

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ
И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха
НИИ Атмосфера

УТВЕРЖДАЮ:

Директор
НИИ Атмосфера

В.Б. Милев



Дополнения и изменения

к «Методике хроматографического измерения массовой концентрации керосина в
промышленных выбросах с использованием универсального одноразового
пробоотборника» ПНД Ф 13.1.6-97

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): $0,25 X$, где X – результат измерений массовой концентрации керосина, мг/м^3 .

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

11. Контроль точности результатов измерений

11.1 Проверка приемлемости выходных сигналов хроматографа, полученных в условиях повторяемости.

Контролируемым параметром является размах выходных сигналов хроматографа при вводах трех параллельных проб градуировочного раствора или экстракта. Проверку осуществляют при проведении градуировки, при периодической проверке градуировочных коэффициентов, а также при выполнении измерений.

Результат проверки признаётся приемлемым при выполнении условия:

$$\frac{H_{\max} - H_{\min}}{H} \cdot 100 \leq d_n, \quad (8)$$

где:

H_{\max} - максимальная высота хроматографического пика, мм;

H_{\min} - минимальная высота хроматографического пика, мм;

\bar{H} - среднее арифметическое значение высоты пиков при вводе трех параллельных проб градуировочного раствора или экстракта, мм;

d_n - норматив в относительной форме (допускаемое расхождение результатов измерений), соответствующий вероятности 0,95;

$d_n = 15 \%$.

11.2 Проверка приемлемости градуировочной характеристики, полученной в условиях повторяемости.

Контролируемым параметром является размах градуировочных коэффициентов относительно средневзвешенного значения. Градуировочная характеристика признаётся приемлемой при выполнении условия:

$$\frac{K_{\max} - K_{\min}}{\bar{K}} \cdot 100 \leq d_K \quad (9)$$

где: d_K - норматив контроля в относительной форме, %;

$d_K = 15 \%$.

Проверку проводят каждый раз при построении градуировочной зависимости.

Если условие (9) не выполняется, то проводят переградуировку прибора (см. также Приложение 1).

11.3 Периодический контроль градуировочной характеристики.

Контроль проводят не реже одного раза в квартал, а также при смене колонки, промывке детектора и т.п. Частота контроля может быть увеличена при большой интенсивности работы прибора. Контроль проводят по растворам, приготовленным в соответствии с п.7.3. Используют два раствора, в которых массовые концентрации определяемых веществ находятся в начале и конце рабочего диапазона. Каждый раствор вводят в хроматограф три раза. Обработку результатов проводят в соответствии с п. 10.

Результаты контроля считают положительными при выполнении условия:

$$\frac{K_g - K}{K} \cdot 100 \leq d_g \quad (10)$$

где K - ранее установленное значение градуировочного коэффициента;

K_g - вычисляют по формуле $K_g = \frac{H_g}{C_g}$;

H_g - среднее значение высоты пика определяемого вещества (мм) в используемом при контроле g -ом растворе с массовой концентрацией C_g (мг/см³);

$g=1, 2$;

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

$K_g = 15 \%$.

При отрицательных результатах контроля необходимо провести градуировку прибора в соответствии с п. 7.3.

При построении градуировочной характеристики в соответствии с Приложением 1 контроль стабильности градуировочной характеристики проводят по Приложению 1.

10.4. Контроль приемлемости и правильности результатов измерений массовой концентрации определяемых веществ.

Контроль осуществляется на этапе освоения методики и периодически, либо по требованию организации, которая контролирует лабораторию, применяющую настоящую методику.

Контроль осуществляют путём анализа модельной смеси, приготовленной на аттестованном в установленном порядке термодиффузионном генераторе, укомплектованном источниками микропотока ИБЯЛ. 419319.013 ТУ-95. Концентрация керосина в смеси должна находиться в диапазоне МВИ и устанавливается с относительной погрешностью не более $\pm 8\%$. При контроле проводят отбор и анализ (при одинаковых условиях) двух параллельных проб. Измерение и обработка результатов проводятся в соответствии с п.п. 9,10 методики. Результаты контроля считают положительными при выполнении условий:

$$|X_{izm1} - X_{izm2}| / 0.5(X_{izm1} + X_{izm2}) \cdot 100 < K_k,$$

$$\frac{|X_{ном} - X_{izm}|}{X_{ном}} \cdot 100 \leq K_n$$

где:

X_{izm} , $X_{ном}$ - соответственно измеренное и заданное значения концентраций;

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

$K_k = 20\%$;

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

$K_n = 25\%$.

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.