенности измерений U=2 коэффициентом охвата k=2. Бюджет неопределенности измерений приведен в приложен

Таблица 2 — Нормативы:

| Наименование операции | № пункта в документе на МВИ | Контролируемая характеристика | Норматив контроля |
|---|---|---|---|
| Проверка приемлемости выходных сигналов спектрометра | 12.1 | Размах двух выходных сигналов отнесенный к среднему арифметическому | (для P=0.95) 10 % |
| Проверка приемлемости градуировочной характеристики (ГХ) | п.12.2. | Модуль относительного отклонения среднего аналитического сигнала для градуировочного раствора от соответствующей точки на ГХ. | 12 % |
| Контроль стабильности градуировочной характеристики | п.12.3. — | Модуль относительного отклонения найденного при контроле среднего значения массовой концентрации металла в контрольном растворе от приписанного значения<br>для раствора №3<br>для раствора №6 | 15 %<br>12 % |
| Контроль погрешности измерений массы элемента, нанесенного на фильтр | п.12.4 | Модуль относительного отклонения среднего результата измерения массы элемента от заданного значения | 18 % |

Руководитель сектора аналитического контроля объектов окружающей среды — И.Б. Максакова

*Приложение к свидетельству об аттестации М-МВИ 01-07 №242/109-07 от 3.10.2007*

Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации элементов в промышленных выбросах (М-МВИ 01-07 г. Волгоград)

| № п/п | Источник неопределенности | Тип | Относительная стандартная неопределенность, % | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Экспериментальная оценка градуировочной характеристики | B | 3,2 | | | | | | | | | | | | |
| 2 | Приготовление градуировочных растворов | B | 2,7 | | | | | | | | | | | | |
| 3 | Подготовка пробы | B | 1,5 | | | | | | | | | | | | |
| 4 | Измерение объёма газовой пробы | B | 5,8 | | | | | | | | | | | | |
| 5 | Приведение объёма пробы к нормальным условиям (измерение температуры и давления) | B | 0,3 | | | | | | | | | | | | |
| 6 | Извлечение элемента с сорбента | B | 0,5 | | | | | | | | | | | | |
| 7 | Измерение объёма анализируемого раствора | B | 0,1 | | | | | | | | | | | | |
| 8 | Поправка на смыв с отборных трубок | B | 0,5 | | | | | | | | | | | | |
| | | | Fe | Ca | Mg | Zn | Cu | Ni | Mn | Pb | Cd | Cr | Al | Ti | Co |
| 9 | Стандартное отклонение результата измерений массовой концентрации элементов в растворе | A | 3,8 | 6,5 | 4,0 | 6,5 | 4,9 | 6,2 | 5,2 | 5,3 | 6,8 | 6,5 | 2,4 | 3,9 | 6,4 |
| | Суммарная стандартная неопределенность | | 8,3 | 9,8 | 8,3 | 9,8 | 8,8 | 9,6 | 9,0 | 9,1 | 10,0 | 9,8 | 7,7 | 8,3 | 9,7 |
| | Расширенная неопределенность (k=2) | | 16,5 | 19,6 | 16,7 | 19,6 | 17,6 | 19,2 | 18,0 | 18,1 | 20,0 | 19,6 | 15,5 | 16,6 | 19,5 |
| | ПРИНЯТО | | 20 | | | | | | | | | | | | |

Примечания:

Тип оценки:

gost.e-ecolog.ru

А – оценка, полученная путем статистического анализа ряда наблюдений;

В – оценка, полученная способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.