

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ
И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха
НИИ Атмосфера

УТВЕРЖДАЮ:

Директор

НИИ Атмосфера

В.Б. Миляев

15 июня 2005 г.



Дополнения и изменения

к «Методике выполнения измерений массовой концентрации оксидов азота в
организованных выбросах котельных, ТЭЦ и ГРЭС»
ПНД Ф 13.1.4-97

В соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725 - 2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений» ниже перечисленные разделы методики читать в следующей редакции:

1. Характеристики погрешности измерений

Расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата 2): $0,2 C$, где C – результат измерений массовой концентрации оксидов азота, mg/m^3 .

Примечание: указанная неопределенность измерений соответствует границам относительной погрешности $\pm 20\%$ при доверительной вероятности 0,95.

Стандартное отклонение повторяемости результатов измерений массовой концентрации оксидов азота, полученное на газовых смесях ГСО (выраженное в относительной форме) $\sigma_r = 5,4\%$

10. Контроль точности результатов измерений

10.1 Проверка приемлемости выходных сигналов фотоэлектроколориметра, полученных в условиях повторяемости.

Контролируемым параметром является размах трех значений оптической плотности раствора (п.8.3). Проверка осуществляется при проведении градуировки, при периодической проверке градуировочной характеристики и при проведении анализов. Результат проверки признается приемлемым при выполнении условия:

$$\frac{D_{\max} - D_{\min}}{D_{cp}} \times 100 \leq \tau_{\phi} \quad (9)$$

где: τ_{ϕ} - норматив в относительной форме (допускаемое расхождение результатов измерений), соответствующий вероятности 0,95;

D_{\max} , D_{\min} - максимальное и минимальное значение оптической плотности раствора;

$D_{\text{ср}}$ - среднее арифметическое значение результатов трех измерений оптической плотности раствора;

$\tau_{\phi} = 2\%$, для ГХ1,

$\tau_{\phi} = 5\%$, для ГХ2,

Если результаты измерений не удовлетворяют указанному условию, то необходимо проверить исправность прибора

10.2 Проверка приемлемости градуировочной характеристики, полученной в условиях повторяемости

Градуировочная характеристика признаётся приемлемой при выполнении условия:

$$\sqrt{\frac{\sum (D_i - \bar{D}_i)^2 \cdot 100^2}{(n-2) \cdot \bar{D}_i^2}} \leq K_r, \quad (10)$$

где: K_r - норматив в относительной форме (стандартное отклонение результатов измерений оптической плотности растворов в середине шкалы), соответствующий вероятности 0,95;

$$\bar{D}_i = \frac{\sum D_i}{n} \quad (11)$$

D_i - оптическая плотность i -го градуировочного раствора, рассчитанная по градуировочной характеристике;

D_i' - оптическая плотность i -го градуировочного раствора (среднее арифметическое значение результатов трех измерений) относительно холостой пробы;

n - количество градуировочных растворов; $n=7$;

$K_r = 3\%$.

Если результаты измерений не удовлетворяют указанному условию, то необходимо проверить чистоту посуды и соответствие посуды и реактивов стандартам или техническим условиям. Затем готовят дополнительно две серии градуировочных растворов, проводят измерения и проверяют приемлемость градуировочной характеристики по всем пяти сериям.

10.3 Периодический контроль градуировочной характеристики

Контроль градуировочной характеристики проводится не реже одного раза в квартал, а так же при смене реактивов, места положения фотозлектроколориметра. Контроль проводится по градуировочным растворам, приготовленным в соответствии с п.п. 7.4, 7.5. Для проведения контроля используются два контрольных раствора, идентичных градуировочным растворам 2 и 7 в соответствии с табл.1. Результат контроля признаётся положительным при выполнении условия:

$$\left| \frac{m_k - m_i}{m_i} \right| \times 100 \leq K_p \quad (12)$$

где: K_p - норматив контроля в относительной форме (допустимое расхождение результата измерения с опорным значением), соответствующий вероятности 0,95;

m_i - масса нитрит-иона в 50 см^3 градуировочного раствора 2 (15 мкг или 1,5 мкг), градуировочного раствора 7 (45 мкг или 4,5 мкг).

m_k - масса нитрит-иона (мкг) в 50 см^3 контрольного раствора, вычисленная по формуле:

$$m_k = \frac{D_k - A}{B} \quad (13)$$

где: D_k – оптическая плотность контрольного раствора (среднее арифметическое значение результатов трех измерений) относительно холостой пробы, приготовленного в соответствии с п.7.5 табл.1 (градуировочный раствор 2 или 5);

$$K_p = 10 \%$$

Если результаты измерений не удовлетворяют указанному условию, то необходимо проверить чистоту посуды и соответствие посуды и реактивов стандартам или техническим условиям, затем приготовить дополнительно по два контрольных раствора в соответствии с п.7.5 и повторить проверку.

10.4. Контроль правильности измерения концентрации нитрит-иона в растворе

Контроль правильности измерения концентрации нитрит-иона в растворе осуществляется при смене реактивов, на этапе освоения МВИ, по требованию организации, осуществляющей надзор за аттестованными МВИ. Контроль проводится по ГСО состава веществ в растворах (в водном растворе) в одной точке (например, ГСО 7021-93 нитрит-иона в растворе). Результат контроля признаётся правильным при выполнении условия:

$$\left| \frac{m_k - m_i}{m_i} \right| \times 100 \leq K_u \quad (14)$$

где: K_u - норматив контроля в относительной форме (допустимое расхождение результатов измерений с опорным значением), соответствующий вероятности 0,95.

m_k - масса нитрит-иона в 50 см³ раствора, приготовленного путём разбавления ГСО так, чтобы масса контрольного раствора приходилась на середину градуировочной характеристики, рассчитанная по формуле:

$$m_k = \frac{D_k - A}{B} \quad (15)$$

где: D_k - оптическая плотность контрольного раствора (среднее арифметическое значение результатов трёх измерений) относительно холостой пробы, приготовленного путём разбавления ГСО.

$$K_u = 10 \%$$

Например: ГСО 7021-93 нитрит-иона с массовой концентрацией в растворе 1,0 мг/см³. Взять мерную колбу вместимостью 100 см³, внести в неё 1,0 см³ ГСО и довести до метки дистиллированной водой. Из полученного раствора взять 2,0 см³ и поместить в мерную колбу вместимостью 50 см³, затем действовать в соответствии с п.7.5. Масса нитрит-иона в 50 см³ контрольного раствора (m_i) равна 20,0 мкг.

Если результаты измерений не удовлетворяют указанному условию, то необходимо проверить чистоту посуды и соответствие посуды и реактивов стандартам или техническим условиям, затем приготовить дополнительно два контрольных раствора и проверку повторить.

10.5. Контроль приемлемости и правильности результатов измерений массовой концентрации NO_x

Контроль приемлемости и правильности результатов измерений осуществляется на этапе освоения методики и периодически по требованию организации, осуществляющей надзор за аттестованными МВИ. Проверка осуществляется путем анализа ГСО состава газовой смеси NO/азот. При контроле проводится параллельный отбор и анализ двух проб. Измерение и обработка результатов проводятся в соответствии с п.п.8, 9 методики. Результат контроля признаётся приемлемым при выполнении условия:

$$\frac{|C_1 - C_2|}{C_{\text{ср}}} \cdot 100 \leq \tau_c \quad (16)$$

где τ_c - норматив контроля в относительной форме (допустимое расхождение результатов измерений), соответствующий вероятности 0,95;

C_1, C_2 - результаты двух параллельных измерений, мг/м^3 ;

$C_{\text{ср}}$ - среднее арифметическое значение двух параллельных измерений (мг/м^3);

$\tau_c = 15 \%$.

Результат контроля признаётся правильным при выполнении условия:

$$\frac{|K \cdot X_{\text{ГСО}} - C_i|}{K \cdot X_{\text{ГСО}}} \cdot 100 \leq K_c \quad (17)$$

где K_c - норматив контроля в относительной форме (допустимое расхождение результата измерений с опорным значением), соответствующий вероятности 0,95;

$X_{\text{ГСО}}$ - объемная доля NO (ppm), согласно паспорту ГСО;

K - коэффициент пересчёта объемной доли NO (ppm) в массовую концентрацию NO_2 (мг/м^3), $K = 2,05$;

C_i - результаты измерений C_1, C_2 ;

$i = 1, 2$ - номер измерения,

$K_c = 20 \%$.

При постоянной работе рекомендуется регистрировать результаты контроля на контрольных картах, руководствуясь ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. В этом случае нормативы, указанные в МВИ, используют в качестве первоначальных пределов действия, которые затем корректируют по накопленным в лаборатории данным.