

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ
И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха
НИИ Атмосфера

УТВЕРЖДАЮ:



В.Б. Милляев

Дополнения и изменения

к «Методике выполнения измерений массовой концентрации паров и летучих соединений ртути в источниках загрязнения атмосферы фотометрическим методом»

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): $0,25 C$, где C – результат измерений массовой концентрации паров и летучих соединений ртути, $мг/м^3$.

Примечание: указанная неопределенность измерений соответствует границам относительной погрешности $\pm 25\%$ при доверительной вероятности 0,95.

10. Контроль точности результатов измерений

10.1 Проверка приемлемости градуировочной характеристики, полученной в условиях повторяемости

Градуировочная характеристика признаётся приемлемой при выполнении условия:

$$\sqrt{\frac{\sum (D_i^* - \bar{D}_i)^2 \cdot 100^2}{(n-2) \cdot \bar{D}_{op}^2}} \leq K_r, \quad (11)$$

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

$K_r = 5\%$.

$$\bar{D}_{op} = \frac{\sum \bar{D}_i}{n} \quad (12)$$

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

\overline{D}_i - оптическая плотность i -го градуировочного раствора (среднее арифметическое результатов четырех измерений) относительно холостой пробы,
 n - количество градуировочных растворов, $n = 6$.

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.

10.2. Периодический контроль градуировочной характеристики

Контроль градуировочной характеристики проводится не реже одного раза в квартал, а так же при смене реактивов, места положения фотоэлектроколориметра. Контроль проводится по градуировочным растворам, приготовленным в соответствии с п.8.2.. Для проведения контроля используются два контрольных раствора, идентичных градуировочным растворам 2 и 5 в соответствии с табл.1. Результат контроля признаётся приемлемым при выполнении условия:

$$\frac{|m_k - m_i|}{m_i} \times 100 \leq K_p \quad (13)$$

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

m_i - масса ртути в контрольном растворе (i -ом градуировочном растворе),

для $i = 2$, $m = 13$ мкг,

для $i = 5$, $m = 22$ мкг,

m_k - масса ртути в контрольном растворе, вычисленная по формуле:

$$m_k = \frac{D_k - A}{B} \quad (14)$$

где: D_k —оптическая плотность контрольного раствора (результат измерения), е.о.п.,

A, B – коэффициенты градуировочной характеристики, вычисленные по формулам (5) и (6),

$K_p = 12$ %.

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 и повторить контроль.

10.3. Контроль правильности измерения массы ионов ртути в растворе

Контроль правильности измерения массы ртути 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 точке, соответствующей началу градуировочной характеристики. Раствор готовят путем разбавления (см. п.8.1.8.)

Результат контроля признаётся правильным при выполнении условия:

$$\frac{|m_k - m^*|}{m^*} \times 100 \leq K_u \quad (15)$$

где: K_n - норматив контроля в относительной форме (допустимое расхождение результатов измерений с опорным значением), соответствующий вероятности 0,95,
 m - масса ртути в контрольном растворе, приготовленном путем разбавления ГСО,
 m_k - масса ртути в контрольном растворе, вычисленная по результатам измерений оптической плотности (см. п. 11.2),

$$K_n = 18 \%$$

Если результаты измерений не удовлетворяют указанному условию, то необходимо проверить чистоту посуды и соответствие посуды и реактивов стандартам или техническим условиям, затем приготовить дополнительно контрольный раствор и контроль повторить.

10.4. Проверка приемлемости полученных значений массовой концентрации ртути в параллельных пробах.

Проверкой приемлемости является относительный размах результатов параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому (C). Проверка проводится при выполнении каждого измерения. Результат проверки признается удовлетворительным при выполнении условия:

$$\frac{|C_1 - C_2|}{C} \cdot 100 \leq K_{\text{ex}} \quad (16)$$

где: C_1 и C_2 - значения массовой концентрации в параллельных определениях, мг/м³,

C - среднее арифметическое значение двух параллельных определений, мг/м³,

$$K_{\text{ex}} = 30\%.$$

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.