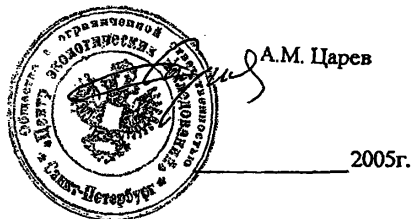


СОГЛАСОВАНО:

Директор
НИИ Атмосфера

УТВЕРЖДАЮ:

Директор
ООО " Центр экологических
исследований»



Дополнения и изменения

к «Методике выполнения измерений массовой концентрации сероводорода в источниках загрязнения атмосферы фотометрическим методом с отбором проб в поглотителя Рыхтера»

М-1

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 сероводорода, мг/м^3 .

Примечание: указанная неопределенность измерений соответствует границам относительной погрешности $\pm 23\%$ при доверительной вероятности 0,95.

10. Контроль точности результатов измерений

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

Контролируемым параметром является размах двух значений оптической плотности раствора (раствор дважды заливают в кювету). Проверка осуществляется при проведении градуировки, при периодической проверке градуировочной характеристики и при проведении анализов. Результат проверки признается приемлемым при выполнении условия:

$$\frac{D_{\max} - D_{\min}}{D} \times 100 \leq \tau_{\phi} \quad (10)$$

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, е.о.п.,

D - среднее арифметическое значение результатов двух измерений оптической

плотности раствора, е.о.п.,

Для диапазона от 0,05 до 0,5 мг/м³, $\tau_{\phi} = 3\%$,

Для диапазона свыше 0,5 до 60 мг/м³, $\tau_{\phi} = 5\%$

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:

$$\sqrt{\frac{\sum (\bar{D}_{\text{кр}} - D_i)^2 \cdot 100^2}{(n-2) \cdot \left(\frac{\sum D_i}{n}\right)^2}} \leq K, \quad (11)$$

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

D_i - оптическая плотность i -го градуировочного раствора, рассчитанная по градуировочной характеристике, е.о.п.;

$\bar{D}_{\text{кр}}$ - оптическая плотность i -го градуировочного раствора (среднее арифметическое значение результатов по трем сериям измерений) относительно холостой пробы, е.о.п.;

n - количество градуировочных растворов; $n=6$;

$K_r = 3\%$.

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. 7.2. Для проведения контроля используются два контрольных раствора, идентичных градуировочным растворам 2 и 5 в соответствии с табл.4 и 5. Контроль проводится для каждой градуировочной характеристики. Результат контроля признаётся положительным при выполнении условия:

$$\frac{|m^* - m_k|}{m_k} \times 100 \leq K_p, \quad (12)$$

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

$K_p = 10\%$,

m_k - расчетное значение массы сероводорода (мкг) в контрольном растворе, соответствующее градуировочным растворам 2 и 5 по табл. 4 и 5;

m^* - масса сероводорода (мкг), вычисленная по формуле:

$$m^* = \frac{D^* - A}{B} \quad (13)$$

где: D^* - оптическая плотность контролируемого раствора (среднее арифметическое значение результатов двух измерений) относительно холостой пробы, приготовленного в соответствии с п.7.2 табл. 4 и 5;

A, B - коэффициенты по формулам (2) и (3).

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 проверку.

10.4. Проверка приемлемости полученных значений массовых концентраций сероводорода в параллельных пробах.

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

$$\frac{|C' - C''|}{C} \times 100 \leq R \quad (14)$$

где: R – норматив в относительной форме, соответствующий вероятности 0,95, $R=20\%$,

C' , C'' – значения массовой концентрации в параллельных определениях, мг/м^3 ,
 C – среднее арифметическое значение двух параллельных определений, мг/м^3 .

10.5. Контроль правильности результатов измерений массовой концентрации сероводорода

Контроль правильности результатов измерений осуществляется на этапе освоения методики и периодически по требованию организации, осуществляющей надзор за аттестованными МВИ. Проверка осуществляется путём анализа ГСО состава газовой смеси H_2S /азот.

Результат контроля признаётся приемлемым при выполнении условия:

$$\frac{|k \times X_{\text{гсо}} - C_{1(2)}|}{k \times X_{\text{гсо}}} \cdot 100 \leq K_c \quad (15)$$

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

$X_{\text{гсо}}$ – объемная доля H_2S (ppm), согласно паспорта ГСО,

k – коэффициент пересчета объемной доли H_2S (ppm) в массовую концентрацию H_2S (мг/м^3), $k=1,52$

$C_{1(2)}$ – результаты измерений в параллельных пробах ГСО, мг/м^3 ,

$K_c = 21\%$.

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.