

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ
И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха
НИИ Атмосфера



Дополнения и изменения

к «Методике выполнения измерений концентраций оксида углерода от источников сжигания органического топлива газохроматографическим методом»
ПНД Ф 13.1.5-97

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): $0,25 C$, где C – результат измерений массовой концентрации оксида углерода, $мг/м^3$.

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 трех вводах газовой смеси. Проверку осуществляют при проведении градуировки, при периодической проверке градуировочных коэффициентов, а также при выполнении измерений.

Результат проверки признаётся приемлемым при выполнении условия:

$$\frac{H_{\max} - H_{\min}}{\bar{H}} \cdot 100 \leq d_n \quad (6)$$

где:

H_{\max} - максимальная высота хроматографического пика, усл.ед. или мм;

H_{\min} - минимальная высота хроматографического пика, усл.ед. или мм;

\bar{H} - среднее арифметическое значение высот пиков, усл.ед. или мм;

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

$d_n = 15\%$.

11.2 Периодический контроль градуировочной характеристики

Контроль проводят при смене колонки, активации катализатора, промывке детектора и т.п. Контроль проводят по ГСО, использовавшемуся ранее для определения градуировочного коэффициента согласно п.7.4. Каждую смесь вводят в хроматограф три раза, фиксируя высоту пика H^* . Обработку результатов проводят в соответствии с п. 10.

Проверяется выполнение условия:

$$\frac{|K^* - K|}{K} \cdot 100 \leq d_k \quad (7)$$

где: K - ранее установленное значение градуировочного коэффициента;

$$K^* - \text{вычисляют по формуле } K^* = \frac{\bar{H}^*}{X \cdot 1.25}$$

где: \bar{H}^* - среднее значение высоты пика, усл.ед. или мм;

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

$$d_k = 10 \%$$

При выполнении условия (7) градуировочная характеристика признается стабильной, а установленное ранее значение градуировочного коэффициента (K) - подтвержденным.

Если отклонение K^* от K лежит в интервале свыше 10 до 30 %, то в дальнейшей работе применяется коэффициент K^* . Если отклонение превышает 30 %, то необходимо проверить правильность задания параметров анализа и исправность хроматографа.

10.3. Контроль приемлемости и правильности результатов измерений массовой концентрации оксида углерода

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

Для контроля применяются ГСО состава газовых смесей (эталонные сравнения), указанные в разделе 2 в пп. в), г), д). При контроле проводят отбор и анализ (при одинаковых условиях) двух параллельных проб. Измерения и обработка результатов проводятся в соответствии с п.п. 9,10 методики. Результаты контроля считают положительными при выполнении условий:

$$100 \cdot |C_{изм1} - C_{изм2}| / 0,5 \cdot (C_{изм1} + C_{изм2}) < \lambda$$

$$\frac{|C_{хил} - C_{изм}|}{C_{хил}} \cdot 100 \leq \alpha$$

где: $C_{изм}$, $C_{зад}$ - соответственно измеренное и заданное значения массовой концентрации оксида углерода, мг/м³;

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

$$\lambda = 15 \%$$

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

$$\alpha = 25 \%$$

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.