

**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

УТВЕРЖДАЮ

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



И.М. Цветков

“23” 2004 г.

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ**

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

ПНД Ф 13.1.47-04

**Методика допущена для целей государственного экологического
контроля**

**МОСКВА
2004 г.**

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена ФГУ «Федеральный научно-методический центр анализа и мониторинга окружающей среды МПР России» (ФГУ «ФЦАМ МПР России»)

Зам. директора ФГУ «ФЦАМ» -
главный методолог
С.А. Струков

С.А. Струков



Разработчик: ФГУ «Федеральный научно-методический центр анализа и мониторинга окружающей среды МПР России» (ФГУ «ФЦАМ МПР России»)
Адрес: 115114, г. Москва, Кожевнический проезд, 4/5
Телефон/факс: (095) 235-84-02, 235-62-28.

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений концентрации марганца в промывбросах при массовой доле в пыли (0,02 – 2)% фотометрическим методом.

Методика неприменима при наличии в выбросах окрашенных веществ.

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 Р=0,95

| Показатели точности (граница относительной погрешности) $\pm\delta$, % |
|---|
| 25 |

Таблица 2

Значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики

| Диапазон измерений массовой доли в пыли, % | Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , % | Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости). σ_R , % | Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности Р=0,95). $\pm\delta$, % |
|--|--|--|---|
| от 0,02 до 2 вкл. | 6 | 8 | 16 |

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией,

- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений 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 530-550 нм

Кюветы с толщиной оптического слоя 50 мм

Аспирационные устройства типа ПУ ТУ 4215-000-11696625

Пневтометрические трубки ГОСТ 17.2.4.06-90

Манометры ТУ 4212-002-40001819

Колбы мерные вместимостью 50, 250, 1000 см³ ГОСТ 1770-74

Пипетки градуированные вместимостью 5, 10 см², 2 класса точности ГОСТ 29227-91

ГСО с аттестованным содержанием ионов марганца и погрешностью не более 1% при Р=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 °C ГОСТ 28498-90

2.2 Вспомогательные устройства

| | |
|--|-----------------|
| Трубки пылезаборные с набором наконечников | ГОСТ Р 50820-95 |
| Фильтровальные патроны | |
| Патроны с тканевыми и бумажными фильтрами | |
| Держатель для фильтров | |
| Стекловолокно | ГОСТ 10727-74 |
| Вата медицинская | ГОСТ 5556-81 |
| Фильтры АФА | ТУ 95-743-80 |
| Электроплитка | ГОСТ 14919-83 |
| Трубка резиновая полувакуумная, тип 1 | ГОСТ 5496-77 |
| Сушильный шкаф | |
| Стаканы термостойкие В-1-150, 300 ТС | ГОСТ 25336-82 |
| Воронки для фильтрования, стеклянные В-25-50-ХС | ГОСТ 25336-82 |
| Эксикатор | ГОСТ 25336-82 |
| Чашки платиновые и тигли | ГОСТ 6563-75 |
| Фильтры "белая лента" диаметром 9 см | ТУ 6-09-1678-77 |
| Универсальная индикаторная бумага рН | ТУ 09-1181-76 |

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 ортофосфорная, х.ч. | ГОСТ 6552-80 |
| Кислота фтористоводородная, чда. | ГОСТ 10484-78 |
| Калий йоднокислый (периодат), чда. | ТУ 6-09-02-364-83 |
| Водорода пероксид, чда. | ГОСТ 10929-76 |
| Калий марганцовокислый, хч. | ГОСТ 20490-75 |
| 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 измерении интенсивности окраски раствора марганцевой кислоты, полученной при окислении ионов двухвалентного марганца до семивалентного йоднокислым калием (периодатом) в сернокислой среде. Оптическую плотность раствора измеряют с помощью фотоэлектроколориметра при длине волны 530-550 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 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 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) °C; |
| атмосферное давление | (97,3-104,6) кПа, (730-780 мм рт.ст.); |
| влажность воздуха | не более 80 % при температуре 25°C; |
| 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 марганца с концентрацией 0,1 мг/см³ и 0,02 мг/см³

Основной градуировочный раствор готовят из ГСО с аттестованным содержанием ионов марганца в соответствии с прилагаемой инструкцией. Помещают 5 см³ ГСО раствора состава марганца с концентрацией 1 мг/см³ в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки дистиллиированной водой.

Концентрация основного градуировочного раствора равна 0,1 мг/см³.

Срок хранения раствора 3 месяца при температуре 3-4 °C.

Рабочий градуировочный раствор с концентрацией 0,02 мг/см³ готовят путем разбавления основного градуировочного раствора в 5 раз.

Раствор готовят в день проведения анализа.

7.2.2 Приготовление градуировочных растворов марганца из соли

При отсутствии ГСО градуировочные растворы можно приготовить из соли.

Помещают 0,2877 г марганцовокислого калия в стакан вместимостью 300 см³, прибавляют 20 см³ серной кислоты (1:4) и по каплям при перемешивании пероксид водорода до обесцвечивания раствора. Раствор выпаривают до начала кристаллизации. Остаток растворяют в 20-30 см³ дистиллированной воды, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Полученная массовая концентрация основного градуировочного раствора по марганцу равна 0,1 мг/см³.

Раствор хранят в течение 3-х месяцев при температуре 3-4 °C.

Для получения рабочего градуировочного раствора марганца 10,0 см³ основного градуировочного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

Полученная массовая концентрация рабочего градуировочного раствора марганца равна 0,02 мг/см³. Раствор готовят в день проведения анализа.

7.2.3 Приготовление раствора серной кислоты (1:4)

Для приготовления раствора одну часть концентрированной серной кислоты ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$) 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 концентрированной соляной кислоты ($\rho=1,19 \text{ г/см}^3$) и дистиллированной воды.

7.3 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией ионов марганца от 0,02 до 0,2 мг в 50 см³ раствора. 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 ($C=0,02 \text{ мг}/\text{см}^3$), помещаемая в мерную колбу вместимостью 50 см^3 , (см^3) | Масса ионов марганца в градуировочных растворах, $\text{мг}/50 \text{ см}^3$ |
|---------------|--|--|
| 0 | 0 | 0 |
| 1 | 1 | 0,02 |
| 2 | 2 | 0,04 |
| 3 | 4 | 0,08 |
| 4 | 6 | 0,12 |
| 5 | 8 | 0,16 |
| 6 | 10 | 0,20 |

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 абсцисс – массу ионов марганца в $\text{мг}/50 \text{ см}^3$ пробы.

7.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в месяц или при смене реагентов. 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:

$$|X - C| \leq 1,96\sigma_{R_s},$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации ионов марганца в образце для градуировки;

C – аттестованное значение массовой концентрации ионов марганца в образце для градуировки;

σ_{R_s} – среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизии, установленное при реализации методики в лаборатории.

Примечание. Допустимо среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизии, установленное на основе выражения: $\sigma_{R_s} = 0,84 \sigma_R$, 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 установленвшемся технологическом режиме работы обследуемого оборудования.

Место отбора выбирают на прямолинейных, предпочтительней 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, 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°C) применяют метод внутренней фильтрации.

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

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

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 , $\text{дм}^3/\text{мин}$) изменяется за счет изменения температуры и сопротивления у ротаметра. Объемный расход газа, проходящий через ротаметр, рассчитывают по формуле:

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

где t_p – температура газа у ротаметра, °C;
Р – атмосферное давление, кПа;
 ΔP_t – избыточное давление (+), разрежение (-) в газоходе, кПа;
 t_r – температура газа в газоходе, °C;
 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 озолят в тигле, отбирают навеску пыли массой 0,2 – 0,5 г и разлагают одним из следующих способов.

Способ 1. Пробу помещают в стакан вместимостью 100-150 см³, прибавляют 10-15 см³ соляной кислоты (1:1), 5 см³ концентрированной азотной кислоты и растворяют при нагревании. После растворения прибавляют 20 см³ серной кислоты (1:4) и выпаривают до начала выделения паров серной кислоты.

После охлаждения прибавляют 50 см³ дистиллированной воды, растворяют соли при нагревании и отфильтровывают осадок через фильтр «белая лента» диаметром 9 см, промывая его горячей водой. Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Способ 2. Пробу помещают в платиновую чашку, смачивают водой, прибавляют 1-3 см³ серной кислоты (1:4), 5-7 см³ фтористоводородной кислоты и выпаривают до выделения паров серной кислоты. К остатку прибавляют 50-60 см³ дистиллированной воды, 7-8 см³ серной кислоты (1:4) и

нагревают до растворения солей. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Аликвоту раствора 5 – 25 см³ помещают в стакан вместимостью 100 - 150 см³, разбавляют до 30 см³ дистиллированной водой, прибавляют 10 см³ ортофосфорной кислоты, 10 см³ азотной кислоты, 0,3-0,4 г периода-та калия, доводят до кипения и продолжают нагревание при температуре 60-90°C в течение 15-20 мин. Охлаждают, переносят в мерную колбу на 50 см³, и доводят до метки дистиллированной водой.

Оптическую плотность измеряют при длине волн 530-550 нм в кювете с толщиной оптического слоя 50 мм. В качестве раствора сравнения используют раствор холостой пробы, проведенный через весь ход анализа.

11 ОБРАБОТКА (ВЫЧИСЛЕНИЕ) РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Объем отобранный пробы газа (V_r , дм³) вычисляют по формуле:

$$V_r = V_p \cdot \tau , \quad (3)$$

где V_p – объемный расход газа, проходящий через ротаметр, дм³/мин;

τ – время отбора пробы, мин.

Объем отобранный пробы газа, приведенный к нормальным условиям (V_0 , дм³) приводят по формуле:

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

где P – атмосферное давление, кПа;

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

t – температура газовой пробы перед аспиратором, °C.

11.2 Концентрацию пыли (B , $\text{г}/\text{м}^3$) в газовом потоке при нормальных условиях определяют по формуле:

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

где m_1 – увеличение массы фильтра, г ;

a – изменение массы пустого (контрольного) фильтра, 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 марганца в пыли (X , %) вычисляют по формуле:

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

где y – масса марганца, 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_{cp} принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений аликвоты поглотительного раствора X_1 и X_2

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

для которых выполняется следующее условие:

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

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

Таблица 4**Значения предела повторяемости при вероятности Р=0,95**

| Диапазон измерений, % | Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), г, % |
|--------------------------|--|
| от 0,02 до 0,2 вкл. | 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 Р=0,95**

| Диапазон измерений, % | Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, % |
|--------------------------|--|
| от 0,02 до 2 вкл. | 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_{cp} в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X_{cp} \pm \Delta$, Р=0,95,

где Δ - показатель точности методики.

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

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

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

$\pm \Delta_n$ - 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 АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

*Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа
с применением образцов для контроля*

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

Результат контрольной процедуры K_{κ} рассчитывают по формуле

$$K_{\kappa} = | C_{\varphi} - C | \quad (8)$$

где C_{φ} – результат анализа массовой концентрации ионов марганца 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.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_s,$$

где $\pm \Delta_s$ – 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: $\Delta_s = 0,84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_{\kappa} \leq K \quad (10)$$

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.

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ**

**ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» -
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ
МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР**

**«THE URALS RESEARCH
INSTITUTE FOR
METROLOGY» -
STATE SCIENTIFIC
METROLOGICAL CENTRE**

620219, Екатеринбург,
ГСП-324,
ул. Красноармейская, 4, доб. 224

Факс: (3432) 502-117
Телефон: (3432) 502-295
E-mail: paneva@unilm.ru

Dep. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str.,
620219, GSP-324, Ekaterinburg,
Russia

Fax: (3432) 502-117
Phone: (3432) 502-295
E-mail: paneva@unilm.ru

С В И Д Е Т Е Л Ь С Т В О № 224.02.03.047 / 2004

C E R T I F I C A T E

об аттестации методики выполнения измерений

Методика «Определение содержания пыли в промышленных выбросах. Определение массовой доли марганца 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 Р=0,95

| |
|---|
| Показатель точности (границы относительной погрешности) ±b, % |
|---|

25

2. Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости при определении массовой доли марганца 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 Р=0,95), ±b, % |
|-----------------------|--|--|---|
| от 0,02 до 2 вкл. | 6 | 8 | 16 |

3. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при определении массовой доли марганца в пыли (для доверительной вероятности Р=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 0,02 до 2 вкл. | 17 | 22 |

4. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений массовой доли марганца в пыли (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений массовой доли марганца в пыли (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутривидовой прецизионности, погрешности).

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов измерений, указанные в документе, приведены в Руководстве по качеству лаборатории.

5. Дата выдачи свидетельства 02.02.2004

Зам. директора по научной работе

Ювинский

