

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Тульский государственный университет»

Институт горного дела и строительства
Кафедра «Охрана труда и окружающей среды»

Утверждено на заседании кафедры
«Охрана труда и окружающей среды»
« 26 » _____ 01 _____ 2021г.,
протокол № _____ 6 _____

Заведующий кафедрой



_____ В.М. Панарин

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К ЛАБОРАТОРНЫМ ЗАНЯТИЯМ**

учебной дисциплины (модуля)

«Мониторинг техносферы окружающей среды»

по направлению подготовки

20.04.01 Техносферная безопасность

с направленностью (профилем)

Производственная безопасность

Квалификация (*степень*) выпускника: магистр

Формы обучения: очная, заочная

Идентификационный номер образовательной программы: 200401-01-21

ЛИСТ
согласования МУ к ЛР дисциплины (модуля)

МУ к лабораторным работам учебной дисциплины (модуля) «Мониторинг техносферы окружающей среды» разработана доцентом В.Г.Пастушенко, обсуждена на заседании кафедры ОТиОС института горного дела и строительства (протокол заседания кафедры №__6__ от «26» 01 2021 г.)

Разработчик(и) рабочей программы дисциплины (модуля)



личная подпись(и)

Лабораторная работа № 1

Отбор проб объектов окружающей среды

Отбор пробы является весьма ответственным этапом анализа. Аналитика, приступающему к отбору пробы, должно быть известно: какие определяемые вещества могут находиться в отбираемой пробе; какие вещества предполагается анализировать в определяемой пробе; какой объем пробы (масса) пробы необходимо отобрать для определения всех показателей предполагаемых к анализу. Все это определяется ходом проведения анализа, изложенным в методическом указании, который всегда должен приниматься во внимание при отборе и хранении проб.

1. Цели и задачи работы

1.1. Изучить теорию по проведению подготовительных операций и подбора инструментов, материалов, оборудования и реактивов для отбора проб с целью их последующего анализа на присутствие загрязняющих веществ.

1.2. Научиться подбирать необходимые средства, материалы, инструменты и реактивы для отбора конкретных проб.

2. Теоретические сведения

2.1. Отбор проб атмосферного воздуха

2.1.1. Отбор образцов атмосферного воздуха, содержащих газы и пары

Отбор проб воздуха для определения содержания в нем очень малых концентраций токсического вещества производится большей частью аспирационным способом, основанным на протягивании известного объема воздуха через ту или иную поглотительную среду. Вещества в газо- и парообразном состоянии улавливаются из воздуха жидкими поглотительными средами, в которых определяемое вещество или растворяется, или химически связывается. При этом должна быть обеспечена достаточная эффективность поглощения, которая тем больше, чем длительнее и теснее контакт между поглощаемым веществом и поглотительной средой. Это достигается максимальным распылением газового пузырька и удлинением пути прохождения его через раствор.

Длительность контакта выражается в скорости протягивания воздуха, которая не должна быть произвольной. Скорость устанавливается заранее экспериментально и рекомендуется для каждого метода отдельно.

Скорость аспирации анализируемого воздуха через жидкие поглотительные среды ограничена и не превышает 50 л/ч. Возможность проскока улавливаемой примеси из воздуха может быть учтена

присоединением к основному поглотительному прибору контрольного, который в таких случаях анализируется отдельно.

Конструкция поглотительных приборов играет значительную роль в эффективности поглощения парогазовых смесей и высокодисперсных аэросистем жидкими поглотительными средами. Наиболее употребительные поглотительные приборы изображены на рис. 1—4. Поглотительные приборы со стеклянными пористыми пластинками обладают наибольшей поглощающей способностью (рис. 5, 6).

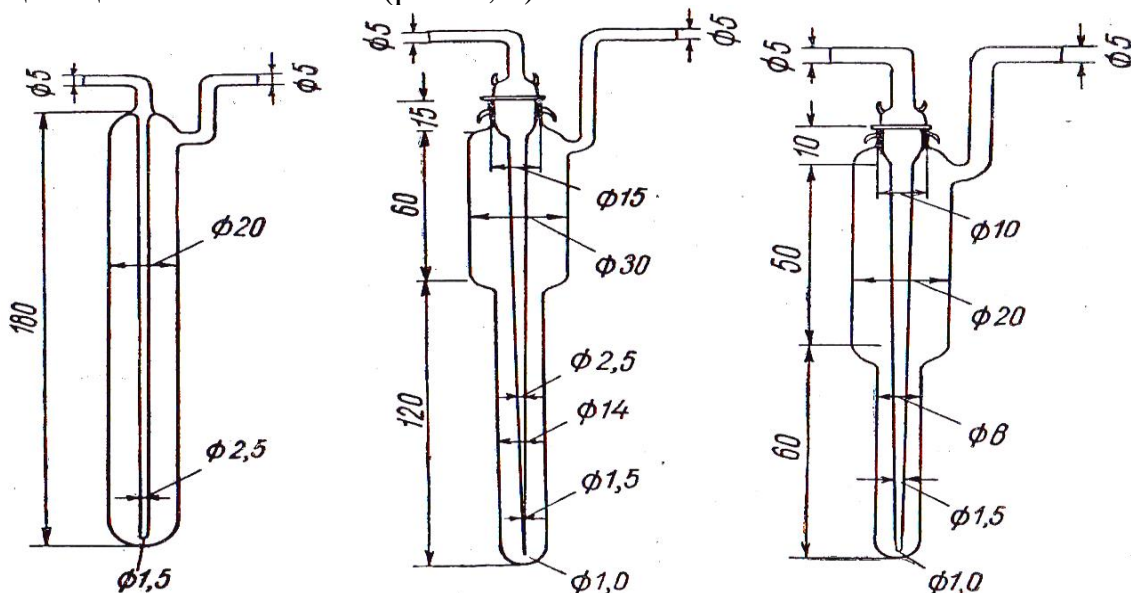


Рис. 1. Поглотительный прибор Петри. Рис. 2. Поглотительный прибор Полежаева.

Эффективность поглощения парогазовой смеси в значительной мере зависит от применяемой поглотительной среды. Особенно высокой поглощающей способностью обладают твердые зерненные сорбенты с большой активной поверхностью — силикагель, алюмогель, активированный уголь и другие порошкообразные вещества. Эти сорбенты получают все большее применение в практике санитарно-химического анализа воздушной среды.

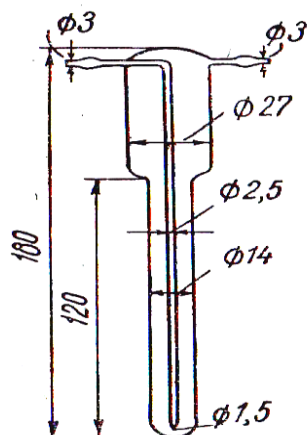


Рис. 3. Поглощительный прибор Зайцева.

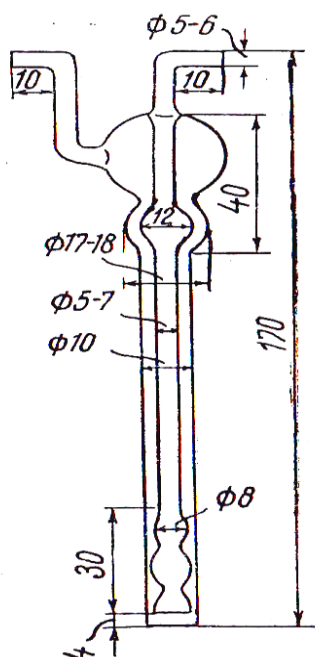
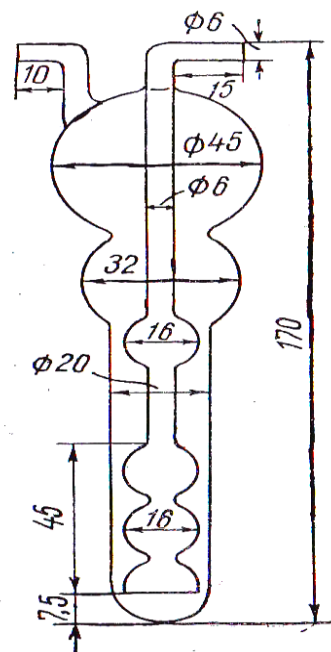
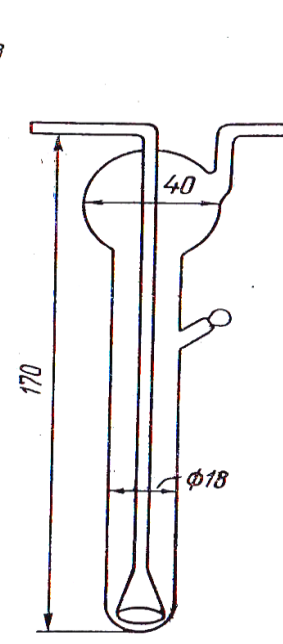
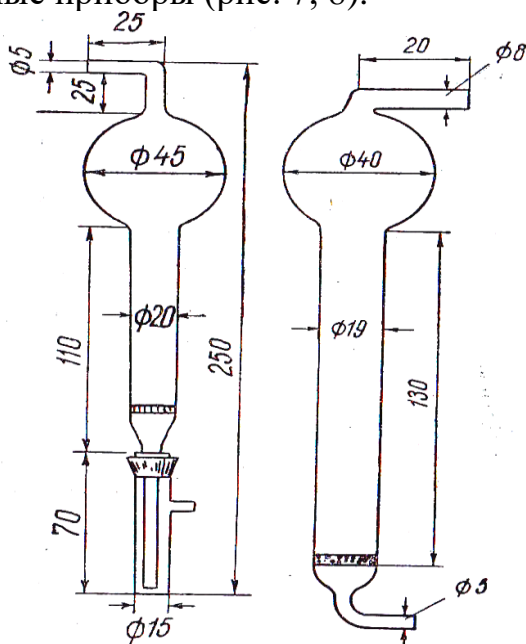
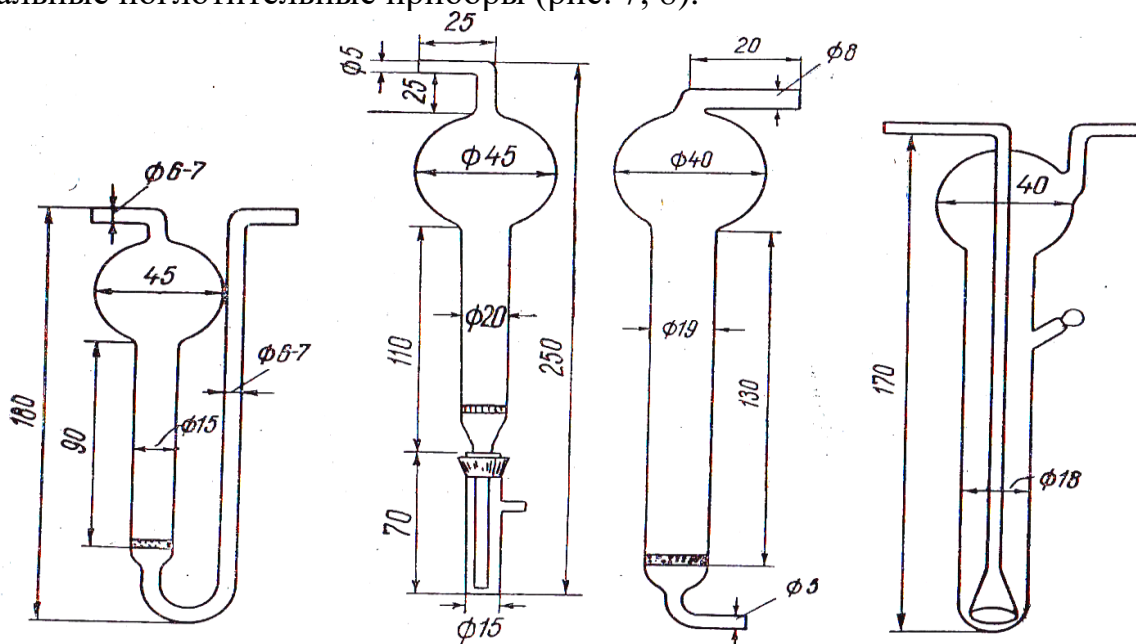


Рис. 4. Поглощительный прибор Рихтера.



Весьма быстрым и эффективным является отбор проб путем протягивания воздуха через псевдооживленный слой сорбента, благодаря активному перемешиванию последнего с газопаровой фазой. Небольшое сопротивление псевдооживленного слоя позволяет доводить скорость протягивания воздуха до 15—20 л/мин. Для отбора проб протягиванием исследуемого воздуха через псевдооживленный слой сконструированы специальные поглощительные приборы (рис. 7, 8).



*Рис. 5. Погло-
тельный прибор с
пористой стеклянной
пластинкой для
жидких сорбентов.*

*Рис. 6. Погло-
тельный при-
бор Кауэра*

*Рис. 7. Погло-
тельный
прибор с
пористой сте-
клянной
пластинкой для
твердых
сорбентов в псе-
вдоожигенном
слое.*

*Рис. 8. Погло-
тельный прибор
Яворовской*



Рис. 9. Газовые пипетки.

Кроме аспирационного способа отбора проб, в тех случаях, когда метод анализа позволяет ограничиться небольшим объемом воздуха, пробы отбирают в бутылки емкостью 2—3 л или в газовые пипетки (рис. 9). Заполнение их исследуемым воздухом может осуществляться несколькими способами: 1) выливанием жидкости (воды или солевого раствора), которой перед отбором пробы наполняют доверху бутылку или газовую пипетку; 2) способом обмена, заключающимся в продувании через сосуд 10-кратного объема исследуемого воздуха; 3) вакуумным способом. В ряде случаев является удобным производить отбор проб в резиновые камеры, в которые исследуемый

воздух накачивают при помощи ручного насоса.

Руководствуясь задачей исследования и чувствительностью выбранного метода определения вредно действующей примеси в воздухе, применяют тот или иной способ отбора пробы.

В предлагаемом руководстве при описании каждого метода приводятся условия отбора пробы — указывается необходимый объем воздуха, при котором обеспечивается возможность накопления и определения предельно допустимой скорости протягивания воздуха.

2.1.2. Отбор проб воздуха содержащих взвешенные вещества

Для улавливания из воздуха высокодисперсных аэрозолей — дымов, туманов, пыли — применяются различные фильтрующие волокнистые материалы, из которых наибольшей задерживающей способностью, даже для частиц размером 0,5—1 мкм, обладают фильтры из перхлорвиниловой ткани (ФПП-15) и бумажные беззольные фильтры с синей и белой лентой. Фильтры в виде диска закладывают в металлический или плексигласовый патрон (рис. 10). Скорость протягивания через них воздуха практически неограниченна и определяется мощностью аспирационного прибора.

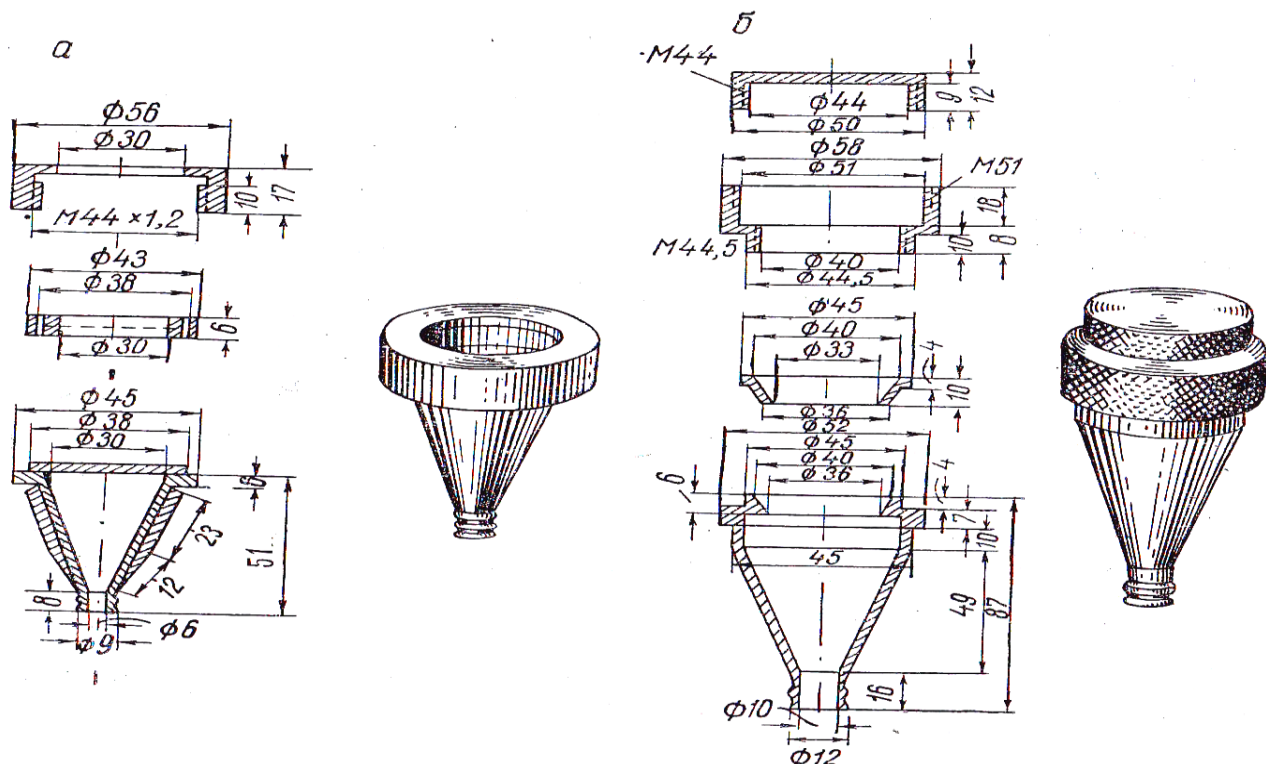


Рис. 10. Плексигласовый (а) и металлический (б) патроны для фильтров.

Для протягивания воздуха через фильтрующие материалы применяют электроаспирационные приборы различной конструкции, обладающие достаточной мощностью и обеспечивающие необходимую скорость протягивания воздуха. Наиболее удобными и портативными электроаспирационными приборами являются электроасpirаторы марок ПУ-4Эп, ПУ-3Э и ПУ-2Э, позволяющие одновременно отбирать несколько пробы со скоростью 1—20 л/мин и от 0,1 до 1 л/мин.

Так как пробы воздуха для анализа отбираются при разных температурах и барометрическом давлении, то необходимо взятый объем воздуха привести к нормальным условиям (0° С и 760 мм. рт. ст.).

Приведение объема воздуха к нормальным условиям основано на законах Бойля - Мариотта и Гей-Люссака и производится по следующей формуле:

$$V_o = \frac{V_t \cdot 273 \cdot P}{(273 + t) \cdot 760},$$

где V_t — объем исследуемого воздуха, дм^3 ;

P — барометрическое давление во время отбора пробы, мм рт.

ст.;

t — температура воздуха во время отбора пробы, °С.

При расчете объема анализируемого воздуха с целью, приведения его к нормальным условиям можно ограничиться только поправкой на температуру, так как колебания атмосферного давления в обычных условиях оказывают незначительное влияние на изменение объема.

2.2. Отбор проб воды

2.2.1. Отбор проб воды для определения ее химического состава

Отбор проб проводят для:

- исследования качества воды для принятия корректирующих мер при обнаружении изменений кратковременного характера;
- исследования качества воды для установления программы исследований или обнаружения изменений долгосрочного характера;
- определения состава и свойств воды по показателям, регламентированным в нормативных документах (НД);
- идентификации источников загрязнения водного объекта.

Место отбора проб и периодичность отбора устанавливают в соответствии с программой исследования в зависимости от водного объекта.

Объем взятой пробы должен соответствовать установленному в НД на метод определения конкретного показателя с учетом количества определяемых показателей и возможности проведения повторного исследования.

Метод отбора проб выбирают в зависимости от типа воды, глубины пробоотбора, цели исследований и перечня определяемых показателей с таким расчетом, чтобы исключить (свести к минимуму) возможные изменения определяемого показателя в процессе отбора.

Пробы воды должны быть подвергнуты исследованию в течение сроков, с соблюдением условий хранения. Выбранный метод подготовки отобранных проб к хранению должен быть совместим с методом определения конкретного показателя, установленного в НД. При этом, если в НД на метод определения указаны условия хранения проб, то соблюдают условия хранения проб, регламентированные в НД.

О длительности хранения пробы воды делают отметку в протоколе испытаний. При нарушении условий транспортирования или хранения исследование пробы проводить не рекомендуется.

Все процедуры отбора проб должны быть строго документированы. Записи должны быть четкими, осуществлены надежным способом, позволяющим провести идентификацию пробы в лаборатории без затруднений.

При отборе проб должны строго соблюдаться требования безопасности, отвечающие действующим нормам и правилам.

2.2.1.1. Требования к оборудованию и хранению проб

Пробоотборники должны:

- минимизировать время контакта между пробой и пробоотборником;
- изготавливаться из материалов, не загрязняющих пробу;
- иметь гладкие поверхности;
- быть сконструированы и изготовлены применительно к пробе воды для соответствующего анализа (химический, биологический или микробиологический).

Пробы отбирают вручную специальными приспособлениями или с применением автоматизированного оборудования.

При разработке и выборе автоматизированного оборудования для отбора проб воды учитывают следующие основные факторы с учетом программы отбора проб:

- прочность конструкции;
- устойчивость к коррозии и биоповреждениям в воде;
- простота эксплуатации и управления;
- возможность самопроизвольной очистки от засорения твердыми частицами;
- возможность измерения отобранного объема пробы;
- обеспечение корреляции аналитических данных с пробами, отобранными вручную;
- емкости для проб должны легко выниматься, очищаться и собираться;
- обеспечение минимального объема пробы 0,5 дм³;
- обеспечение хранения пробы в темноте и обеспечение хранения температуро- и времязависящих проб при температуре 4 °С на период не менее 24 ч при температуре окружающей среды до 40 °С;
- регулировка, при необходимости, скорости жидкости для предотвращения разделения фаз;
- наличие выпускного устройства с минимальным внутренним диаметром 12 мм и установленной заслонкой по потоку для предотвращения загрязнения и накопления твердых частиц;
- возможность повторных поступлений проб в отдельные емкости для отбора проб;
- защита конструкции пробоотборника от избыточной влажности (атмосферной и испарений исследуемой воды) и от обледенения в холодный период года.

Оборудование переносного пробоотборника должно быть легким, защищенным от воздействия атмосферных явлений и приспособленным к работе в широком диапазоне условий окружающей среды.

Для подготовки отобранной пробы к хранению в зависимости от определяемого показателя проводят при необходимости:

- фильтрование (центрифугирование);
- консервацию;
- охлаждение (замораживание).

Для консервации проб применяют:

- кислоты;
- щелочные растворы;
- органические растворители;
- биоциды;

специальные реактивы для определения некоторых показателей (например, кислорода, цианидов, сульфидов).

Методы хранения и консервации проб представлены в таблицах 1 и 2, приводятся в приложении 1.

2.2.1.2. Требования к оформлению результатов отбора проб

Сведения о месте отбора проб и условиях, при которых они были отобраны, указывают на этикетке и прикрепляют к емкости для отбора проб. Допускается кодировать данную информацию при помощи нанесения на емкость для отбора проб несмываемой краской шифра (кода).

Результаты определений, выполненных на месте, вносят в протокол испытаний, который заполняется и комплектуется на месте отбора пробы.

Результаты отбора проб заносят в акт об отборе, который должен содержать следующую информацию:

- 1) расположение и наименование места отбора проб, с координатами и любой другой информацией о местонахождении;
- 2) дату отбора;
- 3) метод отбора;
- 4) время отбора;
- 5) климатические условия окружающей среды при отборе проб;
- 6) температуру воды при отборе пробы (при необходимости);
- 7) метод подготовки к хранению (при необходимости);
- 8) цель исследования воды;
- 9) другие данные в зависимости от цели отбора проб;
- 10) должность, фамилию и подпись исполнителя.

Пробы аномальных материалов должны иметь описание наблюдаемой аномалии.

2.3. Транспортирование проб воды

Емкости с пробами упаковывают таким образом, чтобы упаковка не влияла на состав пробы и не приводила к потерям определяемых показателей при транспортировании, а также защищала емкости от возможного внешнего загрязнения и поломки.

При транспортировании емкости размещают внутри тары (контейнера, ящика, футляра и т. п.), препятствующей загрязнению и повреждению емкостей с пробами. Тара должна быть сконструирована так, чтобы препятствовать самопроизвольному открытию пробок емкостей.

Пробы, подлежащие немедленному исследованию, группируют отдельно и отправляют в лабораторию.

Для биологических показателей пробы питьевых «чистых» и речных «грязных» вод должны доставляться в отдельных промаркированных контейнерах. После доставки проб контейнеры подлежат дезинфекционной обработке.

2.4. Приемка проб воды в лаборатории

Пробы, поступающие в лабораторию для исследования, должны быть зарегистрированы в журнале учета с обязательным указанием числа емкостей для каждой пробы.

Пробы хранят в условиях, исключающих любое загрязнение емкостей для отбора проб и предотвращающих любое изменение в составе проб (например, рефрижераторные камеры, прохладные и темные помещения).

2.5. Оборудование для отбора проб воды

2.5.1. Оборудование для отбора точечных проб на определенной глубине

Для отбора точечных проб на заданной глубине применяют батометры.

Допускается отбор проб воды бутылкой. Бутылку закрывают пробкой, к которой прикреплен шнур, и вставляют в тяжелую оправу или к ней подвешивают груз на тросе (шнуре, веревке). Бутылку опускают в воду на заранее выбранную глубину, затем пробку вынимают при помощи шнура, бутылка заполняется водой до верха, после чего вынимается. Перед закрытием бутылки пробкой слой воды сливается так, чтобы под пробкой оставался небольшой слой воздуха.

Целесообразно применять специальные бутылки для отбора проб, например бутылки с откачанным воздухом.

Пробу воды с небольшой глубины (особенно зимой) отбирают бутылкой, прикрепленной к шесту.

Для исследования вертикального профиля воды при ее слоистой структуре допускается применять стакан с делениями, пластмассовый цилиндр или цилиндр из нержавеющей стали, открытый с обоих концов. В точке отбора проб цилиндр перед поднятием на поверхность закрывают с обоих концов специальным устройством (управляющим тросом).

2.5.2. Оборудование для отбора проб донных отложений

Отбор проб донных отложений проводят дночерпателями, соответствующими по их массе или способу действия залеганию нижнего слоя грунта.

Для отбора проб донных отложений с лодки или катера в зависимости от типа грунта применяют дночерпатели следующих моделей:

- коробочный дночерпатель;
- ковшовый дночерпатель.

Спуск и подъем облегченных моделей дночерпателей с площадью захвата $1/40 \text{ м}^2$ выполняют с помощью механической лебедки или удерживая дночерпатель руками. Утяжеленные дночерпатели и дночерпатели с площадью захвата $1/25 \text{ м}^2$ опускают с судна при помощи электрической лебедки.

Для отбора проб в прибрежных зонах водных объектов на глубине до 2,5 м применяют:

- дночерпатели, опускаемые на штанге (площадь захвата $1/40 \text{ м}^2$);
- трубчатый дночерпатель (площадь захвата $1/250 \text{ м}^2$).

Выбор дночерпателя проводят в зависимости от места отбора проб, скорости движения воды, типа грунта и имеющегося лодочного оборудования.

Для исследования вертикального профиля донных отложений применяют стержневой пробоотборник.

Для проведения качественного анализа бентоса отбор проб проводят дночерпателями, скребками, драгами или тралами различной конструкции. Скребки применяют на мелководных участках водоема, драги — как на мелководных, так и на глубоких участках.

2.5.3. Автоматическое оборудование для отбора проб

Применяют два основных типа автоматических пробоотборников — времязависящие и объемозависящие. Времязависящие пробоотборники отбирают дискретные, составные или непрерывные пробы, но не учитывают различия в потоке. Объемозависящие отбирают эти же типы проб с учетом различия в потоке.

Автоматические пробоотборники могут распределять пробы в емкости для отбора проб, изготовленные из различных материалов и содержащие различные вещества для консервации проб.

Инструментальные зонды, используемые для мониторинга или контроля потока рек, могут использоваться для приведения в действие автоматического оборудования для отбора проб.

Для отбора больших объемов воды применяют автоматизированную систему, которая позволяет на месте определять концентрацию контролируемого показателя.

2.6. Подготовка емкостей для отбора проб воды

2.6.1. Подготовка емкостей для отбора проб, предназначенных для определения химических показателей

Емкости для отбора проб должны быть тщательно промыты, чтобы свести к минимуму возможные загрязнения пробы. Тип применяемого для промывки вещества выбирают в зависимости от определяемых показателей и материала емкости.

Новую стеклянную посуду ополаскивают раствором моющего средства для удаления пыли и следов упаковочного материала с последующей промывкой дистиллированной или деионизованной водой. Посуду заполняют 1 моль/дм³ раствором азотной или соляной кислоты и выдерживают не менее 1 сут, затем тщательно ополаскивают дистиллированной или деионизованной водой.

При определении фосфатов, кремния, бора и поверхностно-активных веществ для промывки емкостей не допускается использовать растворы моющих средств.

Ранее использованные стеклянные емкости моют хромовой смесью, тщательно ополаскивают водой, обрабатывают водяным паром, затем ополаскивают дистиллированной или деионизованной водой и сушат струей осушенного воздуха. Допускается использовать вместо хромовой смеси

концентрированную серную кислоту. Не допускается применять хромовую смесь для емкостей, используемых для отбора и хранения проб, предназначенных для определения хрома.

Пластмассовые емкости ополаскивают ацетоном, разбавленной соляной кислотой, тщательно промывают водой, ополаскивают дистиллированной или деионизованной водой и сушат струей воздуха.

2.6.2. Подготовка емкостей для отбора проб, предназначенных для определения органических веществ

Для отбора проб применяют только стеклянные емкости предпочтительно коричневого стекла.

Емкости моют раствором моющего средства, тщательно ополаскивают дистиллированной или деионизованной водой, сушат в сушильном шкафу при 105 °С в течение 2 ч и охлаждают, затем ополаскивают дистиллированной или деионизованной водой и окончательно сушат струей очищенного воздуха или азота.

2.7. Отбор проб почвы

2.7.1. Подготовка отбора проб почвы

Отбор проб проводят для контроля загрязнения почв и оценки качественного состояния почв естественного и нарушенного сложения. Показатели, подлежащие контролю, выбирают из указанных в ГОСТ 17.4.2.01-81 и ГОСТ 17.4.2.02-83.

Отбор проб для химического, бактериологического и гельминтологического анализов проводят не менее 1 раза в год. Для контроля загрязнения тяжелыми металлами отбор проб проводят не менее 1 раза в 3 года.

Для контроля загрязнения почв детских садов, лечебно-профилактических учреждений и зон отдыха отбор проб проводят не менее 2 раз в год – весной и осенью.

При изучении динамики самоочищения отбор проб проводят в течение первого месяца еженедельно, а затем ежемесячно в течение вегетационного периода до завершения активной фазы самоочищения.

На территории, подлежащей контролю, проводят рекогносцировочные выезды. По данным рекогносцировочного выезда и на основании имеющейся документации заполняют паспорт обследуемого участка в соответствии с обязательным приложением 2 и делают описание почв.

При контроле загрязнения почв предприятиями промышленности пробные площадки намечают вдоль векторов «розы ветров».

При неоднородном рельефе местности пробные площадки располагают по элементам рельефа.

На карты или планы наносят расположение источника загрязнения, пробных площадок и мест отбора точечных проб. Пробные площадки располагают в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83.

Пробные площадки закладывают на участках с однородным почвенным и растительным покровом, а также с учетом хозяйственного использования основных почвенных разностей.

Для контроля загрязнения почв сельскохозяйственных угодий в зависимости от характера источника загрязнения, возделываемой культуры и рельефа местности на каждые 0,5-20,0 га территории закладывают не менее 1 пробной площадки размером не менее 10×10 м.

Для контроля санитарного состояния почвы в зоне влияния промышленного источника загрязнения пробные площадки закладывают на площади, равной 3-кратной величине санитарно-защитной зоны.

Для контроля санитарного состояния почв на территории расположения детских садов, игровых площадок, выгребов, мусорных ящиков и других объектов, занимающих небольшие площади, размер пробной площадки должен быть не более 5×5 м.

2.7.2. Отбор проб почвы

Точечные пробы отбирают на пробной площадке из одного или нескольких слоев или горизонтов методом конверта, по диагонали или любым другим способом с таким расчетом, чтобы каждая проба представляла собой часть почвы, типичной для генетических горизонтов или слоев данного типа почвы. Количество точечных проб должно соответствовать ГОСТ 17.4.3.01-83.

Точечные пробы отбирают ножом или шпателем из прикопок или почвенным буром.

Объединенную пробу составляют путем смешивания точечных проб, отобранных на одной пробной площадке.

Для химического анализа объединенную пробу составляют не менее, чем из пяти точечных проб, взятых с одной пробной площадки. Масса объединенной пробы должна быть не менее 1 кг.

Для контроля загрязнения поверхностно распределяющимися веществами – нефть, нефтепродукты, тяжелые металлы и др. – точечные пробы отбирают послойно с глубины 0-5 и 5-20 см массой не более 200 г каждая.

Для контроля загрязнения легко мигрирующими веществами точечные пробы отбирают по генетическим горизонтам на всю глубину почвенного профиля.

При отборе точечных проб и составлении объединенной пробы должна быть исключена возможность их вторичного загрязнения.

Точечные пробы почвы, предназначенные для определения тяжелых металлов, отбирают инструментом, не содержащим металлов. Перед отбором точечных проб стенку прикопки или поверхность керна следует зачистить ножом из полиэтилена или полистирола или пластмассовым шпателем.

Точечные пробы почвы, предназначенные для определения летучих химических веществ, следует сразу поместить во флаконы или стеклянные банки с притертыми пробками, заполнив их полностью до пробки.

Точечные пробы почвы, предназначенные для определения пестицидов, не следует отбирать в полиэтиленовую или пластмассовую тару.

Все объединенные пробы должны быть зарегистрированы в журнале и пронумерованы. На каждую пробу должен быть заполнен сопроводительный талон в соответствии с обязательным приложением 3.

В процессе транспортировки и хранения почвенных проб должны быть приняты меры по предупреждению возможности их вторичного загрязнения.

Пробы почвы для химического анализа высушивают до воздушно-сухого состояния по ГОСТ 5180-75. Воздушно-сухие пробы хранят в матерчатых мешочках, в картонных коробках или в стеклянной таре.

Пробы почвы, предназначенные для определения летучих и химически нестойких веществ, доставляют в лабораторию и сразу анализируют.

При необходимости хранения проб почвы более месяца применяют консервирующие средства: почву пересыпают в кристаллизатор, заливают раствором формалина с массовой долей 3%, приготовленным на изотоническом растворе натрия хлористого с массовой долей 0,85% (жидкость Барбагалло), или раствором соляной кислоты с массовой долей 3%, а затем ставят в холодильник.

2.7.3. Подготовка к анализу

Для определения химических веществ пробу почвы в лаборатории рассыпают на бумаге или кальке и разминают пестиком крупные комки. Затем выбирают включения – корни растений, насекомых, камни, стекло, уголь, кости животных а также новообразования – друзы гипса, известковые журавчики и др. Почву растирают в ступке пестиком и просеивают через сито с диаметром отверстий 1 мм. Отобранные новообразования анализируют отдельно, подготавливая их к анализу также, как пробу почвы.

Для определения валового содержания минеральных компонентов из просеянной пробы отбирают представительную пробу массой не более 20 г и растирают ее в ступке из агата, яшмы или плавленого корунда до пудрообразного состояния.

3. Контрольные вопросы

1. Составьте блок модульную схему отбора пробы атмосферного воздуха.
2. В каких случаях используют поглотительные сосуды без мембран при отборе проб атмосферного воздуха?
3. Как подбирают скорости покачивания воздуха через поглотительные жидкости?
4. Как учесть влияние параметров атмосферы на объем прокаченного воздуха?
5. Какие параметры окружающей среды необходимо зафиксировать при отборе проб атмосферного воздуха?
6. Учитывают ли при отборе проб воды набор определяемых параметров и как?

7. Используют ли какие-либо устройства при отборе проб воды?
8. Как создать стабильные условия при хранении проб воды?
9. Различаются ли сосуды для хранения проб в зависимости от определяемых параметров?
10. Какими инструментами пользуются при отборе почв для анализа в них металлов?
11. Какие существуют методы отбора точечных проб почв?
12. Как осуществляют подготовку проб почв к анализу?

4. Литература

1. Е.А. Перегуд, Е.В. Гернет. Химический анализ воздуха промышленных предприятий. Под ред. И.М. Коренмана. Изд-во «Химия»: М.- 1965, с. 368.
2. ГОСТ 17.4.4.02-84. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериального, гельминтологического анализа.
3. ГОСТ 51592-2000. Вода. Общие требования к отбору проб.

Приложение 1

Таблица 1. Методы хранения и консервации проб для определения обобщенных показателей

Наименование показателя	Материал, из которого изготовлена емкость для отбора и хранения проб	Метод хранения и консервации	Максимально рекомендуемый срок хранения	Проведения определений показателя	Примечание
Водородный показатель	Полимерный материал или стекло	—	—	На месте отбора проб	Определение следует проводить как можно скорее и предпочтительнее на месте после отбора пробы
		Транспортирование при температуре ниже температуры отбора проб	6 ч	Лаборатория	
Общая минерализация, сухой остаток	Полимерный материал или стекло	Охлаждение до 2—5 °С	24 ч	Лаборатория	—
Жесткость общая	Полимерный материал или стекло	—	24 ч	Лаборатория	Допускается хранение в течение 48 ч, кроме проб с удельной электропроводностью более 70 мСм/м. Не допускается применять серную кислоту
Окисляемость перманганатная	Стекло	Подкисление до pH менее 2 серной кислотой, охлаждение до 2—5 °С и хранение в темном	2 сут	Лаборатория	Определение следует проводить как можно скорее

		месте			
	Полимерный материал	Замораживание до минус 20 °С	1 мес	Лаборатория	
Фенольный индекс	Боросиликатное стекло	Добавление 1 г сульфата меди на 1 дм3 пробы и подкисление фосфорной кислотой до рН менее 2, хранение в темном месте при 5—10 °С	24 ч,	Лаборатория	Условия хранения выбирают в зависимости от метода определения показателя
Кислотность и щелочность	Полимерный материал или стекло	Охлаждение до 2—5 °С	24 ч	Лаборатория	Предпочтительно выполнение определений на месте отбора проб (особенно для проб с высокой концентрацией растворенных газов)
БПК (биохимическое потребление кислорода)	Стекло	—	24 ч	Лаборатория	—
Наименование показателя	Материал, из которого изготовлена емкость для отбора и хранения проб	Метод хранения и консервации	Максимально рекомендуемый срок хранения	Проведения определений показателя	Примечание
ХПК (химическое потребление кислорода)	Стекло	Подкисление серной кислотой до рН менее 2, охлаждение до 2—5 °С и хранение в темном месте	5 сут	Лаборатория	—
	Полимерный материал	Замораживание до минус 20 °С	1 мес	Лаборатория	—
Удельная электропроводность	Полимерный материал или стекло	Охлаждение до 2—5 °С	24 ч	Лаборатория	Предпочтительно выполнение определений на месте отбора проб
Взвешенные и оседающие вещества	Полимерный материал или стекло	—	24 ч	Лаборатория	Определение следует проводить как можно скорее. Предпочтительно выполнение определений на месте отбора проб

Таблица 2. Методы хранения и консервации проб для определения некоторых химических показателей

Наименование показателя	Материал, из которого изготовлена емкость для отбора и хранения проб	Метод хранения и консервации	Максимально рекомендуемый срок хранения	Место проведения определений показателя	Примечание
Аммиак и ионы аммония (суммарно)	Полимерный материал или стекло	Подкисление серной кислотой до pH менее 2, охлаждение до 2—5 °С	24 ч	Лаборатория	—
		Охлаждение до 2—5 °С	6ч		
Азот органических соединений	Полимерный материал или боросиликатное стекло	Подкисление серной кислотой до pH менее 2, охлаждение до 2—5 °С и хранение в темном месте	24 ч	Лаборатория	Подкисление не проводят, если эта же проба будет использована для определения аммиака
Алюминий (суммарно)	Полимерный материал	Подкисление до pH менее 2	1 мес	Лаборатория	—
Бензол	Стекло	Хранение при температуре 2—5 °С. При наличии активного хлора добавление 20 мг тиосульфата натрия на 1 дм ³ пробы	3 сут	Лаборатория	Заполнение емкости без воздушного пространства и транспортирование при температуре 2—5 °С
Наименование показателя	Материал, из которого изготовлена емкость для отбора и хранения проб	Метод хранения и консервации	Максимально рекомендуемый срок хранения	Место проведения определений показателя	Примечание
Бенз(а)пирен	Стекло	Добавление растворителя, используемого для экстракции; хранение при температуре 2-5 °С. При наличии активного хлора добавление 20 мг тиосульфата натрия на 1 дм ³ пробы	1 сут	Лаборатория	Экстракцию пробы проводят не позднее 1 сут с момента отбора пробы
Гидрокарбонаты	Полимерный материал или стекло	Охлаждение до 2—5 °С	24 ч	Лаборатория	—
Железо (суммарно)	Полимерный материал или боросиликатное стекло	Подкисление до pH менее 2	1 мес	Лаборатория	Рекомендуется определять сразу после определения неустойчивых показателей

Железо (II)	Полимерный материал или боросиликатное стекло	Подкисление до pH менее 2 соляной кислотой и удаление атмосферного кислорода	24 ч	На месте отбора проб или в лаборатории	Рекомендуется определять сразу после определения неустойчивых показателей
Жиры, масла, углеводороды	Стекло	Экстракция (по возможности) на месте отбора проб и охлаждение до 2—5°C	24 ч	Лаборатория	Емкость перед отбором проб должна быть промыта веществом для экстракции. После отбора проб добавляют вещество, применяемое для экстракции в соответствии с методом определения показателя, или проводят экстракцию на месте отбора проб
Кадмий (суммарно)	Полимерный материал или боросиликатное стекло	Охлаждение до 2—5 °C	1 мес	Лаборатория	—
Кадмий (растворенный*)	Полимерный материал или боросиликатное стекло	Фильтрация на месте отбора проб и подкисление фильтрата до pH менее 2	1 мес	Лаборатория	Растворенные* в воде формы кадмия и адсорбированный на взвешенных частицах кадмий допускается определять в одной и той же пробе
Наименование показателя	Материал, из которого изготовлена емкость для отбора и хранения проб	Метод хранения и консервации	Максимально рекомендуемый срок хранения	Место проведения определений показателя	Примечание
Кальций	Полимерный материал или стекло	—	24 ч	Лаборатория	Допускается хранение в течение 48 ч, кроме проб с удельной электропроводностью более 70 мСм/м
		Подкисление до pH менее 2	1 мес	Лаборатория	Не допускается применение серной кислоты
Кобальт (суммарно)	Полимерный материал или боросиликатное стекло	Подкисление до pH менее 2	1 мес	Лаборатория	—
Кремний	Полимерный материал	Охлаждение до 2—5 °C	5 сут	Лаборатория	При необходимости определения растворенных форм пробу при отборе фильтруют через мембранный фильтр

Марганец (суммарно)	Полимерный материал	Подкисление до pH менее 2	1 мес	Лаборатория	—
Медь (суммарно)	Полимерный материал или боросиликатное стекло	Подкисление до pH менее 2	1 мес	Лаборатория	—
Мышьяк (суммарно)	Полимерный материал или стекло	Подкисление до pH менее 2	1 мес	Лаборатория	Используют соляную кислоту, если метод определения основан на восстановлении всех форм мышьяка до летучего мышьяковистого водорода
Нефть и нефтепродукты (суммарно)	Стекло	Экстракция (по возможности на месте) и охлаждение до 2—5 °C	24 ч	Лаборатория	Емкость перед отбором проб должна быть промыта веществом для экстракции. После отбора проб необходимо добавить вещество, применяемое для экстракции в соответствии с методом определения, или провести экстракцию на месте отбора проб
Никель (суммарно)	Полимерный материал	Подкисление до pH менее 2	1 мес	Лаборатория	—
Наименование показателя	Материал, из которого изготовлена емкость для отбора и хранения проб	Метод хранения и консервации	Максимально рекомендуемый срок хранения	Место проведения определений показателя	Примечание
Нитраты	Полимерный материал или стекло	Подкисление до pH менее 2 или охлаждение до 2—5 °C или добавление 2—4 см ³ хлороформа и охлаждение до 2—5 °C	24 ч	Лаборатория	Не допускается применение азотной кислоты
		Фильтрование через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм и охлаждение до 2—5 °C	48 ч	Лаборатория	Для грунтовых и поверхностных вод
Нитриты	Полимерный материал или стекло	Охлаждение до 2—5 °C	24 ч	Лаборатория	Не допускается применение азотной кислоты
Поверхностно-активные вещества (анионогенные)	Стекло	Подкисление до pH менее 2 серной кислотой, охлаждение до 2—5 °C	48 ч	Лаборатория	—
		Добавление 2—4 см ³ хлороформа на 1 дм ³ пробы, охлаждение до 2-5 °C	7 сут		—

Свинец (суммарно)	Полимерный материал или боросиликатное стекло	Подкисление до pH менее 2	1 мес	Лаборатория	Не допускается применять серную кислоту
Сульфаты	Полимерный материал или стекло	Охлаждение до 2—5 °С	7 сут	Лаборатория	Для предотвращения возможного образования сероводорода в пробу сточной воды добавляют пероксид водорода. Для проб с БПК более 200 мг/дм ³ вместо пероксида водорода добавляют соляную кислоту
Тяжелые металлы (кроме ртути)	Полимерный материал или боросиликатное стекло	Подкисление до pH менее 2	1 мес	Лаборатория	—
Углерод органический	Стекло	Подкисление серной кислотой до pH менее 2, охлаждение до 2—5 °С и хранение в темном месте	7 сут	Лаборатория	Метод хранения зависит от конкретного метода определения показателя
	Полимерный материал	Замораживание до минус 20°С	1 мес		
Фториды	Полимерный материал (за исключением полифторэтиленового)	—	1 мес	Лаборатория	—
Наименование показателя	Материал, из которого изготовлена емкость для отбора и хранения проб	Метод хранения и консервации	Максимально рекомендуемый срок хранения	Место проведения определений показателя	Примечание
Фенолы	Боросиликатное стекло	Охлаждение до 2—5 °С и хранение в темном месте. При наличии активного хлора добавление 20 мг тиосульфата натрия на 1 дм ³ пробы	24 ч	Лаборатория	—
		Подщелачивание до pH более 11 (в зависимости от метода определения)			
Хлориды	Полимерный материал или стекло	—	1 мес	Лаборатория	—
Хлор остаточный	Полимерный материал или стекло	—	—	На месте отбора проб	Определение следует проводить как можно скорее
Хром (VI)	Полимерный материал или боросиликатное стекло	Охлаждение до 2—5 °С	24 ч	Лаборатория	—

Хром (суммарно)	Полимерный материал или боросиликатное стекло	Подкисление до pH менее 2	1 мес	Лаборатория	—
Хлорофилл	Полимерный материал или стекло	Охлаждение до 4 °С	24 ч	Лаборатория	При транспортировании емкость размещают в темном
		Фильтрование и замораживание осадка	1 мес	Лаборатория	При транспортировании емкость размещают в темном

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

ПАСПОРТ ОБСЛЕДУЕМОГО УЧАСТКА

1. Номер участка _____
 2. Адрес участка и его привязка к источнику загрязнения _____
 3. Дата обследования _____
 4. Размер участка _____
 5. Название почв _____
 6. Рельеф _____
 7. Уровень залегания грунтовых вод _____
 8. Растительный покров территории _____
 9. Характеристика источника загрязнения (характер производства, используемое сырье, мощность производства, объем газопылевых выбросов, жидких и твердых отходов, удаление от жилых зданий, игровых площадок, мест водозабора и т.д.) _____
 10. Характер использования участка в год обследования (предприятие, сельскохозяйственное угодье, полоса отчуждения дороги, детская площадка и др.) _____
 11. Сведения об использовании участка в предыдущие годы (мелиорация, севообороты, применение средств химизации, наличие свалок, очистных сооружений и т.д.) _____
- | | | |
|-------------|----------------|-------------|
| Исполнитель | личная подпись | Расшифровка |
| должность | | подписи |

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

СОПРОВОДИТЕЛЬНЫЙ ТАЛОН

1. Дата и час отбора пробы _____
2. Адрес _____
3. Номер участка _____
4. Номер пробной площадки _____
5. Номер объединенной пробы, горизонт (слой), глубина взятия пробы _____
6. Характер метеорологических условий в день отбора пробы _____
7. Особенности, обнаруженные во время отбора пробы (освещение солнцем, применение средств химизации, виды обработки почвы сельскохозяйственными машинами, наличие свалок, очистных сооружений и т.д.) _____
8. Прочие особенности _____

Исполнитель
должность

личная подпись

Расшифровка
подписи

Лабораторная работа №2.

Аттестованные смеси и их метрологические характеристики

Введение

Цель работы: ознакомиться со средствами измерения состава вещества, к которым относятся стандартные образцы (СО) и нестандартизованные средства измерений, аттестованные смеси (АС), и научиться устанавливать метрологические характеристики аттестованных смесей по процедуре их приготовления.

Основные понятия

1.1. Измерение физической величины – это совокупность операций по применению технического средства, хранящего единицу или воспроизводящего шкалу физической величины, заключающихся в сравнении измеряемой величины с ее единицей или шкалой с целью получения значения этой величины в форме, наиболее удобной для использования. Измерительная информация - информация о значениях измеряемых физических величин.

1.2. Государственная система обеспечения единства измерений (ГСП) устанавливает комплекс стандартов, взаимоувязанных правил, положений, требований и норм, определяющих организацию и методику проведения работ по оценке и обеспечению точности измерений.

Единство и точность измерения достигаются посредством градуировки, метрологической аттестации поверки средств измерения (СИ), метрологической аттестации методик выполнения измерений (МВИ), контроля показателей точности измерений, выполняемых по МВИ; с обязательным использованием стандартных образцов (СО).

СО - средство измерений в виде вещества (материала), состав или свойства которого установлены аттестацией.

1.3. Общие требования к стандартным образцам

Общие требования к стандартным образцам изложены в ГОСТ 8.315-91, которые распространяются на СО состава и свойств веществ и материалов.

В зависимости от вида аттестуемой характеристики СО подразделяются на СО состава и СО свойств.

В зависимости от сферы действия и области применения определяется уровень утверждения СО. По этому признаку СО подразделяют на категории:

- 1 - государственные СО (ГСО);
- 2 - отраслевые СО (ОСО);
- 3 - СО предприятий (СОП).

Для каждого экземпляра СО при его аттестации организацией-разработчиком определяется срок годности. По истечении этого срока организация-разработчик осуществляет, при необходимости, повторную аттестацию СО.

К каждому экземпляру (комплекту) СО, поставляемому потребителю, должно быть приложено свидетельство, содержащее метрологические характеристики конкретного экземпляра.

1.4. Нормируемые метрологические характеристики стандартных образцов

Метрологические характеристики СО относятся к каждому экземпляру образца или к каждой его части, используемой в соответствии с процедурой, установленной в документации по применению образца.

Значения метрологических характеристик устанавливают в процессе аттестации СО и приводят в свидетельстве на него.

Характеристику погрешности аттестованного значения СО нормируют в виде интервала допускаемого значения погрешности для каждого аттестованного значения СО данного типа.

Характеристику погрешности аттестованного значения СО выражают в виде границ доверительного интервала $A_H \div A_B$ при несимметричном, или \pm

А – при симметричном распределении погрешности и определенной доверительной вероятности (как правило, $P = 0,95$).

Характеристику однородности СО нормируют в виде предела СКО погрешности неоднородности для СО конкретного типа. Характеристику однородности СО выражают:

1) средним квадратическим отклонением (σ_n) абсолютной или относительной погрешности неоднородности при использовании пробы СО заданной массы (объема, длины, площади поверхности и т.д.); ,

2) зависимостью среднего квадратического отклонения (σ_n) абсолютной или относительной погрешности неоднородности от размера проб (участков) выраженной в виде формулы, графика или таблицы, или иным способом, учитывающим специфику СО.

Характеристику стабильности СО нормируют в документации на разработку и выпуск СО и выражают сроком годности экземпляра СО, в течение которого его метрологические характеристики не выходят за установленные пределы.

Аттестованное значение СО должно оканчиваться десятичным знаком того же разряда, что и значение погрешности. Числовое значение характеристик погрешности СО должно содержать не более двух цифр.

1.5. Применение стандартных образцов

Применение СО должно осуществляться в соответствии с требованиями.

1) НТД на методы измерений (испытаний, анализа, контроля), поверки и градуировки СИ;

2) аттестованных МВИ;

3) государственных, ведомственных и локальных поверочных схем.

ГСО должны применяться:

- при выполнении работ государственной метрологической службой (государственной поверки СИ, государственной аттестации исходных образцовых СИ, нестандартизованных СИ и МВИ);

-для выполнения измерений, результаты которых используются:

- 1) при контроле состояния объектов природной среды;
- 2) при обеспечении техники безопасности, охраны труда и в системе здравоохранения;
- 3) при контроле показателей точности измерений, выполняемых по методикам, регламентируемым действующими государственными стандартами;
- 4) при передаче размеров аттестованных значений величин другим СО.

1.6. Общие требования к аттестованным смесям

Для метрологического обеспечения средств измерения (СИ) и методик количественного химического анализа (КХА) применяют аттестованные смеси.

Аттестованная смесь – это нестандартизованное средство измерения в виде смеси веществ, имеющей метрологические характеристики, устанавливаемые методом аттестации по процедуре приготовления и создаваемое на месте применения в соответствии с методикой, регламентированной в утвержденной документации.

Аттестованная смесь веществ (далее – аттестованная смесь) может быть в виде механической смеси веществ, смеси газов, жидких и твердых растворов.

Аттестованные смеси по своему назначению выполняют функции стандартных образцов. Аттестованные смеси применяют для:

- градуировки аналитических приборов универсального назначения применительно к конкретной аналитической задаче в соответствии с документами на методики КХА;
- оценивания метрологических характеристик автоматических анализаторов, аналитических приборов специального назначения, предназначенных для непосредственного измерения контролируемых показателей в соответствии с программами их метрологической аттестации;

- контроля метрологических характеристик при поверке автоматических анализаторов, аналитических приборов специального назначения в соответствии с нормативно-технической документацией на методики их поверки;

- оценивания метрологических характеристик методик КХА в соответствии с программами их метрологической аттестации;

- контроля точности результатов измерений в соответствии с документами на методики КХА.

- Аттестованные смеси разрабатывают и допускают к применению в том случае, когда создание стандартных образцов по ГОСТ 8.315-90 невозможно или нецелесообразно по причине недостаточной временной стабильности их метрологических характеристик.

Метрологические характеристики аттестованной смеси устанавливаются расчетным путем на стадии аттестации.

При приготовлении аттестованной смеси ей приписывают метрологические характеристики, установленные на стадии аттестации и зафиксированные в утвержденной документации.

Для каждой аттестованной смеси устанавливают срок действия – интервал времени, в течение которого истинное значение величины, воспроизводимое аттестованной смесью, остается в установленных пределах при соблюдении заданных условий хранения.

Требования о применении аттестованных смесей, методика их приготовления, а также условия и процедура применения должны устанавливаться в соответствующей документации:

- нормативно-технической документации на методы и средства поверки средств измерений - для аттестованных смесей, применяемых для поверки средств измерений (СИ);

- документации на методики КХА – для аттестованных смесей, применяемых для градуировки и контроля соответственно;

- программах метрологической аттестации СИ – для аттестованных смесей, применяемых для аттестации; смесей, применяемых для аттестации; программах метрологической аттестации;

- методик КХА – для аттестованных смесей, применяемых для аттестации методик КХА.

Выбор числа, состава и аттестованных значений смесей определяются :

- видом градуировочной характеристики и требованиями к точности градуировки - для смесей, применяемых для градуировки средств измерений;

- видом зависимости характеристик погрешности от значений измеряемых содержаний и значений влияющих факторов пробы, принятым планом контроля - для смесей, применяемых для оценивания, контроля метрологических характеристик и методик измерений.

К приготовлению аттестованных смесей допускаются квалифицированные химики-аналитики, имеющие практический опыт работы в лаборатории.

При централизованном приготовлении аттестованной смеси для обеспечения нужд ряда лабораторий организаций (предприятий) в течение установленного для смеси срока действия, каждая упаковка должна иметь этикетку, содержащую наименование, аттестованное значение смеси и погрешность установления аттестованного значения, дату приготовления и срок действия смеси.

1.7. Требования к процедуре приготовления аттестованных смесей

Аттестованные смеси приготавливают на основе стандартных образцов состава (СО), веществ особой чистоты (в т.ч. чистых газов), химических реактивов (солей, кислот, оснований и др.), технических продуктов (поверхностно-активных веществ, нефтепродуктов и др.) путем их растворения, механического смешивания, разбавления, обогащения и других подобных процедур).

Номенклатуру исходных материалов для приготовления аттестованных смесей выбирают таким образом, чтобы после их смешивания исключалась возможность изменения состава и структуры материала смеси.

Средства измерений, используемые при приготовлении аттестованных смесей, должны быть проверены или аттестованы в соответствии с ГОСТ 8.513-84, ГОСТ 8.326-89.

Процедура приготовления аттестованной смеси и применяемое оборудование (смесители, мельницы и т.п.) должны обеспечивать однородность смеси.

Процедура приготовления аттестованной смеси, условия ее хранения и применения должны обеспечивать стабильность метрологических характеристик.

1.8. Установление метрологических характеристик аттестованной смеси (АС)

Метрологическими характеристиками аттестованной смеси являются аттестованное значение и погрешность аттестованного значения.

В качестве аттестованного значения смеси принимают значение величины, характеризующей состав (молярной концентрации, массовой доли и др. согласно РД 50-160- 79), воспроизводимое аттестованной смесью и указанное в утвержденной документации.

В качестве характеристики погрешности аттестованного значения смеси принимают предел, соответствующий принятой вероятности возможных значений модуля погрешности установления аттестованного значения смеси.

Метрологические характеристики аттестованной смеси устанавливают расчетным путем.

Основными составляющими погрешности аттестованного значения смеси являются погрешности:

- исходных материалов (погрешности установления состава исходных реактивов, СО, значение предела обнаружения метода контроля чистоты растворителя);
- процедуры приготовления смеси (погрешности мерной посуды, дозаторов, средств измерения массы, установления состава вспомогательных растворов), от неоднородности смеси.

Сведения о содержании компонентов в исходных материалах и погрешности их определения получают:

- из свидетельств на СО – при использовании СО в качестве исходных материалов;
- из нормативно-технической документации - при использовании в качестве исходных материалов химических реактивов, веществ особой чистоты, технических продуктов;
- по результатам экспериментальных исследований (на основе межлабораторной аттестации, аттестованных методик КХА) - при использовании в качестве исходных материалов химических реактивов, технических продуктов, природных веществ.

Характеристику погрешности аттестованного значения смеси вычисляют по формуле:

$$\Delta_A = \sqrt{\Delta_M^2 + \Delta_n^2 + \sigma_n^2}$$

где:

Δ_M – характеристика погрешности исходных материалов;

Δ_n – характеристика погрешности процедуры приготовления;

σ_n – характеристика погрешности от неоднородности смеси.

Результаты оценки погрешности аттестованного значения смеси заносят в (протокол) свидетельство о метрологической аттестации (приложение 1).

Пример расчета характеристики погрешности АС в виде раствора приведен в методике приготовления АС.

2. Назначение и область применения методики. Пример расчета метрологических характеристик.

Методика предназначена для приготовления аттестованных смесей, применяемых в качестве образцов для аттестации при оценивании характеристик погрешности измерений, выполняемых по методике количественного химического анализа ионов никеля в диапазоне (0,005 – 0,500) мг/дм³ в пробах вод фотометрическим методом с диметилглиоксимом.

Аттестованные смеси представляют собой растворы в дистиллированной воде определяемого компонента (ионы никеля).

Метрологические характеристики аттестованных смесей приведены в табл. 1.

Таблица 1

Метрологические характеристики аттестованных смесей (образцов для аттестации)

Номер смеси	Аттестованное значение (массовая концентрация ионов никеля), мг/дм³	Предел возможных значений погрешности установления концентрации ионов никеля, мг/дм³
1	0,0050	0,0001
2	0,050	0,001
3	0,100	0,002
4	0,500	0,013

Процедура приготовления позволяет получить аттестованные смеси, в которых истинные концентрации ионов никеля с вероятностью $P = 0,95$ отличаются от приписанных не более, чем на величины предельных значений возможных погрешностей, указанных в табл. 1.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства

Реактивы и материалы

3.1 Весы аналитические типа ВЛР-200г по ГОСТ 24104-88 1-го класса точности погрешность взвешивания 0,0002 г.

3.2 Колба 1-1000-2 ГОСТ 1770-74 - 1 шт; колба 1-100-2 ГОСТ 1770-74 - 5 шт.

3.3 Пипетка 1-2-0,5 ГОСТ 20292-74 - 2 шт;

пипетка 1-2-1 ГОСТ 20292-74 - 1 шт;

пипетка 2-2-5 ГОСТ 20292-74 - 1 шт;

пипетка 2-2-20 ГОСТ 20292-74 - 1 шт.

3.4 Стаканчик СВ-34/12 ГОСТ 25336-82 - 1 шт.

3.5 Реактивы.

3.5.1. Никель двухлористый, 6-водный по ГОСТ 4038-78, х. ч;

3.5.2 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

3.5.3. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4. Процедура приготовления

4.1. Приготовление вспомогательных растворов

4.1.1. Приготовление на основе реактива раствора А с концентрацией ионов никеля, равной 100 мг/дм³.

В химическом стаканчике взвешивают на аналитических весах 0,404 г двухлористого никеля. Содержимое стаканчика количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в дистиллированной воде, добавляют 20 см³ концентрированной соляной кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Полученному раствору прописывают концентрацию ионов никеля 100 мг/дм .

4.1.2. Приготовление раствора Б с концентрацией ионов никеля, равной 1 мг/дм³ на основе разбавления раствора А.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ пипеткой на 1 см³ приливают 1 см³ раствора А. Объем колбы доводят до метки дистиллированной водой.

Полученному раствору приписывают концентрацию ионов никеля, равную 1 мг/дм³.

4.2. Приготовление аттестованных смесей

Процедура приготовления аттестованных смесей проводится по единой схеме: в каждую из четырех мерных колб вместимостью по 100 см³ разными пипетками приливают расчетное количество вспомогательных растворов (табл. 2) и доводят объемы растворов в колбах до меток дистиллированной водой. Расчетные значения отбираемых количеств вспомогательных растворов, а также вместимости используемых при этом пипеток указаны в табл. 2.

Таблица 2

Сводная таблица приготовления аттестованных растворов

Номер аттестованной смеси	1	2	3	4
Концентрации ионов никеля, приписываемые смесям, мг/дм ³	0,0050	0,050	0,100	0,500
Расчетное кол-во (см ³) вспомогательного раствора никеля	0,5 р-ра Б	5 р-ра Б	10 р-ра Б	0,5 р-ра А
Вместимость (см ³) и ПДО (см ³) пипеток, используемых для отбирания	0,50+ 0,01	5,00+ 0,02	10,00+0,04	0,50+0,01
Исполнение пипеток	1	2	2	1

5. Алгоритм расчета характеристик погрешности установления концентрации ионов никеля в аттестованных смесях

5.1. Расчет предела ΔA возможных значений погрешности установления концентрации ионов никеля во вспомогательном растворе А:

$$\Delta A = C_A \sqrt{\left(\frac{\Delta M}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2}$$

где:

C_A – приписанное приготавливаемому из реактива раствору А значение концентрации ионов никеля, мг/дм³;

m – навеска исходного реактива, г;

ΔM – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

μ – массовая доля основного вещества в реактиве, %;

$\Delta \mu$ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от 100 %;

V – номинальный объем колбы, в которой готовится раствор А, см³;

ΔV – предел возможного отклонения объема мерной колбы от номинального, см .

Числовые значения величин, входящих в расчетную формулу, сведены в табл. 3.

Таблица 3

Компонент	Числовые значения величин для расчета погрешности							
	мг/дм ³	г	г	%	%	см ³	см ³	мг/дм ³
Ионы никеля (раствор А)	100	0,404	0,0002	98,5	1,5	1000	0,8	1,53

5.2. Расчет предела АБ возможных значений погрешности установления концентрации ионов никеля во вспомогательном растворе Б.

$$\Delta B = C_B \sqrt{\left(\frac{\Delta V_n}{V_n}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_k}{V_k}\right)^2}$$

где:

C_B – приписанное вспомогательному раствору Б значение концентрации ионов никеля, мг/дм³;

V_n – объем вспомогательного раствора А, отобранный пипеткой, см³;

ΔV_n – предел возможного отклонения объема раствора, отобранного пипеткой от номинального, см³;

V_k – номинальный объем колбы, в которой готовится раствор Б, см³;

ΔV_k – предел возможного отклонения объема мерной колбы от номинального, см³.

Числовые значения величин, входящих в расчетную формулу, сведены
в табл. 4.

Таблица 3

Компонент	Числовые значения величин для расчета погрешности					
	мг/дм ³	см ³	см ³	см ³	см ³	мг/дм ³
Ионы никеля (раствор Б)	1	1	0,015	100	0,2	0,018

5.3. Расчет предела всех возможных значений погрешности установления концентрации ионов никеля в аттестованных смесях:

$$\Delta AC = C_{AC} \sqrt{\left(\frac{\Delta V_n}{V_n}\right)^2 + \left(\frac{\Delta p - pa}{C_{p-pa}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_k}{V_k}\right)^2}$$

где:

C_{AC} – приписанное аттестованной смеси значение концентрации ионов никеля, мг/дм³;

V_n – объем вспомогательного раствора А, отобранный пипеткой, см³;

ΔV_n – предел возможного отклонения объема раствора, отобранного пипеткой от номинального, см³;

V_k – номинальный объем колбы, в которой готовится раствор Б, см³;

ΔV_k – предел возможного отклонения объема мерной колбы от номинального, см³;

C_{p-pa} – приписанное вспомогательному раствору значение концентрации ионов никеля, мг/дм³.

Числовые значения величин, входящих в расчетную формулу, берутся из предыдущих таблиц 2, 3, 4 и записаны в табл. 5.

Таблица 5

№ смеси	Числовые значения величин для расчета погрешности							
	C_{AC} мг/дм ³	ΔV_n , см ³	V_n , см ³	Δp_{pa} , мг/дм ³	C_{p-pa} , мг/дм ³	ΔV_k , см ³	V_k , см ³	ΔAC , мг/дм ³
1	0,0050	0,01	0,5	0,018	1	0,2	100	0,0001
2	0,050	0,02	5	0,018	1	0,2	100	0,001
3	0,100	0,04	10	0,018	1	0,2	100	0,002
4	0,500	0,01	0,5	1,53	100	0,2	100	0,013

6. Требования к маркировке и хранению

6.1. Вспомогательный раствор А хранят при комнатной температуре в склянках с притертыми крышками в течение нескольких месяцев, вспомогательный раствор Б готовят непосредственно в процессе приготовления смеси.

6.2. Аттестованные смеси хранению не подлежат, их готовят непосредственно перед каждым определением.

6.3. Маркировка колб с аттестованными смесями обязательна, при этом указывается либо номер смеси согласно таблице 1, либо массовая концентрация ионов никеля.

7. Требования к квалификации исполнителя

Аттестованные смеси может готовить инженер или лаборант со средним специальным образованием, имеющий навыки работы в химической лаборатории.

8. Используемая литература

1. ГОСТ 8.315-91. Стандартные образцы. Основные положения, порядок разработки, аттестации, утверждения, регистрации и применения.

2. ГОСТ 1770-74. Посуда мерная лабораторная стеклянная (цилиндры, мензурки, колбы).

3. ГОСТ 19491-74. Весы лабораторные рычажные. Основные параметры, общие технические требования.

4. ГОСТ 20292-74. Приборы мерные лабораторные стеклянные (бюретки, пипетки).

5. МИ 858-85. Аттестованные смеси. Основные положения.

Лабораторная работа № 3

Градуировочные процедуры.

Расчет погрешности аппроксимации градуировочного графика.

ВВЕДЕНИЕ

Многие методики выполнения измерений (МВИ) имеют составной частью этапы процедуру градуировки, на которую, как и на все другие должны быть установлены значения показателей точности измерений.

Цель работы – провести расчёт погрешности градуировки и построения градуировочного графика.

1. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ В МЕТОДИКАХ ВЫПОЛНЕНИЙ ИЗМЕРЕНИЙ

1.1. Для выполнения и оценки случайной составляющей погрешности измерения необходимо получить исходные статистические данные путем проведения многократных наблюдений (определений) по одной и той же методике: в одной лаборатории, одним или несколькими лаборантами, на одном или нескольких комплектах средств измерений, в возможно короткое время, зависящее от трудоемкости процедуры измерения во всем диапазоне определяемых величин, при фиксируемых значениях внешних влияющих величин и мешающих компонентов.

Необходимо провести не менее 30 определений (наблюдений), результаты которых предпочтительнее группировать с учетом количества параллельных определений, указанные в методике выполнения измерения, по которым рассчитывается результат анализа. При этом могут быть реализованы следующие варианты набора статистических данных при узком диапазоне измерения:

Вариант 1. При наличии одной партии продукта от представительной пробы отбирается t , проб для анализа. Из каждой пробы делают от двух до пяти параллельных определений.

Вариант 2. При наличии достаточного количества партий продукта от каждой партии отбирается проба, из которой делаются два или три определения.

При отношении нижней и верхней границ измеряемой величины меньше 4, партии продукта должны быть подобраны таким образом, чтобы оценка случайной составляющей была проведена по статистическим данным полученным на различных значениях измеряемой величины в диапазоне измерения. При этом в оценке случайной составляющей будет учтена возможная ее зависимость от измеряемой величины.

Приведенные варианты не исчерпывают всех возможных схем получения исходных данных и могут видоизменяться в зависимости от конкретных условий.

По результатам определения из каждой пробы составляется таблица в соответствии с прил. 5.

Когда отношение нижней и верхней границ измеряемой величины больше 4, необходимо разделить диапазон измерений на интервалы и набрать и обработать статистические данные. Например, имеют диапазон измеряемых массовых концентраций от 1 до 80 мг/л. Получают 4 интервала (мг/л): от 1 до 4, от 4 до 16, от 16 до 32 и от 32 до 80. Измерения проводят на концентрациях 1,4, 16, 32 и 80 мг/л.

При статистической обработке исходных данных предполагают, что результаты наблюдений (определений) не противоречат гипотезе о нормальном распределении и взаимно независимы.

РАСЧЁТ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИКИ, В КОТОРОЙ ИСПОЛЬЗУЕТСЯ ИНДИВИДУАЛЬНАЯ ГРАДУИРОВКА

В качестве примера рассматривается фотокалориметрический метод. Условия проведения анализа нормальные. Мешающие компоненты отсутствуют.

При проведении анализа возможны следующие неисключенные систематические погрешности (НСП):

- погрешность при приготовлении градуировочных растворов (погрешность определения массы, объема с помощью мерной колбы или пипетки, «реактивная» погрешность);
- погрешность аппроксимации (построения) градуировочного графика;
- погрешность при проведении анализа (погрешность при определении массы, объема проб) ;

Тогда граница неисключенной составляющей погрешности результата анализа рассчитывается по формуле:

$$Q = 1,1 \cdot \sqrt{\sum Q_{\mu}^2 + \sum Q_{ад.}^2}$$

где:

$\sum Q_{\mu}^2$ – сумма неисключенных погрешностей при приготовления растворов для построения градуировочного графика и проведения анализа (погрешность определения массы пробы, объемов первых колб, пипеток);

$\sum Q_{гр.}^2 = (3S_{Xi})^2$ – погрешность построения градуировочного графика или погрешность аппроксимации, рассчитываемая статистически по методу наименьших квадратов.

Для расчета погрешности аппроксимации необходимые экспериментальные данные группируют в табл. 1.

1. По данным табл. 1 проводят следующие вычисления:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^m x_i^2 \sum_{i=1}^m \bar{y}_i - \sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m (x_i Y_i)}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2} \quad b = \frac{m \sum_{i=1}^m x_i \bar{Y}_i - \sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m \bar{Y}_i}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2}$$

Рассчитывают параметры а и б. После подстановки вычисленных значений а и б получают искомое уравнение прямой: $Y_i = a + bx_i$.

2. Находят дисперсию S_0^2 :

$$S_0^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (\bar{Y}_i - Y_i)^2}{m - 2}$$

3. Находят дисперсии S_a^2 , S_b^2 :

$$S_a^2 = \frac{S_0^2 \sum_{i=1}^m x_i^2}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - (\sum_{i=1}^m x_i)^2} \quad S_b^2 = \frac{m S_0^2}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - (\sum_{i=1}^m x_i)^2}$$

4. Проверяют значимость коэффициента а:

$$t_a = \frac{a}{S_a}; \quad t_{\text{табл.}} \text{ находят для } f = \sum_{i=1}^m f_i$$

Если коэффициент а незначим, уравнение градуировочной прямой принимает вид $Y'_a = b'x_i$.

Рассчитывают параметр b' :

$$b' = \frac{\sum_{i=1}^m x_i \bar{Y}_i}{\sum_{i=1}^m x_i^2}$$

5. Проверяют гипотезу линейности:

а) рассчитывают $S_{cp.}^2$ – дисперсию «разброса средних значений»:

$$S_{cp.}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m n_i (\bar{Y}_i - Y_i)^2}{m - 1}$$

б) рассчитывают $S_{\text{вн.п.}}^2$ – дисперсию «разброса внутри параллельных определений».

Предварительно проверяют однородность дисперсий S_i^2 по критерию Кохрена :

$$g_{\max} = \frac{S_i^2}{\sum S_i^2}, \quad g_{\text{табл.}} \text{ находят при данных } m \text{ и } n.$$

Дисперсии однородны, если $g_{\max} < g_{\text{табл.}}$.

$$S_{\text{вн.п.}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m S_i^2}{m} \quad F_{\text{эксп.}} = \frac{S_{\text{ср.}}^2}{S_{\text{вн.п.}}^2}$$

$F_{\text{табл.}}$ устанавливают при $F_{\text{эксп.}} < F_{\text{табл.}}$

6. Рассчитывают среднее квадратическое отклонение погрешности аппроксимации:

$$S_{Y_i} = \sqrt{S_i^2 \left[\frac{1}{m} + \frac{m(x_i - \bar{x})^2}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - (\sum_{i=1}^m x_i)^2} \right]},$$

где $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^m x_i}{m}$.

Для данных примера:

$$S_{0,052} = 3,2 \cdot 10^{-3};$$

$$S_{0,109} = 2,79 \cdot 10^{-3};$$

$$S_{0,349} = 2,34 \cdot 10^{-3};$$

$$S_{0,600} = 3,93 \cdot 10^{-3}.$$

7. Рассчитывают неисключенную систематическую погрешность результатов анализа:

$$Q_{Y_i} = 1,1 \sqrt{\sum Q_{\mu}^2 + (m-1)^2 \left[\frac{S_{Y_i} \cdot 100}{Y_i} \right]^2}$$

где Q_{μ} – неисключенная систематическая погрешность на стадиях подготовки и проведения анализа ($Q_{\mu} = 5,1 \%$).

$$0,109 = 7,5 \%;$$

$$0,349 = 5,8 \%;$$

$$0,600 = 5,7 \%;$$

$$0,052 = 13 \%.$$

8. Рассчитывают отношение $\frac{Q_{Y_i}}{S_{Y_i}}$ и Δ для каждой концентрации.

8.1. Находят доверительные границы суммарной погрешности результата анализа.

Для расчета суммарной погрешности (Δ) определяют отношение неисключенной систематической и случайной составляющей (ϵ) согласно ГОСТ 8.207-76.

Если $\frac{Q_{Y_i}}{S_{Y_i}} < 0,8$, то неисключенными погрешностями пренебрегают.

Тогда $\Delta = \epsilon$.

Если $\frac{Q_{Y_i}}{S_{Y_i}} > 8$, то пренебрегают случайными погрешностями. Тогда $\Delta =$

Q .

Если $8 > \frac{Q_{Y_i}}{S_{Y_i}} > 0,8$, то границу суммарной погрешности результата

анализа находят путем построения композиций распределения случайных и неисключенных систематических погрешностей, рассматриваемых как случайные величины, по формуле:

$$\Delta = K \cdot S_{\Sigma};$$

где:

K – коэффициент, зависящий от состояния случайной и неисключенной систематической погрешностей;

S_{Σ} – оценка суммарного среднего квадратического отклонения результата анализа, вычисляемая по формуле:

$$S_{\Sigma} = \sqrt{\frac{\sum_{r=1}^{m_c} Q_r^2}{3} + S_{Y_i}^2}$$

Коэффициент K вычисляют по формуле:

$$K = \frac{\varepsilon + Q}{S_{Y_i} + \sqrt{\frac{\sum_{r=1}^{m_c} Q_r^2}{3}}},$$

где:

ε – доверительные границы случайной погрешности;

Q – доверительные границы неисклѹченной систематической погрешности результата анализа.

8.2. В результате выполнения требований получают:

для узкого диапазона измерений – по одному значению Δ и d ;

для широкого диапазона измерений – ряд значений Δ и d , которые необходимо проанализировать с целью выбора формы представления показателей точности измерений в МВИ;

при отсутствии функциональной зависимости между показателями точности и измеряемой величиной – по п 8.3.

8.3 Устанавливаются следующие основные формы представления (изложения) показателей точности измерений:

– при числе параллельных определений, равном двум за результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает значения допускаемого расхождения; равного $d = K \cdot S$.

Пределы допускаемого значения суммарной погрешности результата анализа равны $\pm \Delta$ при доверительной вероятности 0,95.

Пример для расчёта погрешности аппроксимации

№ п/п	X_i	Y_{ij}	\bar{Y}_i	x_i^2	$x_i \bar{Y}_i$	$(Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2$	S_i^2	Y_i	$(\bar{Y}_i - Y_i)^2$	Y'_i	$(\bar{Y}_i - Y')^2$
1	0,005	0,055 0,058 0,043	0,052	$0,25 \cdot 10^{-4}$	$26 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-6}$ $36 \cdot 10^{-6}$ $81 \cdot 10^{-6}$	$63 \cdot 10^{-6}$	0,049	$9 \cdot 10^{-6}$	0,60	$64 \cdot 10^{-6}$
2	0,01	0,116 0,092 0,120	0,109	$1 \cdot 10^{-4}$	$109 \cdot 10^{-5}$	$49 \cdot 10^{-6}$ $289 \cdot 10^{-6}$ $121 \cdot 10^{-6}$	$229,5 \cdot 10^{-6}$	0,110	$1 \cdot 10^{-6}$	0,119	$100 \cdot 10^{-6}$
3	0,03	0,362 0,350 0,336	0,349	$9 \cdot 10^{-4}$	$1047 \cdot 10^{-5}$	$169 \cdot 10^{-6}$ $1 \cdot 10^{-6}$ $169 \cdot 10^{-6}$	$169 \cdot 10^{-6}$	0,354	$25 \cdot 10^{-6}$	0,357	$64 \cdot 10^{-6}$
4	0,05	0,600 0,600 0,600	0,600	$25 \cdot 10^{-4}$	$3000 \cdot 10^{-5}$	0 0 0	0	0,598	$4 \cdot 10^{-6}$	0,598	$25 \cdot 10^{-6}$
Σ	0,095		1,110	$32,25 \cdot 10^{-4}$	$4182 \cdot 10^{-5}$	=	$462 \cdot 10^{-6}$	-	$39 \cdot 10^{-6}$	-	$253 \cdot 10^{-6}$

ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

n – число определений в каждой пробе;

n_i – число определений в i -ой пробе, оставшихся после исключения аномальных результатов наблюдений (определений);

W – число проб в одной партии;

V – число партий;

m – общее число проб, $m = W \cdot V$;

N – суммарное количество наблюдений;

n_a – число определений, из которых рассчитывается результат анализа;

x_{ij} – результат отдельного наблюдения (определения);

\bar{x} – среднее арифметическое результатов наблюдений (определений) в каждой пробе;

\bar{x} – среднее арифметическое всех определений (наблюдений);

S_i – оценка среднего квадратического отклонения результата определения (наблюдения) для i -й пробы;

S – средневзвешенная оценка среднего квадратического отклонения, найденная по всем пробам;

S_c – средневзвешенная оценка среднего квадратического отклонения при данном значении измеряемой величины (например, концентрации в т.п.);

S_x – среднее квадратическое отклонение результата измерения при данном числе наблюдений (параллельных определений);

d – допускаемое расхождение между параллельными определениями (наблюдениями);

P – доверительная вероятность;

ε – доверительная граница случайной составляющей погрешности результата измерения;

Q – доверительная граница неисключенной систематической погрешности результата измерений;

Δ – доверительная граница суммарной погрешности результата измерения;
 f – число степеней свободы для m проб;
 L – число методик;
 f_i – число степеней свобода для i -ой пробы, где $f_i = n_i - 1$;
 t – параметр распределения Стьюдента при соответствующем уровне значимости;
 k – значение стьюдентизированного размаха для доверительной вероятности $P=0,95$;
 α – уровень значимости;
 j – индекс числа параллельных определений в каждой пробе (от 1 до n_i);
 i – индекс пробы (от 1 до W);
 I – индекс партии (от 1 до V);
 p – индекс методики (от 1 до L);
 b – число значений измеряемой величины в диапазоне измерений;
 m_c – количество источников, вызывающих систематические погрешности;
 r – индекс источника неисключённой систематической погрешности;
 q – индекс числового значения неизмеряемой величины (от 1 до B);
 m' –общее число проб после проверки дисперсий на однородность;
 W' – общее число проб в одной партии после проверки дисперсий на однородность;
 N' – суммарное количество наблюдений (определений) после исключения аномальных результатов наблюдений (определений) и проверки дисперсий на однородность.

Лабораторная работа № 4

Алгоритмы оценивания характеристик погрешности МВИ

1. ВВЕДЕНИЕ

Цель работы: Оценка значений характеристик погрешности методики расчетным способом по установленным значениям характеристик ее случайной и систематической составляющих во всем диапазоне содержаний определяемого компонента предусмотренном методикой, при допускаемых уровнях влияющих факторов пробы и методики.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2. Оценивание характеристик случайной составляющей погрешности методики может быть проведено на рабочих пробах контролируемого материала либо с применением СО или АС.

2.1. Основные допущения в рамках принятой модели:

Погрешность результата анализа представляет собой суперпозицию случайной и систематической составляющих

Случайная составляющая погрешности результатов анализа подчиняется нормальному закону распределения.

Неисключенная систематическая составляющая погрешности результатов анализа подчиняется нормальному закону распределения.

Погрешность аттестации ОА подчиняется равномерному закону распределения.

Влияющие факторы пробы не оказывают значимого влияния на погрешность методики.

2.2. Требования к образцам для аттестации, применяемым для оценивания характеристик погрешности методики

Образцы для аттестации выбирают таким образом, чтобы содержание определяемого компонента в ОА позволило охватить диапазон определяемых содержаний, предусмотренных методикой.

Общий состав ОА должен соответствовать области применения методики.

ОА должны быть стабильны во время проведения эксперимента .

В общем случае число ОА должно быть не менее трех.

Примечание. Если в процессе разработки методики установлено отсутствие значимой зависимости погрешности результатов анализа от определяемого содержания (например, небольшой диапазон определяемых содержаний) или получена информация о линейной зависимости от определяемого содержания, то допустимо использование одного или двух ОА соответственно.

2.3. Порядок проведения эксперимента и Форма представления результатов (при получении экспериментальных данных в одной лаборатории).

В строгом соответствии с требованиями документа на методику получают \bar{b} результатов анализа ($\bar{b} > 20$) аттестованной характеристики в пробах ОА используемых при проведении эксперимента.

Допустимо для оценивания случайной составляющей погрешности методики использовать рабочие пробы контролируемого материала (вещества).

При анализе каждого ОА должны быть соблюдены условия внутрилабораторной воспроизводимости: разные операторы; равное время; разные партии реактивов одного типа; разные наборы мерной посуды и т.д. При этом число параллельных определений N для получения результата анализа должно соответствовать установленному в методике для анализируемых проб.

Экспериментальные данные заносят в таблицу по форме таблицы 1.

3. РАСЧЁТ ПОГРЕШНОСТИ МВИ

3.1 Оценивание характеристики случайной составляющей погрешности.

3.1.1. Находят результат анализа X_{ml} и выборочную дисперсию результатов параллельных определений S_{ml}^2 аттестованной характеристики в m-ном ОА:

$$X_{ml} = \frac{\sum_{n=1}^N X_{m1n}}{N}; \quad S_{ml}^2 = \frac{\sum_{n=1}^N (X_{m1n} - X_{ml})^2}{N-1}$$

\longrightarrow \longrightarrow \longrightarrow
 $m = 1, M;$ $l = 1, L;$ $n = 1, N$

Таблица 1

Результаты параллельных определений содержания аттестованного компонента в ОА (при внутрилабораторном эксперименте)

Номер ОА (m = 1, M)	Содержание определяемого компонента в ОА (аттест. значение ОА), C_m	Погрешность аттестованного значения, $Oa_{m\Delta_{0m}}$	Номер результата анализа (l = 1, L)	Номер результата определения (n = 1, N)		
				1	n	N
1	C_1	ΔO_1	1	X_{111}	X_{11n}	X_{11N}
			-	-	-	-
			-	-	-	-
			-	-	-	-
			L	X_{11L}	X_{1Ln}	X_{1LN}
			-	-	-	-
			-	-	-	-
			-	-	-	-
m	C_m	ΔO_m	1	X_{m11}	X_{m1n}	X_{m1N}
			-	-	-	-
			-	-	-	-
			-	-	-	-

			1	X_{m1e}	X_{m1n}	X_{m1N}
			-	-	-	-
			-	-	-	-
			L	X_{mL1}	X_{mLn}	X_{mLN}
M	C_M	ΔO_M	1	X_{M11}	X_{M1N}	X_{M1N}
			-	-	-	-
			-	-	-	-
			-	-	-	-
			L	X_{ML1}	X_{MLn}	X_{MLN}

3.1.2. На основы полученных значений выборочных дисперсий $S_{ml}^2 \dots S_{mL}^2$ в m-ном ОА проверяют гипотезу о равенстве генеральных дисперсий, используя критерий Фишера.

Для этого рассчитывают величину:

$$F_m = \frac{(S_{ml}^2)_{\max}}{(S_{ml}^2)_{\min}}$$

Которую сравнивают с $F_{\text{табл}}$ для числа степеней свободы F_1 , соответствующего максимальной дисперсии, и F_2 соответствующего минимальной дисперсии и принятой доверительной вероятности $P=0,95$ (табл. 1 Приложения 5).

Если $F_m > F_{\text{табл.}}$, то соответствующее $(S_{ml}^2)_{\max}$ или $(S_{ml}^2)_{\min}$ значение которого приводит к превышению F_m над $F_{\text{табл.}}$ из дальнейших расчетов исключают. Процедуру исключения членов из рассматриваемого ряда величин S_{ml}^2 проводят до тех пор пока $F_m < F_{\text{табл.}}$.

3.1.3. Не исключенные из расчетов S_{ml}^2 считают однородными и по ним оценивают СКО, характеризующее сходимость результатов параллельных определений, полученных для определяемого содержания, соответствующего содержанию определяемого компонента в m -ном ОА ($m=1, M$). Эти СКО рассчитывают по формуле:

$$S_{C_x,m} = \frac{\sum_{l=1}^L S_{ml}^2}{L};$$

где в числе слагаемых нет отброшенных значений. При расчете число степеней свободы $f = L (N-1)$.

Таблица 2

N	2	3	4
Y(n)	1,128	1,693	2,059

3.1.4. Показатель сходимости $\sigma_{C_x,m}$ для определяемого содержания, соответствующего содержанию определяемого компонента в m-ном ОА, рассчитывают, умножая $S_{C_x,m}$ на коэффициент $\gamma(f)$, учитывающего смещенность оценки $S_{C_x,m}$:

$$\sigma_{C_x,m} = S_{C_x,m} \cdot \gamma(f), \text{ где } f = L (N-1)$$

$$\mathcal{G}_{C_m} = X_m - C_m; m = 1, M$$

3.1.5. Для оценивания характеристики случайной составляющей погрешности для содержания, соответствующего содержанию определяемого компонента в m -ном ОА, находят среднее значение результатов анализа и СКО результатов анализа:

$$X_m = \frac{\sum_{l=1}^L X_{ml}}{L}; \quad S_m = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (X_{ml} - X_m)^2}{L-1}}; \quad m = 1, M$$

3.1.6. Характеристику случайной составляющей погрешности для содержания, соответствующего содержанию определяемого компонента в m-ном ОА, рассчитывают по формуле:

$$\sigma(\Delta)_m = \gamma(f) \cdot S_m$$

Значения $\gamma(f)$ приведены в таблице 2.

3.2. Оценивание характеристики систематической составляющей погрешности.

3.2.1. Вычисляют величину математического ожидания систематической составляющей погрешности как разность между средним значением результатов анализа X_m и аттестованным значением в m -ном ОА – C_m .

$$\mathcal{G}_{0_m} = X_m - C_m; m = 1, M$$

3.2.2 Вычисляют величину t_m :

$$t_m = \frac{|\mathcal{G}_m|}{\sqrt{\frac{S_m^2}{L} + \frac{\Delta_{0m}^2}{3}}};$$

где Δ_{0m} – погрешность аттестованного значения m -ого ОА.

Полученное значение t_m сравнивают с $t_{\text{табл.}}$ при числе степеней свободы $f = L - 1$. Значения $t_{\text{табл.}}$ приведены в таблице приложения 2.

3.2.3. Если $t_m \leq t_{\text{табл.}}$, то математическое ожидание систематической составляющей погрешности незначимо на фоне случайного разброса и в этом случае его принимают равным нулю ($\mathcal{G}_{0_m} = 0$).

3.2.4. Если $t_m > t_{\text{табл.}}$, то математическое ожидание систематической составляющей погрешности значимо на фоне случайного разброса и его значение, соответствующее содержанию \mathcal{G}_C , вычитают из любого результата анализа, полученного согласно методике.

3.2.5. Верхнюю – $\Delta_{\text{СВм}}$ нижнюю – $\Delta_{\text{СИм}}$ границы интервала, в котором не исключенная систематическая составляющая погрешности методики (для содержания, соответствующих содержанию определяемого компонента в m -ном ОА находится с принятой доверительной вероятностью $P = 0,95$, определяется по формуле:

3.2.6. Оценивание характеристики погрешности методики (для содержаний, соответствующих содержанию определяемого компонента в ОА.

Верхнюю – $\Delta_{Вм}$ нижнюю – $\Delta_{Нм}$ границы интервала, в котором погрешность методики (для содержаний, соответствующих содержанию определяемого компонента в m - ном ОА) находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$ определяют по формуле:

$$\Delta_{B(H),m} = \pm \Delta_m = \pm 1,96 \sqrt{\sigma_m^2(\Delta) + S_{c,m}^2} = \pm 1,96 \sigma(\Delta)$$

3.3. Установление нормативов оперативного контроля.

3.3.1. Нормативы контроля рассчитывают на основе характеристики погрешности (и ее составляющих) для диапазонов действия методики, в пределах которого принято постоянство характеристик погрешности методики.

3.3.2. Контроль сходимости методики проводят по размаху результатов параллельных определений содержания компонента в рабочей пробе.

Норматив контроля сходимости d рассчитывают по формуле ($P = 0,95$):

$$d = Q(P, n) \cdot \sigma_{cx},$$

где $Q(P, n) = 2,77$ при $n=2$;

$Q(P, n) = 3,31$ при $n=3$;

$Q(P, n) = 3,63$ при $n=4$;

$Q(P, n) = 3,86$ при $n=5$.

Решение об удовлетворительной сходимости принимают при выполнении условия:

$$|X_1 - X_2| \leq d,$$

где X_1, X_2 – максимальное и минимальное значение результатов параллельных определений.

3.3.3. Контроль воспроизводимости методики проводят по размаху 2-х результатов определения содержания компонентов в рабочей пробе, полученных в условиях воспроизводимости.

Норматив контроля воспроизводимости D рассчитывают по формуле ($P = 0,95$):

$$D = 2,77\sigma(\Delta)$$

Решение об удовлетворительной воспроизводимости D принимают при выполнении условия:

$$|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \leq D,$$

где \bar{X}_1 и \bar{X}_2 – результаты анализа пробы.

3.3.4. Контроль погрешности методики проводят по размаху между результатом определения содержания компонента в ОА и его аттестованным значением. Норматив контроля погрешности K рассчитывают по формуле ($P=0,90$):

$$K = 0,84\Delta$$

Решение об удовлетворительной точности принимают при выполнении условия:

$$|\bar{X} - C| \leq K,$$

где \bar{X} – результат определения содержания компонента в СО; C – аттестованное значение СО.

ИСПОЛЬЗУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 8.010-72. ГСИ. Общие требования к стандартизации и аттестации методик выполнения измерений.
2. ГОСТ 8.011-72. ГСИ. Показатели точности измерений и формы представления результатов измерений.
3. ГОСТ 8.207-76. ГСИ. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения.

4. ГОСТ 12.1.016-79. ОСБТ. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентрации вредных веществ.
5. ГОСТ 1.5-85. ГСС. Построение, содержание и изложение стандартов.
6. ГОСТ 16263-70. ГСИ. Метрология. Термины и определения.
7. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. - Л.: ЛГУ, 1977МУ 6-113-30-19-83. Нормируемые показатели точности измерений в МВЙ регламентированных в документации на химическую продукцию / МХП.Черкассы, 1985.

Лабораторная работа № 5

Методика определения вредных веществ экспресс-методами

1. **Цель работы:** определение содержания вредных веществ CO, CO₂, SO₂, H₂S, NO₂ экспресс-методами.

2. **Задачи работы.**

Ознакомиться с методами проведения отбора вредных веществ
Определить класс условий труда
Изучить средства защиты работающих.

3. Теоретические сведения

Экспресс-методы- это методы количественного определения вредного вещества. В данном случае мы рассматриваем CO, CO₂, SO₂, H₂S, NO₂ и O₂.

Перед работой с вредными веществами необходимо знать и использовать правила, пользоваться средствами индивидуальной и коллективной защиты. При работе с вредными веществами используют очки, респираторы, противогазы, спецодежду, спецобувь. На кожу наносят специальные защитные мази и кремы. После работы и снятия защитных мазей и паст рекомендуются питательные кремы.

Если же произошел несчастный случай и вредные вещества попали на какую либо часть тела, необходимо принять меры.

Для быстрого смывания капель и брызг, попавших в глаза, применяют специальный гидрант в виде фонтанчика питьевой воды. К этой же категории средств относят нейтрализующие и дезинфицирующие вещества (растворы соды, борной кислоты, танина в спирту и др.), которые вместе с перевязочным материалом должны находиться в специально скомплектованной аптечке вблизи рабочего места.

4. Порядок выполнения работы

Газоопределители химические предназначены для экспресс-определения содержания вредных веществ в помещении. Газоопределители обозначают ГХ-М.

В выработке, где необходимо провести измерение, вынуть аспиратор из чехла и продуть клапан 1-2 раза. Вынуть из футляра нужную трубку, отломить оба ее конца с помощью отверстия в подвеске индикатора так, чтобы не нарушить положения фильтра прокладки и слоя индикатора. Пропустить трубку через газовую смесь в объеме, указанном в таблице, сделав соответствующее количество ходов аспиратора.

4.1 Определение оксида углерода газоопределителями ГХ-МСО-0.25 и ГХ-МСО-5

Метод определения СО газоопределителями основан на окислении СО йодатом калия в кислой среде с образованием продуктов реакции от зеленого до темно-коричневого цвета, в зависимости от содержания СО в исследуемой газовой смеси.

Если после первого хода аспиратора окраска в трубке не появилась и не достигла второго деления шкалы, сделать еще 9 сжатий аспиратора, т.е. пропустить через трубку исследуемую газовую смесь в объеме 1000 см³.

Объемную долю оксида углерода определить, разделив цифру 4,20569 соответствующую делению шкалы, до которого окрасилась индикаторная масса, на 100 или 1000 в зависимости от пропущенного объема смеси.

При отрицательном результате первого измерения, индикаторную трубку СО-0,25 можно использовать для последующих (не более 2) измерений в ту же смену. Если

содержание СО в объемных долях в воздухе превышает 0.25% использовать индикаторную трубку СО-5.

При наличии в исследуемой среде тяжелых углеводородов (пропана и бутана) измерение содержания СО производить с использованием защитной трубки ТП.

Для пересчета содержания оксида углерода из объемных долей в процентах в мг/м³ используется формула и таблица:

$$X = \frac{M * a}{22,4} = \frac{28 * 0,0005}{22,4} * 1000 \text{ м}^3 = 6,25 \text{ мг/м}^3$$

Объемная доля, %	мг/м ³
0,0005	6,25
0,0010	12,5
0,0020	25,0
0,0035	43,7
0,0050	62,5

Аналогично проводятся остальные экспресс-методы:

- для диоксида углерода используются ГХ-М СО₂-2; ГХ-М СО₂-15-50. Метод основан на взаимодействии СО₂ со щелочами СО сменой цветов от синего в белый;
- для кислорода используется ГХ-М О₂-21. Идет окисление кислородом хлорида хрома (II) в соединениях хрома (III). Окраска из голубого в зеленый.
- для оксида азота ГХ-М NO+NO₂-0.005. Последовательное окисление NO до NO₂ идет марганцевокислым калием в кислой среде и окислении йодида калия диоксидом азота с образованием йод крахмального комплекса синего цвета.
- для диоксида серы используется газоанализатор ГХ-М SO₂-0,007. Окисление SO₂ идет в присутствии крахмала с изменением цвета индикатора из серо-синего в белый.
- для сероводорода используют ГХ-М Н₂ S-0,0066 метод основан на образовании сульфида тяжелых металлов с переходом окраски из белого в коричневый.

4.2 Условия хранения и транспортировки газоопределителей химических.

ГХ-М должны перевозиться в закрытых чистых и сухих транспортных средствах. Параметры климата при транспортировке: температура –50 до 50 °С, значение относительной влажности при t=25 °С и φ =80 %. Хранение газоопределителей происходит в соответствии с ГОСТ 15150-69. На стеллажах в упаковке: t=40 до 5 °С, φ = 80 % при t=25 °С.

4.3 Общий характер действия и средства защиты от вредных веществ (СО, СО₂, SO₂, Н₂S, NO₂)

Таблица 1

Вредное вещество	Общий характер действия	ПДК, мг/м ³	Индивидуальные средства защиты
Н ₂ S	Сильный нервный яд, вызывающий смерть от остановки дыхания. Раздражает дыхательные пути и глаза. В результате окисления в тканях возможно образование Н ₂ О ₂ , угнетающих гликолиз. Порог ощущения запаха у человека 0,000012- 0,00003 мг/л. При	10	Применяются противогазы: МКД при с=0,0046 мг/л защитное время 240 мин., противогаз с фильтром 40 мин., изолированные шланговые противогазы, для глаз-герметичные очки, глазные салфетки.

	вдыхании одного мг/л отравление может развиваться почти мгновенно: судороги, потери сознания, смерть.		Спецодежда.
SO ₂	Раздражение дыхательных путей, вызывающее спазм бронхов и увеличение сопротивления дыхательных путей, нарушается белковый и углеводный обмен, останавливаются процессы окисления в организме.	10	Применяются такие же противогазы, как и в 1 случае, производится защита глаз и кожи специальными средствами защиты.
NO ₂	Токсичность NO ₂ зависит от его концентрации. Диоксид азота обладает раздражающим и прижигающим действием на дыхательные пути, особенно глубокие, что приводит к токсическому отеку легких. Не исключена возможность общего действия.	5	Применяются противогазы, очки с полумаской, перчатки резиновые кислотностойкие, спецодежда, покрытая слоем перхлорвиниловой смолой, сапоги, брюки поверх сапог.
CO	CO способен вызвать непосредственное токсическое действие на клетки, нарушая тканевое дыхание, влияет на углеводородный обмен, повышая уровень сахара в крови.	20; если время действ. 1 ч.- 50, 30 мин.-100, 15 мин.-200.	Противогазы, специальные очки, спецодежда и обувь.
CO ₂	Наркотик, раздражает кожу и слизистые оболочки. В относительно малых концентрациях возбуждает дыхательный центр, в больших- угнетает. Обычно высокое содержание CO ₂ связано с пониженным содержанием O ₂ , что является причиной смерти. CO ₂ сказывается центральное сосудосуживающее и местное сосудорасширяющее действие.	ПДК CO ₂ не установлена.	Противогазы, очки, спецодежда и обувь.

5. Определение санитарно-гигиенических критериев и класса условий труда.

В качестве критериев оценки условий труда принимается сравнительная оценка энергетического или концентрационного уровня каждого из факторов с его гигиенической нормой (ПДК, ПДУ).

Гигиенические критерии разделяются на относительные и абсолютные.

В данном случае для химических факторов они определяются как:

$$ГК_{отн} = \frac{C_{действ}}{ПДК}$$

C_{действ}- замеренная концентрация вредного вещества в воздухе рабочей зоны.

Таблица 2

Вредное вещество	ПДК, мг/м ³	Класс опасности
CO	20	4
NO ₂	5	2
H ₂ S	10	2

При работе с этими веществами класс условий труда 33. Эти условия труда приводят к развитию профессиональных патологий в легкой форме (в период трудовой деятельности), а также к росту хронических общесоматических заболеваний и повышенным уровням временной утраты трудоспособности. Гигиенические критерии оценки и классификаций условий труда основаны на принципе дифференциации условий труда по степени отклонения параметров производственной среды и трудового процесса от действующих гигиенических нормативов, в соответствии с выявленным влиянием этих отклонений на функциональное состояние и здоровье работающих.

6. Контрольные вопросы.

1. Зачем нужен экспресс-метод определения веществ?
2. Назовите средства защиты при работе с CO₂, SO₂, NO₂.
3. Что такое классы условий труда? К какому классу относятся вышеперечисленные вещества?
4. Опишите сущность экспресс-метода.