

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

**УТВЕРЖДАЮ**  
Директор ФГУ «Федеральный  
институт анализа и оценки техноген-  
ического воздействия»



Г.М. Цветков

2005 г.

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

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПЫЛИ  
В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ.  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ХРОМА В ПЫЛИ  
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

**ПНД Ф 13.1.49-05**

**Методика допущена для целей государственного  
экологического контроля**

**МОСКВА  
2005 г.**

## ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений концентрации хрома в промывбросах при массовой доле в пыли 0,03 – 2% фотометрическим методом.

## 1 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблицах 1 и 2.

**Таблица 1 - Значения показателя точности при определении содержания пыли в промышленных выбросах при вероятности Р=0,95**

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

**Таблица 2 – Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости методики**

| Диапазон измерений массовой доли в пыли, % | Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , % | Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_k$ , % | Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности Р=0,95), $\pm\delta$ , % |
|--|--|--|---|
| От 0,03 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 фотозелектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны 530 нм

Кюветы с толщиной оптического слоя 10 мм

Аспирационные устройства типа ПУ

ТУ 4215-000-11696625

Пневмометрические трубки

ГОСТ 17.2.4.06-90

Манометры

ТУ 4212-002-40001819

Колбы мерные вместимостью 100, 200, 1000 см<sup>3</sup>

ГОСТ 1770-74

Пипетки градуированные вместимостью 1, 5, 10 см<sup>3</sup> 2 класса точности

ГОСТ 29227-91

ГСО с аттестованным содержанием ионов хрома (VI) 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

ГОСТ 25-11.1513

Термометры ТЦМ-9210

ТУ 4210-0021328-2997

Термометр стеклянный жидкостной (0 - 250 °C)

ГОСТ 28498-90

### 2.2 Вспомогательное оборудование

Трубки пылезаборные с набором наконечников

ГОСТ Р 50820-95

Фильтровальные патроны

Патроны с тканевыми и бумажными фильтрами

Держатель для фильтров

ГОСТ 10727-74

Стекловолокно

ГОСТ 5556-81

Вата медицинская

ТУ 95-743-80

Фильтры АФА

|  |                 |
|--|-----------------|
| Электроплитка  | ГОСТ 14919-83   |
| Трубка резиновая полувакуумная, тип 1                | ГОСТ 5496-77    |
| Сушильный шкаф, типа СНОЛ                            |                 |
| Муфельная печь с максимальной температурой<br>1000°C |                 |
| Стаканы термостойкие В-1-(50)150, 300 ТС             | ГОСТ 25336-82   |
| Эксикатор  | ГОСТ 25336-82   |
| Тигли платиновые или                                 | ГОСТ 6563-75    |
| Тигли корундовые                                     |                 |
| Фильтры "синяя лента" диаметром 9, 11 см             | ТУ 6-09-1678-86 |
| Универсальная индикаторная бумага                    | ТУ 09-1181-86   |
| Индикаторная бумага «конго»                          | ТУ 6-09-3104-79 |

### 2.3 Реактивы

|  |                 |
|--|-----------------|
| Кислота уксусная, х.ч.                 | ГОСТ 61-75      |
| Кислота серная, х.ч.                   | ГОСТ 4204-77    |
| Калий двухромовокислый, х.ч.           | ГОСТ 4220-75    |
| Натрий тетраборнокислый 10-водный, чда | ГОСТ 4199-76    |
| Натрий перекись, чда                   | ТУ 6-09-2706-79 |
| Натрий углекислый, чда                 | ГОСТ 83-79      |
| Калий углекислый, чда                  | ГОСТ 4221-76    |
| Дифенилкарбазид                        |                 |
| Вода дистиллированная                  | ГОСТ 6709-72    |
| Спирт этиловый ректифицированный       | ГОСТ 18300-87   |

**Примечание.** Допускается использование средств измерения, оборудования, реагентов и материалов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

### 3 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Метод основан на измерении интенсивности окраски красно-фиолетового комплексного соединения, образующегося при взаимодействии шестивалентного хрома с дифенилкарбазидом. Хромовый ангидрид, содержащийся в пыли, извлекают водной вытяжкой.

Окись хрома (III) окисляют до шестивалентного хрома сплавлением со щелочным плавнем. Железо и марганец отделяют в виде гидроокисей.

Оптическую плотность раствора измеряют при длине волны 530 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 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 Работу на высоте следует проводить в соответствии с СНиП III-4-80.

При отборе проб должны соблюдаться общие правила безопасности для предприятий и организаций соответствующей отрасли.

#### 5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалиста, имеющего высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод и уложившегося в нормативы контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

#### 6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- |                            |                             |
|----------------------------|-----------------------------|
| - температура воздуха      | (20±5) °C;                  |
| - атмосферное давление     | (84-106) кПа;               |
| - влажность воздуха        | не более 80 % при t = 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 0,2% раствора дифенилкарбазида

0,2 г дифенилкарбазида помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и растворяют в 10 см<sup>3</sup> уксусной кислоты, приливают 90 см<sup>3</sup> этилового спирта и перемешивают. Раствор используют свежеприготовленным.

#### 7.2.2 Приготовление смеси для сплавления

Натрий углекислый, калий углекислый и натрий тетраборнокислый смешивают в соотношении 1:1:1.

Перед приготовлением смеси для сплавления натрий тетраборнокислый необходимо обезводить.

#### 7.2.3 Приготовление раствора серной кислоты (1:9)

Для приготовления раствора одну часть концентрированной серной кислоты ( $\rho=1,84 \text{ г}/\text{см}^3$ ) осторожно, при перемешивании приливают к девяти частям дистилированной воды. Раствор готовят в термостойкой посуде. Срок хранения раствора не ограничен.

#### 7.2.4 Приготовление основного и рабочего градуировочных растворов хрома концентрацией 0,1 мг/см<sup>3</sup> и 0,01 мг/см<sup>3</sup>

Основной градуировочный раствор готовят из ГСО с аттестованным содержанием ионов хрома (VI) в соответствии с прилагаемой инструкцией.

Помещают 5 см<sup>3</sup> ГСО раствора состава хрома (VI) с концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup> в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистилированной водой. Концентрация основного градуировочного раствора равна 0,1 мг/см<sup>3</sup>.

Срок хранения раствора 3 месяца в колбе с притертой пробкой при температуре 3-4°C.

Рабочий градуировочный раствор с концентрацией 0,01 мг/см<sup>3</sup> готовят путем разбавления основного градуировочного раствора в 10 раз.

Раствор готовят в день проведения анализа.

### **7.2.5 Приготовление градуировочных растворов хрома из калия двухромовокислого**

При отсутствии ГСО градуировочные растворы можно приготовить из соли. Перед приготовлением растворов калий двухромовокислый перекристаллизовывают и высушивают при 180°C.

Навеску 0,2829 г двухромовокислого калия помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой. Полученная массовая концентрация основного градуировочного раствора по хрому равна 0,1 мг/см<sup>3</sup>.

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

Для получения рабочего градуировочного раствора хрома 10,0 см<sup>3</sup> основного градуировочного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой.

Полученная массовая концентрация рабочего градуировочного раствора хрома равна 0,01 мг/см<sup>3</sup>. Раствор готовят в день проведения анализа.

### **7.3 Построение градуировочного графика**

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией ионов хрома от 0,01 до 0,1 мг в 100 см<sup>3</sup> раствора. Условия анализа, его проведение должны соответствовать п.п. 6 и 10.

В мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают образцы для градуировки согласно таблице 3, разбавляют до 25 см<sup>3</sup> дистиллированной водой, нейтрализуют разбавленной серной кислотой до переходной окраски бумажки «конго» и приступают к выполнению измерений (п.10).

Таблица 3 - Состав и количество образцов для градуировки

| Номер образца | Аликовотная часть рабочего градуировочного раствора (C=0,01 мг/см <sup>3</sup> ), помещаемая в мерную колбу вместимостью 100 см <sup>3</sup> , (см <sup>3</sup> ) | Масса ионов хрома в градуировочных растворах, мг/100 см <sup>3</sup> |
|---------------|---|--|
| 0             | 0   | 0  |
| 1             | 1   | 0,01   |
| 2             | 2   | 0,02   |
| 3             | 4   | 0,04   |
| 4             | 6   | 0,06   |
| 5             | 8   | 0,08   |
| 6             | 10  | 0,10   |

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 хрома в мг/100 см<sup>3</sup> 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 3).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца для градуировки следующего условия:

$$| X - C | \leq 0,01 \cdot C \cdot 1,96 \cdot \sigma_R,$$

где  $X$  – результат контрольного измерения массовой концентрации ионов хрома в образце для градуировки, мг;

$C$  – аттестованное значение массовой концентрации ионов хрома в образце для градуировки, мг;

$\sigma_R$  – среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

*Примечание.* Допустимо среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения:  $\sigma_{R_i} = 0,84 \sigma_R$ , с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения  $\sigma_R$  приведены в таблице 2.

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 установленном технологическом режиме работы обследуемого оборудования.

Место отбора выбирают на прямолинейных, предпочтительнее 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) трубы.

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 ( $V_r$ , дм<sup>3</sup>/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 ( $V_p$ , дм<sup>3</sup>/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;

$P$  – атмосферное давление, кПа;

$\Delta P_r$  – избыточное давление (+), разрежение (-) в газоходе, кПа;

$t$  – температура газа в газоходе,  $^{\circ}\text{C}$ ;

$\Delta P_p$  – 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 трубы, 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

### 9.1 Подготовка пробы для определения шестивалентного хрома

Навеску пыли берут в зависимости от предполагаемого содержания хрома согласно таблице 4.

Таблица 4

| Массовая доля хрома, % | Навеска, г | Объем колбы, см <sup>3</sup> | Аликвота, см <sup>3</sup> |
|------------------------|------------|------------------------------|---------------------------|
| Меньше 0,2             | 0,2        | 100                          | 25                        |
| 0,2-0,5                | 0,2        | 100                          | 10                        |
| 0,5-1,0                | 0,2        | 200                          | 10                        |
| 1-2                    | 0,1        | 200                          | 10                        |

Фильтр АФА с пылью или навеску пыли помещают в стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>, прибавляют 50 см<sup>3</sup> горячей воды, накрывают часовым стеклом и нагревают 15-20 мин. Затем горячий раствор фильтруют через два фильтра «синяя лента» диаметром 9 и 11 см, вложенных один в другой, в мерную колбу 100-200 см<sup>3</sup> (согласно табл. 4) и промывают горячей водой 10-15 раз. Содержимое колбы охлаждают, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

### 9.2 Подготовка пробы для определения трехвалентного хрома

Фильтр с остатками пыли после определения хрома (VI) помещают в платиновый или корундовый тигель и озоляют в муфельной печи при температуре 400-600 $^{\circ}\text{C}$ . Пыль в корундовом тигле сплавляют с 4-6 г перекиси натрия при температуре 900-950 $^{\circ}\text{C}$ , в платиновом – с 5-6 г смеси для сплавления при температуре 900-1000 $^{\circ}\text{C}$ .

Остывший тигель со сплавом опускают в термостойкий стакан вместимостью 150-200 см<sup>3</sup>, наливают 40-50 см<sup>3</sup> воды и слабо нагревают на электроплитке до полного выщелачивания расплава. Тигель вынимают, обмывают водой. К раствору прибавляют несколько капель спирта и кипятят 5-10 мин для разложения перекисных соединений.

После охлаждения раствор вместе с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 100-200 см<sup>3</sup> (согласно табл. 4), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Отфильтровывают через сухой фильтр, отбросив первые порции фильтрата.

## 10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

### 10.1 Определение шестивалентного хрома

Аликвоту раствора (табл. 4), подготовленную по п.9.1, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, нейтрализуют разбавленной серной кислотой (1:9) до переходной окраски бумажки «конго», разбавляют дистиллированной водой до 40-60 см<sup>3</sup>, прибавляют 5 см<sup>3</sup> серной кислоты (1:9), 5 см<sup>3</sup> 0,2%-ного раствора дифенилкарбазида, перемешивают, доводят до метки дистиллированной водой и снова перемешивают. Оптическую плотность полученного окрашенного раствора измеряют при длине волны 530 нм в кювете с толщиной оптического слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения используют раствор холостой пробы, проведенный через весь ход анализа. Концентрацию шестивалентного хрома находят по градуировочному графику.

### 10.2 Определение трехвалентного хрома (после перевода его в шестивалентный хром)

Аликвоту раствора (табл. 4), подготовленную по п.9.2, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, разбавляют до 50 см<sup>3</sup> дистиллированной водой и далее проводят анализ как при определении шестивалентного хрома. Концентрацию хрома находят по градуировочному графику.

## 11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

### 11.1 Объем отобранный пробы газа ( $V_t$ , дм<sup>3</sup>) вычисляют по формуле:

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

где  $V_p$  – объемный расход газа, проходящий через ротаметр, дм<sup>3</sup>/мин;  
 $\tau$  – время отбора пробы, мин.

Объем отобранный пробы газа, приведенный к нормальным условиям ( $V_0$ , дм<sup>3</sup>) находят 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;

$\Delta P_p$  – разрежение (-), избыточное давление (+) перед аспиратором, кПа;

$t$  – температура газовой пробы перед аспиратором, °С.

**11.2** Концентрацию пыли ( $B$ , г/м<sup>3</sup>) 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<sup>3</sup>;

$b$  – количество пыли, осевшей в пробоотборной трубке, г.

**11.3** Массовую долю трехвалентного или шестивалентного хрома в пыли ( $X$ , %) вычисляют по формуле:

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

где  $y$  – масса хрома, найденная по градуировочному графику, г;

$V$  – общий объем раствора, см<sup>3</sup>;

$V_1$  – аликвота раствора, см<sup>3</sup>;

$m$  – 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:

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot X_{cp} \cdot r, \quad (7)$$

где  $r$  - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 5.

Таблица 5 - Значения предела повторяемости при вероятности  $P=0,95$

| Диапазон измерений, % | Предел повторяемости<br>(относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), $r$ , % |
|-----------------------|--|
| от 0,03 до 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 6.

Таблица 6 - Значения предела воспроизводимости при вероятности  $P=0,95$

| Диапазон измерений, % | Предел воспроизводимости<br>(относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), $R$ , % |
|-----------------------|--|
| от 0,03 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:  $X_{cp} \pm \Delta$ ,  $P=0,95$ ,  
где  $\Delta$  - показатель точности методики.

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

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

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

$\pm \Delta$ , - значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечивающее 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  $K_c$  с нормативом контроля  $K$ .

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле

$$K_k = | C_{cp} - C | \quad (8)$$

где  $C_{cp}$  – результат анализа массовой концентрации ионов хрома 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

$$K = \Delta_n$$

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (9)$$

При невыполнении условия (9) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (9) 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 регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.



0175

## ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

## СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 224.02.03.107 / 2005

Методика

«Определение содержания пыли в промышленных

выбросах. Определение массовой доли хрома в пыли фотометрическим методом»,

разработанная ФГУ «ФЦАМ МПР РОССИЙ» (г. Москва)

и регламентированная в ПНД Ф 1.1.49-05

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов

по разработке методики выполнения измерений

или работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, теоретическое или экспериментальное исследование МИИ, другие

иные работы

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

диапазон измерений, характеристики погрешности измерений (неопределенность измерений) и (или) характеристики составляющих погрешности (при необходимости – нормативы контроля)

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам.директора по научной работе

Зав.лабораторией

Дата выдачи: 27.06.2005г.

Срок действия: –



**Приложение к свидетельству № 224.02.03.107 /2005**  
**об аттестации методики «Определение содержания пыли в промышленных выбросах.**  
**Определение массовой доли хрома в пыли фотометрическим методом»**

**1. Значения показатели точности при определении содержания пыли в промышленных выбросах при вероятности Р=0.95**

| Показатель точности (границы относительной погрешности) ±δ, % |  |
|---|--|
| 25  |  |

**2. Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости при определении массовой доли хрома в пыли**

| Диапазон измерений, % | Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ <sub>р</sub> , % | Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ <sub>в</sub> , % | Показатель точности (границы относительной погрешности для вероятности Р=0.95), ±δ, % |
|-----------------------|--|--|---|
| от 0.03 до 2 вкл.     | 6  | 8  | 16  |

**3. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при определении массовой доли хрома в пыли (для доверительной вероятности Р=0.95)**

| Диапазон измерений, % | Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), г, % | Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, получаемыми в разных лабораториях), R, % |
|-----------------------|--|--|
| от 0.03 до 2 вкл.     | 17   | 22   |

**4. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:**

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

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

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются Руководством по качеству лаборатории.