

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ  
И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха  
НИИ Атмосфера

УТВЕРЖДАЮ:

Директор  
НИИ Атмосфера



В.Б. Миляев

Дополнения и изменения

к «Методике выполнения измерений массовой концентрации оксидов азота в  
организованных выбросах котельных, ТЭЦ и ГРЭС»  
ПНД Ф 13.1.4-97

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):  $0,2 C$ , где  $C$  – результат измерений массовой концентрации оксидов азота,  $\text{мг/м}^3$ .

*Примечание: указанная неопределенность измерений соответствует границам относительной погрешности  $\pm 20\%$  при доверительной вероятности 0,95.*

Стандартное отклонение повторяемости результатов измерений массовой концентрации оксидов азота, полученное на газовых смесях ГСО (выраженное в относительной форме)  $\sigma_r = 5,4\%$

**10. Контроль точности результатов измерений**

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

Контролируемым параметром является размах трех значений оптической плотности раствора (п.8.3). Проверка осуществляется при проведении градуировки, при периодической проверке градуировочной характеристики и при проведении анализов. Результат проверки признается приемлемым при выполнении условия:

$$\frac{D_{\max} - D_{\min}}{D_{cp}} \times 100 \leq \tau_{\phi} \quad (9)$$

где:  $\tau_{\phi}$  - норматив в относительной форме (допускаемое расхождение результатов измерений), соответствующий вероятности 0,95;

$D_{\max}$ ,  $D_{\min}$  - максимальное и минимальное значение оптической плотности раствора;

$D_{cp}$  - среднее арифметическое значение результатов трех измерений оптической плотности раствора;

$\tau_{\phi} = 2 \%$ , для ГХ1,

$\tau_{\phi} = 5 \%$ , для ГХ2,

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:

$$\sqrt{\frac{\sum (D_i - \bar{D}_i)^2 \cdot 100^2}{(n-2) \cdot \bar{D}_i^2}} \leq K_r \quad (10)$$

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

$$\bar{D}_i = \frac{\sum D_i}{n} \quad (11)$$

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

$D_i'$  - оптическая плотность  $i$ -го градуировочного раствора (среднее арифметическое значение результатов трех измерений) относительно холостой пробы;

$n$  - количество градуировочных растворов;  $n=7$ ;

$K_r = 3 \%$ .

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 фотоэлектроколориметра. Контроль проводится по градуировочным растворам, приготовленным в соответствии с п.п. 7.4, 7.5. Для проведения контроля используются два контрольных раствора, идентичных градуировочным растворам 2 и 7 в соответствии с табл.1. Результат контроля признаётся положительным при выполнении условия:

$$\frac{|m_k - m_i|}{m_i} \times 100 \leq K_p \quad (12)$$

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

$m_i$  - масса нитрит-иона в  $50 \text{ см}^3$  градуировочного раствора 2 (15 мкг или 1,5 мкг), градуировочного раствора 7 (45 мкг или 4,5 мкг),

$m_k$  - масса нитрит-иона (мкг) в  $50 \text{ см}^3$  контрольного раствора, вычисленная по формуле:

$$m_k = \frac{D_k - A}{B} \quad (13)$$

где:  $D_k$ —оптическая плотность контрольного раствора (среднее арифметическое значение результатов трех измерений) относительно холостой пробы, приготовленного в соответствии с п.7.5 табл.1 (градуировочный раствор 2 или 5);

$K_p = 10 \%$ .

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 в соответствии с п.7.5 и повторить проверку.

#### 10.4. Контроль правильности измерения концентрации нитрит-иона в растворе

Контроль правильности измерения концентрации нитрит-иона 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 одной точке (например, ГСО 7021- 93 нитрит-иона в растворе). Результат контроля признаётся правильным при выполнении условия:

$$\frac{|m_k - m_l|}{m_l} \times 100 \leq K_u \quad (14)$$

где:  $K_u$  - норматив контроля в относительной форме (допустимое расхождение результатов измерений с опорным значением), соответствующий вероятности 0,95,

$m_k$  - масса нитрит-иона в  $50 \text{ см}^3$  раствора, приготовленного путём разбавления ГСО так, чтобы масса контрольного раствора приходилась на середину градуировочной характеристики, рассчитанная по формуле:

$$m_k = \frac{D_k - A}{B} \quad (15)$$

где:  $D_k$  - оптическая плотность контрольного раствора (среднее арифметическое значение результатов трёх измерений) относительно холостой пробы, приготовленного путём разбавления ГСО,

$K_u = 10 \%$ .

Например: ГСО 7021-93 нитрит-иона с массовой концентрацией в растворе  $1,0 \text{ мг/см}^3$ . Взять мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$ , внести в неё  $1,0 \text{ см}^3$  ГСО и довести до метки дистиллированной водой. Из полученного раствора взять  $2,0 \text{ см}^3$  и поместить в мерную колбу вместимостью  $50 \text{ см}^3$ , затем действовать в соответствии с п.7.5. Масса нитрит-иона в  $50 \text{ см}^3$  контрольного раствора ( $m_l$ ) равна  $20,0 \text{ мкг}$ .

Если результаты измерений не удовлетворяют указанному условию, то необходимо проверить чистоту посуды и соответствие посуды и реактивов стандартам или техническим условиям, затем приготовить дополнительно два контрольных раствора и проверку повторить.

#### 10.5. Контроль приемлемости и правильности результатов измерений массовой концентрации $\text{NO}_x$

Контроль приемлемости и правильности результатов измерений осуществляется на этапе освоения методики и периодически по требованию организации, осуществляющей надзор за аттестованными МВИ. Проверка осуществляется путем анализа ГСО состава газовой смеси  $\text{NO}$ /азот. При контроле проводится параллельный отбор и анализ двух проб. Измерение и обработка результатов проводятся в соответствии с п.п.8, 9 методики. Результат контроля признаётся приемлемым при выполнении условия:

$$\frac{|C_1 - C_2|}{C_{\text{ср}}} \cdot 100 \leq \tau_c \quad (16)$$

где  $\tau_c$  - норматив контроля в относительной форме (допустимое расхождение результатов измерений), соответствующий вероятности 0,95;

$C_1, C_2$  - результаты двух параллельных измерений, мг/м<sup>3</sup>;

$C_{\text{ср}}$  - среднее арифметическое значение двух параллельных измерений (мг/м<sup>3</sup>);

$\tau_c = 15 \%$ .

Результат контроля признаётся правильным при выполнении условия:

$$\frac{|K \cdot X_{\text{ГСО}} - C_i|}{K \cdot X_{\text{ГСО}}} \cdot 100 \leq K_c \quad (17)$$

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

$X_{\text{ГСО}}$  - объемная доля NO (ppm), согласно паспорту ГСО;

$K$  - коэффициент пересчёта объемной доли NO (ppm) в массовую концентрацию NO<sub>2</sub> (мг/м<sup>3</sup>),  $K = 2,05$ ;

$C_i$  - результаты измерений  $C_1, C_2$ ;

$i = 1, 2$  - номер измерения,

$K_c = 20 \%$ .

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.