ООО “НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ И ПРОЕКТНАЯ ФИРМА
“Э К О С И С Т Е М А”

УТВЕРЖДАЮ:

Директор: _____ Н. Лавриненко

М Е Т О Д И К А

выполнения измерений массовых концентраций фтористого водорода и суммы твердых фторидов в промышленных выбросах в атмосферу и в воздухе рабочей зоны потенциометрическим методом М - 13

ФР.1.31.2011.11262

Исполнитель - главный специалист
ООО НППФ “Экосистема”
Н.А.Анисёнкова

Санкт-Петербург
2000 г.

gost.e-ecolog.ru

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ.

Методика предназначена для измерения массовых концентраций фтористого водорода и суммы твердых фторидов в промышленных выбросах в атмосферу потенциометрическим методом в диапазоне: от 0,125 до 500 мг/м^3 на предприятиях, имеющих производства: литейное, сварочное, гальваническое, химическое производство и переработка пластмасс и другие. Определению мешают железо, алюминий, кальций, образующие с фтором комплекс. Мешающее влияние этих соединений устраняется прибавлением цитратного буфера.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ.

Расширенная неопределённость измерений (при коэффициенте охвата, равном 2): массовой концентрации неорганических соединений фтора соответствует 25 %.

Примечание:

Указанная неопределённость измерений соответствует границам относительной суммарной погрешности измерений ± 25 % (при доверительной вероятности P= 0,95).

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, РЕАКТИВЫ, МАТЕРИАЛЫ.

3.1. Средства измерения:

Высокоомный pH-метр или иономер	ГОСТ 16454-79
Электрод фторидный ЭF-IV	ТУ-48-1301-61-78
или другой с крутизной характеристики 56±3мv	
Электрод хлоридсеребряный ЭВА-IМ3	ГОСТ 16286-70
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104-88Е
Меры массы	ГОСТ 7328-82Е
Барометр анероид М-67	ГОСТ 23696-79Е
Термометр лабораторный,	
Шкальный ТЛ-2, цена деления 1^{0}С предел 0-100^{0}С	ГОСТ 215-73Е
Электроаспиратор (модель822)	ГОСТ 13478-75
Колбы мерные (2-25-2,2-50-2,2-100-2)	ГОСТ 1770-74Е
Пипетки (5,0; 10,0 см^3)	ГОСТ 20292-74Е
Цилиндры (25см^3)	ГОСТ 1770-74
Пробирки (25см^3)	ГОСТ 1770-74
Колбы КнКш-100 ТС	ГОСТ 10394-72

3.2. Вспомогательные устройства:

Мешалка магнитная ММ-2	
Трубка пробоотборная	ГОСТ Р50820-95
Фильтры АФА-ВП	ТУ 95-743-80
Фильтродержатели	ТУ 95-7205-77
Сорбционные трубки с фторопластовой крошкой	(прилож. 2. рис. 2)
Плитки электрические	ГОСТ 14919
Баня песчаная	ТУ 46-775-77
Трубка пробоотборная фторопластовая	

3.3. Реактивы:

Фторид - ион	ГСО 7188-95-7189-95
Натрий лимоннокислый трехзамещенный (цитрат натрия) ч д а	ГОСТ 22280-76
Спирт этиловый х. ч	ГОСТ 18300-72
Кислота соляная х ч	ГОСТ 3118-77
Метиловый красный ч д а	ТУ-6-09-4070-75
Натрия гидроокись ч д а	ГОСТ 4328-77
Натрия фторид ч д а	ГОСТ 4463-76
Кальция фторид ч д а	ГОСТ 7167-77
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709

Примечание: *допускается применение других средств измерения и вспомогательного оборудования с техническими и метрологическими характеристиками не ниже указанного.*

4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ.

Метод основан на измерении потенциала фторидного электрода на фоне цитратного буферного раствора с pH 5.2.-5.6.

5. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

5.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.4.021.

5.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 2.1.019.

5.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

5.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5.5. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.00588.

5.6. Работы при анализе проб газа должны выполняться с соблюдением требований техники безопасности, регламентируемых "Основными правилами безопасной работы в химической лаборатории".

5.7. Работы, связанные с отбором проб на высоте, допускается проводить только при наличии прочных и устойчивых площадок, огражденных перилами. Обязательным является ознакомление со следующими инструкциями:

- "Общие правила по технике безопасности при работе в химической лаборатории";
- "Правила пожарной безопасности на предприятиях газовой или химической промышленности";
- "Правила пользования спецодеждой и предохранительными приспособлениями";
- "Оказание помощи при несчастных случаях".

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К работе допускаются лица, не моложе 18 лет, прошедшие инструктаж по технике безопасности , имеющие квалификацию инженера-химика или техника-химика, имеющие опыт работы и владеющие техникой анализа, прошедшие инструктаж по правилам работы с токсичными газами.

7. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ.

7.1. При отборе проб (ПНДФ 12.1.1-99, ПНДФ 12.1.2-99)

	у ротаметра	в газоходе
Температура	от 0^0С до 60^0С	от 2^0С до 200^0С
Давление	от 82,5 кПА до 106,7 кПА	от 82,5 кПА до 106,7 кПА
Относительная влажность	от 30-80%	от 30 до 80%

7.2. При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия (по СанПиН 2.2.4.548-96)

температура	20^0С ± 5^0С
давление	101,3 кПА ± 3 кПА
относительная влажность	до 80%

8. ПОДГОТОВКА И ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ.

8.1. Приготовление растворов.

8.1.1. Приготовление исходных градуировочных растворов.

8.1.1.1. Исходный градуировочный раствор фторид иона для определения фтористого водорода готовится из фторида натрия , высушенного предварительно до постоянной массы при температуре 105^0С. Для приготовления исходного градуировочного раствора концентрацией 2 мг/см^3 на аналитических весах взвешивают 0,1105 г. NaF, высыпают в колбу объёмом 25 см^3 и доводят до метки цитратным буфером. Раствор устойчив в течении 1-го месяца. В качестве исходного градуировочного раствора может служить ГСО.

8.1.1.2. Для определения твердых фторидов исходный градуировочный раствор готовят из фторида кальция. Для приготовления исходного раствора на аналитических весах взвешивают 0,1026 г. CaF_2 и высыпают в коническую колбу, добавляют 0,5 г. хлористого аммония и приливают 20 см^3 2,5 М раствора соляной кислоты. Колбу накрывают часовым стеклом и нагревают при t^0 90-95^0 в течении 30 мин. После охлаждения раствора его переливают в мерную колбу объёмом 25 см^3 . Колбу обмывают 2,5 М соляной кислотой 2 раза по 2,5 см^3 и смывы сливают в мерную колбу и до метки доливают 2,5 М соляной кислоты.

Раствор устойчив в течении года. Хранить в полиэтиленовой посуде.

8.1.2. Приготовление рабочих градуировочных растворов концентрацией 200 мкг/см^3, 20 мкг/см^3, 2 мкг/см^3, 0,2 мкг/см^3.

8.1.2.1. Фтористый водород.

Для приготовления рабочего градуировочного раствора концентрацией 200 мкг/см^3 в колбу объёмом 25 см^3 приливают 2,5 см^3 исходного градуировочного раствора (п. 8.1.1.11) концентрацией 2 мг/см^3 и до метки доливают цитратный буфер.

Каждый последующий раствор готовят разбавлением в 10 раз предыдущего раствора цитратным буфером. Растворы устойчивы в течении 1-го месяца.

8.1.2.2. Твердые фториды.

Для приготовления рабочего градуировочного раствора концентрацией 200 мкг/см^3 берут 2,5 см^3 исходного градуировочного раствора (п. 8.1.1.2.) в стакан объёмом 50 см^3, добавляют 1 каплю метилового красного и оттитровывают 0,5 М раствором гидроксида натрия (≈12,5 см^3) до перехода малинового цвета раствора в устойчивый лимонно-желтый

цвет. Затем раствор переливают в мерную колбу объёмом 25 $см^3$ и до метки добавляют цитратный буфер (желтое окрашивание должно перейти в слабо-розовое).

Для приготовления следующих градуировочных растворов концентрацией 20 $мкг/см^3$, 2 $мкг/см^3$, 0,2 $мкг/см^3$ берут 2,5 $см^3$ предыдущего раствора колбу 25 $см^3$ и до метки приливают цитратный буфер.

8.1.3. Цитратный буфер

35,76 г цитрата натрия в мерной колбе объёмом 1 $дм^3$ растворяют в 500 $см^3$ дистиллированной воды. После растворения соли в колбу приливают 6,2 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и 100 $см^3$ этилового спирта. Раствор доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают (PH=5,2 - 5,6).

Раствор устойчив в течении 1-го месяца.

8.1.4. Соляная кислота, 2,5 М раствор.

206 $см^3$ концентрированной соляной кислоты (плотность 1,19 $г/см^3$) вливают в колбу объёмом 1 $дм^3$ и доводят до метки дистиллированной водой.

8.1.5. Гидроксид натрия, 0,5 М раствор.

20 г. NaOH растворяют в керамическом стакане при постоянном помешивании стеклянной палочкой в 200-300 $см^3$ дистиллированной воды. После растворения раствор переливают в колбу объёмом 1 $дм^3$ и доводят до метки дистиллированной водой.

8.1.6. Метиловый красный, 0,1% спиртовый раствор.

0,1 г. метилового красного растворяют в 100 $см^3$ этилового спирта.

8.2. Построение градуировочной характеристики (ГХ)

Для построения градуировочной характеристики (ГХ) используют 4 рабочих градуировочных раствора. Каждый раствор приготовливают и анализируют 4 раза.

Причем, ГХ фтористого водорода и твердых фторидов строят отдельно.

Табл. 1

№ п. раствора	Концентрация рабочего градуировочного раствора, $мкг/см^3$	Количество рабочего градуировочного раствора для градуировки, $см^3$	Концентрация фтор-иона в 25 $см^3$ рабочего градуировочного раствора, m, мкг/проба	Логарифм m,
1	0,2	25	5	0,7
2	2,0	25	50	1,7
3	20,0	25	500	2,7
4	200,0	25	5000	3,7

8.2.1. Подготовка фторидного электрода.

Новый фторидный электрод выдерживают в течении 24 часов в растворе фтористого натрия концентрацией 20 $мкг/см^3$. Перед началом работы электрод следует отмыть дистиллированной водой до постоянного значения потенциала согласно паспортным данным. Между измерениями электрод хранить в растворе NaF концентрацией 10 $мкг/см^3$.

При длительном хранении электрод следует отмыть и хранить в сухом состоянии.

Перед проведением градуировки проверяют крутизну характеристики электрода, для чего измеряют его потенциал (Е). Между 1 и 2; 2 и 3; 3 и 4 (табл.1) растворами (соответственно E_1-E_2; E_2-E_3; E_3-E_4). Если значение разности потенциалов между данными растворами находится в пределах 56 ± 3 мВ - электрод пригоден к работе.

Для построения ГХ в стеклянные стаканы приливают по 25 $см^3$ рабочих градуировочных растворов. Затем измеряют потенциал фторидного электрода в градуировочных растворах относительно хлоридсеребряного электрода сравнения при

постоянном перемешивании раствора магнитной мешалкой в течении 3-5 мин. (до установления постоянного значения показаний прибора) (мВ).

Измерения проводят в порядке возрастания концентрации фтор-иона (табл. 1). Выливают в стакан раствор №1 и замеряют потенциал, затем обмывают электроды дистиллированной водой и замеряют потенциал раствора №2 и так далее.

По полученным данным строят градуировочную характеристику. На оси ординат откладывают значения потенциалов (МВ), а по оси абсцисс - в логарифмическом масштабе соответствующую концентрацию фтор-иона в пробе lg m (Табл. 1)

На основании градуировочной характеристики решается уравнение:

$$E = a + в \lg m \quad \text{, где} \qquad (1)$$

"а" и "в" -коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов по формулам:

$$a = \frac{\Sigma\left[(\lg m_i)^2\right] \cdot \Sigma\left[\overline{E_i}\right] - \Sigma\left[\lg m_i\right] \cdot \Sigma\left[\lg m_i \cdot \overline{E_i}\right]}{n \cdot \Sigma\left[(\lg m_i)^2\right] - \left[\Sigma \lg m_i\right]^2} \qquad (2)$$

$$в = \frac{n \cdot \Sigma\left[\lg m_i \cdot \overline{E_i}\right] - \Sigma\left[\lg m_i\right] \cdot \Sigma\left[\overline{E_i}\right]}{n \cdot \Sigma\left[(\lg m_i)^2\right] - \left[\Sigma \lg m_i\right]^2} \qquad (3)$$

где:

E - значение потенциала фторидного электрода, мВ;

n - количество градуировочных растворов;

m_i - масса фтор-иона в 25 см^3 *i* -го градуировочного раствора, мкг.

$\overline{E_i}$ - значение потенциала электрода в *i-м* градуировочном растворе (среднее арифметическое 4-х определений), мВ;

Результаты измерений потенциала электрода в каждом растворе признают приемлемым при выполнении условия

$$\frac{E_{i\,max} - E_{i\,min}}{E_{icp}} \cdot 100 \le Краз \qquad (4)$$

где: Краз - норматив контроля, соответствующий вероятности 0,95, %;

E_{imax}, E_{imin}, E_{icp} – максимальное, минимальное и среднее значения потенциала электрода в *i-м* градуировочном растворе, мВ;

Краз=4%;

Результат контроля признается положительным при выполнении условия:

$$\frac{\overline{E_i} - E_{рас}}{E_{рас}} \cdot 100 \le Кгр \qquad (5)$$

где: Кгр - норматив контроля при вероятности 0,95, %;

$E_{рас}$ - значение потенциала *i-го* градуировочного раствора, вычисленное по формуле (1) для соответствующего значения m_i;

$\overline{E_i}$ - среднее арифметическое значение потенциалов в одной серии градуировочного раствора;

Кгр=4%;

8.3. Отбор проб

На вертикальном прямолинейном участке газохода делают 2 взаимно перпендикулярных отверстия (∅≈3 см) и к ним приваривают штуцеры длиной 1-2 см, закрывающиеся пробкой. Для отбора параллельных проб собирают 2 установки (прилож. 1;2).

8.3.1. Отбор проб на содержание фтористого водорода проводят на сорбционные трубки.

Подготовка сорбционных трубок:

Сорбционные трубки (рис. 2 прил. 2) представляют собой стеклянную трубку, внутренний диаметр 10 мм, внешний - 12 мм. Длина 170 мм. С одного конца в трубке делается стеклянная перегородка с 8-10 отверстиями (∅≈1 мм), трубка заполняется на высоту 70-80 мм фторопластовой крошкой (размеры частиц 2-3 мм). В верхнюю часть сорбционной трубки для предотвращения выпадения крошки вставляется резиновая пробка-кольцо ∅≈10 мм с отверстием (∅≈ 3 мм) (прилож. 2 рис. 2)

Новые трубки помещают в высокий термостойкий стеклянный стакан, заливают дистиллированной водой и кипятят 20 мин., меняя воду 2-3 раза.

Затем трубки сушат при температуре 100-120^{0}С в сушильном шкафу. Крошка должна быть просушена до сыпучего состояния. Для проверки качества мытья сорбционных трубок определяют pH оставшейся воды (pH должен находиться в интервале 6-7).

Чистые трубки, предназначенные для отбора проб, обрабатывают адсорбционным раствором (в данном случае -цитратным буфером), приливая в сорбционную трубку 0,5см^3 цитратного буфера и при помощи резиновой груши равномерно распределяют раствор по гранулам.

Затем закрывают трубки заглушками (полиэтиленовая плёнка 5см х 5см, резиновое колечко) и укладывают в полиэтиленовый мешок.

Отбор проб на определение фтористого водорода проводят при помощи фторопластовой пробоотборной трубки.

К концу пробоотборной трубки при помощи резинового шланга присоединяют сорбционную трубку. Сорбционные трубки при отборе держат вертикально, сорбентом вниз, чтобы ток газо-воздушной смеси проходил через фторопластовые гранулы снизу вверх. Аспирируют газо-воздушную смесь со скоростью 2 дм^3/мин в течении 20 мин. (1+1 дм^3/мин на 2 канала воздуходувки) - для уменьшения погрешности при отборе проб. После отбора проб трубки закрывают заглушками и помещают в полиэтиленовый пакет. Срок хранения проб 1 сутки (прил. 2. рис. 1).

С целью предотвращения попадания фторидов, мешающих определению фтористого водорода, перед сорбционной трубкой ставят с фильтродержатель с фильтром АФА-ВП.

8.3.2. Отбор проб на содержание твердых фторидов проводится на методом внутренней фильтрации с оптимальной скоростью 15-20 дм^3/мин., соблюдая условия изокинетичности в течении 20 мин.

Патроны для отбора проб заполняются фторопластовой крошкой (прил. 1 рис. 1,2,3).

8.4. Выполнение измерений.

8.4.1. Определение фтористого водорода.

В лаборатории сорбционные трубки с пробой опускают в пробирки (объёмом 25 см^3) и промывают цитратным буфером до общего объёма 25 см^3. Для этого в сорбционную трубку постепенно приливают сверху цитратный буфер 5 раз по 5 см^3 и таким образом смывают раствор фтористого водорода с гранул сорбционной трубки. Затем раствор переливают в стакан (объёмом 50 см^3) и замеряют потенциал фторидного электрода в пробе.

При больших содержаниях фтористого водорода пробы можно разбавлять. Аликвоту пробы от 1 до 25 см^3 помещают в мерную колбу объёмом 25, 50, 100 см^3 и доводят до метки буферным раствором, а оттуда уже берут аликвоту 25 см^3, далее по методике определения фтористого водорода.

8.4.2. Определение фторидов

В лаборатории из патрона высыпают фторопластовую крошку с отобранной на неё пробой и помещают в коническую колбу объёмом 100 см^3, добавляют 0,5г хлористого аммония и заливают 20 см^3 2,5 М раствора соляной кислоты. Колбы закрывают часовым стеклом и помещают на электроплитку с асбестовым покрытием или на песчаную баню и нагревают при t^0 90-95^0 30мин.

После охлаждения раствор переливают цилиндр. Колбу с крошкой промывают 2 раза по 2,5 см^3 2,5 М раствором соляной кислоты и смывы выливают также в цилиндр и доводят до общего объема 25 см^3 2,5 М раствором соляной кислоты, перемешивают, берут аликвоту 2,5 см^3 и помещают в стакан объемом 50 см^3. Затем прикапывают 1 каплю (0,05 см^3) спиртового раствора метилового красного и титруют 0,5 М раствором гидроксида натрия (≈12,5 см^3) до перехода окраски метилового красного от малинового до устойчивого лимонно-желтого. Затем оттитрованный раствор переносят в цилиндр объёмом 25 см^3 и доливают цитратный буфер до общего объёма 25 см^3.

Раствор из цилиндра снова переносят в стакан и замеряют потенциал электрода в растворе.

При необходимости, пробы можно разбавлять в колбах 50, 100 см^3 цитратным буфером.

9. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ.

9.1. Массовую концентрацию фтористого водорода С (мг/м^3) определяют по формуле:

$$C = \frac{m \cdot 1.05}{\upsilon_0} \cdot K \qquad (6)$$

$$m = \text{anti}\lg\frac{(E - a)}{в} \qquad (7)$$

где: E - потенциал фторидного электрода, мВ;

m - концентрация фтористого водорода в пробе (25 см^3), мкг;

1,05 - коэффициент перевода фтор-иона в фтористоводородную кислоту;

$$K = \frac{V_p}{V_a} \qquad (8)$$

где: K - коэффициент, учитывающий разбавление пробы;

V_p - объём раствора после разбавления, см^3;

V_a - объём аликвоты раствора, см^3;

υ_0 - объём отобранной газо-воздушной смеси, приведенный к нормальным условиям (0^{0}С, 101,3 кПА), дм^3;

9.2. Массовую концентрацию фторидов С, мг/м3 определяют по формуле:

$$C = \frac{m \cdot 10}{\upsilon_0} \cdot K \qquad (9),$$

где

10 - коэффициент пересчета от аликвоты - 2,5 см^3 на объём пробы (25 см^3) после прибавления соляной кислоты;

$$\upsilon_o = \upsilon\frac{273(P - \Delta Pp)}{101{,}3(273 + t_P)} \qquad (10),$$

где: υ_0 - объём газо-воздушной смеси, отобранной на анализ, дм3;

$$\upsilon = T \times W \qquad (11)$$

где: T - время пропускания газа через ротаметр, мин;

W - объёмный расход газа, дм^3/мин.;

ΔPр - разрежение газа перед ротаметром, кПА;

t_p - температура газо-воздушной смеси перед ротаметром, ^{0}C;

P - атмосферное давление при отборе проб воздуха, кПА;

За результат измерения массовой концентрации фтористого водорода или твердых фторидов принимается среднее арифметическое результатов 2-х определений:

$$C = \frac{C_1 + C_2}{2} \qquad (12)$$

где: C_1 иC_2 - результаты анализа, полученные в параллельных пробах, мг/м^3;

Результат определения признают приемлемым при выполнении условия:

$$(C_{max} - C_{min}) / C_{ср} * 100 \leq R \qquad (13),$$

где

C_{max} ,C_{min}, $C_{ср}$ – максимальное, минимальное и среднее значения результатов параллельных определений, мг/м^3.

R – норматив (допустимая разность результатов параллельных определений при вероятности 0,95), %.

R = 30 %.

10. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ.

10.1. Периодический контроль стабильности градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводится не реже одного раза в квартал, а также при смене реактивов и перед каждой серией рабочих проб. Контроль проводят по 2-м концентрациям: начала и середины диапазона ГХ.

Контрольные растворы готовятся согласно табл. 1. Каждый раствор приготавливается и анализируется 2 раза.

Результат контроля признается положительным при выполнении условия:

$$\frac{|m_k - m_i|}{m_i} \cdot 100 \leq Kст \qquad (14)$$

где: Кст - норматив контроля при вероятности 0,95, %;

m_i - масса фтор-иона в 25 см^3 *i-го* контрольного раствора. (согл. табл. 1), мкг;

$m_к$ - масса фтор-иона в 25 см^3, найденная по формуле (5), мкг;

(значение вычисляется как среднее их 2-х определений, расхождение между которыми не может превышать 4%);

Кст = 6%.

10.2. Контроль соблюдения условий выполнения аналитической процедуры.

Контроль проводится на стадии освоения методики, а также по требованию контролирующих организаций. Цель контроля выявление возможных ошибок на стадиях обработки фильтра с отобранной пробой твердых фторидов. Контроль проводят путем нанесения на фильтр навески фторида кальция (102,6 ± 0,5) мг.

Обработку фильтра с навеской и измерение потенциала фторидного электрода в полученном растворе проводят согласно п. 8.4.2.

Результат контроля признается положительным при выполнении условия:

$$\frac{|m \cdot 10 - 50000|}{50000} \cdot 100 \leq \text{Кусл.} \qquad (15)$$

где: 50000 - масса фтор-иона в навеске фтористого кальция, мкг;

m - концентрация фтор-иона в аликвоте 1/10 пробы (по п. 8.4.2.), мкг;

Кусл - норматив контроля, соответствующий вероятности 0,95, %.

Кусл=20%

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ.

Результат измерения округляется до 2-х значащих цифр и записывается в виде: (С± 0,25 С), мг/м^3

Примеры: (0,0058 ±0,0016); (0,020±0,005); (0,28±0,07); (0,96±0,24); (1,6±0,4); (7,2±1,8); (12±3).

Разработчик:

Главный специалист

ООО НППФ "Экосистема"

Н.А. Анисенкова

Рис. 1

Приложение 1

Пробоотборная трубка с патроном внутренней фильтрации.

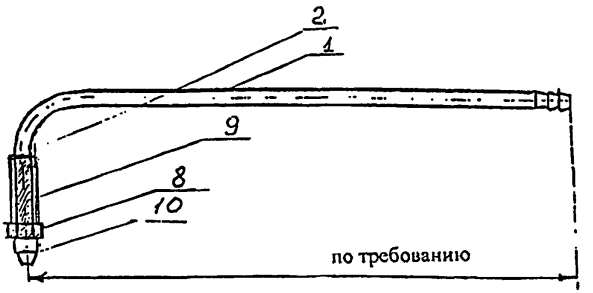


Рис. 2

Схема отбора проб газовоздушной смеси на определение фторидов.

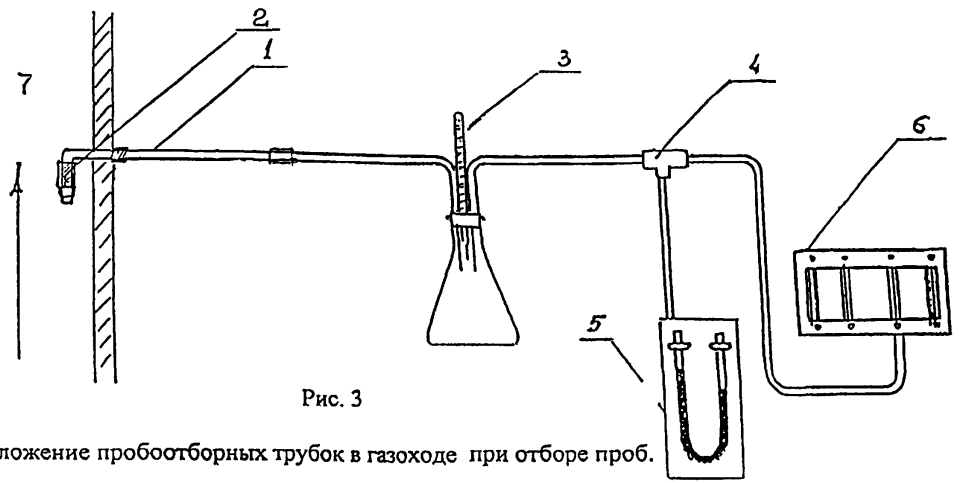
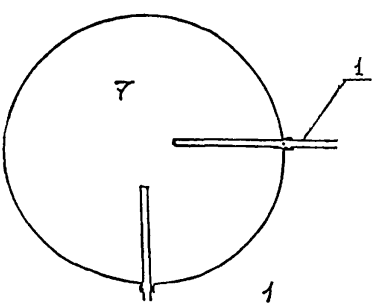


Рис. 3

Положение пробоотборных трубок в газоходе при отборе проб.



1 - пробоотборная трубка

2 - патрон внутренней фильтрации

3 - термометр

4 - тройник

5 - ртутный манометр

6 - аспиратор

7 -газоход

8 - накидная гайка

9 - патрон с фторопластовой крошкой

Рис. 1

Схема отбора проб газовоздушной смеси на определение фтористого водорода.

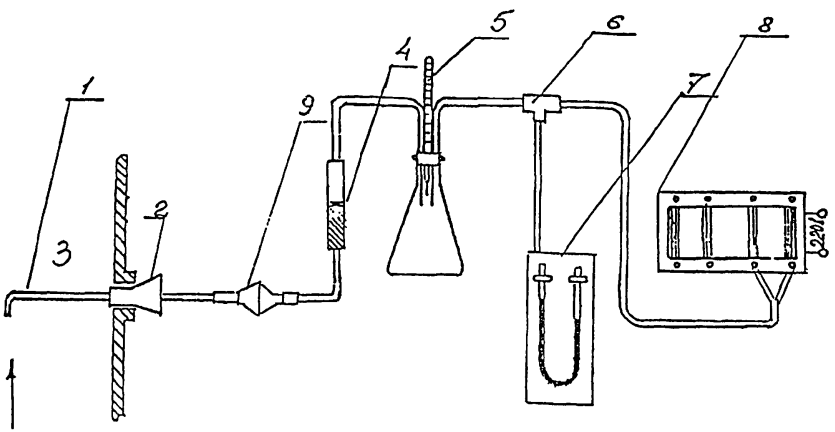
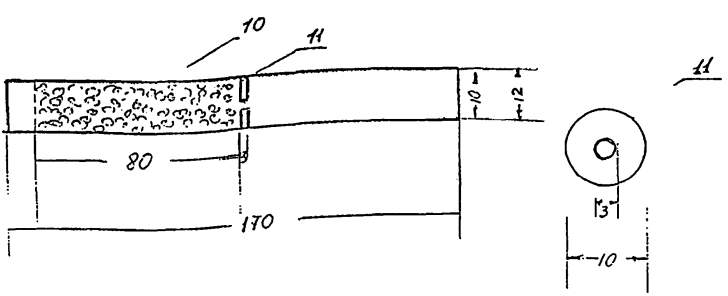


Рис. 2

Сорбционная трубка



1 - пробоотборная трубка

2 - пробка

3 - газоход

4 - сорбционная трубка

5 - термометр

6 - тройник

7 - ртутный манометр

8 - аспиратор

9 - фильтродержатель с фильтром

10 - фторопластовая крошка

11 - пробка - кольцо

КОМИТЕТ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ

D.I.MENDELEYEV INSTITUTE FOR METROLOGY (VNIIM)

State Centre for Measuring Instrument Testing and Certification

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"

Государственный сертификационный испытательный центр средств измерений

19 Moskovsky pr. St.Petersburg 198005, Russia
Fax (812) 113 01 14
Phone (812) 251 76 01
(812) 259 97 59
E-mail: hal@onti.vniim.spb.su

198005
Санкт-Петербург
Московский пр., 19
Факс (812) 113 01 14
Телефон (812) 251 76 01
(812) 259 97 59
Телетайп 821 788
E-mail: hal@onti.vniim.spb.su

СВИДЕТЕЛЬСТВО
CERTIFICATE OF COMPLIANCE

№ _____ об аттестации МВИ

№ 2420/59 - 2000

Методика выполнения измерений массовой концентрации фтористого водорода и суммы твёрдых фторидов в промышленных выбросах в атмосферу потенциометрическим методом, разработанная ООО "Научно-производственная и проектная фирма "ЭКОСИСТЕМА" (199155, Санкт-Петербург, ул. Уральская, 17) и регламентированная в документе М-13 (Спб,2000), аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ.

В результате аттестации МВИ установлено, что МВИ соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на оборотной стороне свидетельства.

Дата выдачи свидетельства 11 июля 2000 г.

Руководитель лаборатории Государственных эталонов в области аналитических измерений тел. (812)-315-11-45 Л.А.Конопелько

КОПИЯ ВЕРНА

Метрологические характеристики МВИ:

Диапазон измерений массовой концентрации фтористого водорода (суммы твёрдых фторидов): **от 0,12 до 500 мг/дм^3.**

Границы относительной погрешности результата измерений (при доверительной вероятности 0,95): **± 25 %**

Нормативы контроля точности результатов измерений:

Наименование операции	№ пункта в документе на МВИ	Контролируемая характеристика	Норматив контроля
Контроль сходимости результатов измерений потенциала электрода в градуировочном растворе	10.1.	Размах результатов двух измерений потенциала электрода в i-ом градуировочном растворе, отнесённый к среднему арифметическому (для P = 0,95)	$K_{раз}$= 4 %
Контроль погрешности построения градуировочной характеристики	10.2.	Относительное отклонение среднего значения потенциала электрода в i-ом градуировочном растворе от соответствующего данному раствору значения потенциала по градуировочной характеристике	$K_{гр}$= ±4 %
Контроль стабильности градуировочной характеристики	10.3.	Относительное отклонение результата измерений массы фтор-иона в контрольном растворе от расчётного значения	$K_{ст}$= 6 %
Контроль сходимости результатов определений массовой концентрации фтористого водорода (суммы твёрдых фторидов) в параллельно отобранных пробах	10.4	Размах двух результатов определений, отнесённый, отнесённый к среднему арифметическому (для P=0,95);	R=30 %
Контроль соблюдения условий выполнения аналитической процедуры	10.5	Характеристика, вычисляемая по выражению (15) п.10.5. МВИ (для P=0,90)	20 %

Руководитель сектора Г.Р.Нежиховский

Методика прошла с положительным результатом экспертизу во ВНИИ "Атмосфера" Госкомэкологии России (Экспертное заключение №121 от 03.07.2000 г)

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
Научно-исследовательский
институт охраны
атмосферного воздуха
НИИ Атмосфера

RUSSIAN FEDERATION
STATE COMMITTEE FOR
ENVIRONMENTAL PROTECTION
Scientific Research Institute
of Atmospheric Air
Protection
SRI Atmosphere

194021, С-Петербург, Россия
ул. Карбышева, д.7
Тел.: (812) 2478662, 2478658
Факс: (812) 2478662, Телекс: 122612
Электронная почта: gost.e-ecolog.ru
Интернет: http//gost.e-ecolog.ru

194021, St.Petersburg, Russia
Karbyshev str., 7
Phones: (812) 2478662, 2478658
Fax: (812) 2478662, Telex: 122612
E-mail: gost.e-ecolog.ru
Internet: http//gost.e-ecolog.ru

Исх. No..... от ..... г.

ЭКСПЕРТНОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

№ 121 /33-09
от 03. 07. 2000 г.

В НИИ Атмосфера рассмотрена "Методика выполнения измерений массовой концентрации фтористого водорода и суммы твердых фторидов в промышленных выбросах в атмосферу потенциометрическим методом М - 13" представленная ООО НПФ " ЭКОСИСТЕМА".

По результатам экспертизы методика соответствует требованиям действующих ГОСТов и других нормативных документов и может быть использована для выполнения измерений массовой концентрации фтористого водорода в промышленных выбросах.

Диапазон измерений массовой концентрации:
от 0.12 до 500 мг/м^3;

Срок действия методики 5 лет.

Директор В.Б.Миляев

Прокофьев М.Ю. 247-34-24

НИИ АТМОСФЕРА

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
“Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха”
ОАО “НИИ Атмосфера”

194021, г.Санкт-Петербург, ул.Карбышева, 7, тел./факс: (812) 297-8662
E-mail: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
ОКПО: 23126426, ОГРН: 1097847184555, ИНН/КПП: 7802474128 / 780201001

Исх. № 1-1216/10-0-5 от 28.05.2010 г.

На №146 от 18.05.2010 г.

О сроках действия

Директору
ООО «НППФ «Экосистема»
П.А. Богоявленскому

197342, г. Санкт-Петербург,
наб. Черная речка, д. 41

Настоящим письмом срок действия экспертного заключения НИИ Атмосфера № 121/33-09 от 03.07.2000 г. на «Методику выполнения измерений массовой концентрации **фтористого** водорода и **суммы твердых фторидов** в промышленных выбросах в атмосферу потенциометрическим методом (М-13)» продлен до **03.07.2015** года.

Генеральный директор **А.Ю. Недре**

Исп. В.В.Цибульский
Тел/факс: (812) 380-92-41

НИИ АТМОСФЕРА

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
“Научно-исследовательский институт
охраны атмосферного воздуха”
АО “НИИ Атмосфера”

194021, г.Санкт-Петербург, ул.Карбышева, 7, тел./факс: (812) 297-8662
E-mail: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
ОКПО: 23126426, ОГРН: 1097847184555, ИНН/КПП: 7802474128 / 780201001

Исх. №09-2-150/15-0 от 23.03.2015

На №59а от 03.03.2015 г.

Директору
ООО НППФ "Экосистема"
А.Н. Лавриненко

197046, г. Санкт-Петербург,
Петровская набережная, 4, а/я 513

О продлении срока действия экспертного заключения на МВИ

Настоящим письмом срок действия экспертного заключения НИИ Атмосфера № 121/33-09 от 03.07.2000 г. на «Методику выполнения измерений массовой концентрации фтористого водорода и суммы твердых фторидов в промышленных выбросах в атмосферу потенциометрическим методом (М-13) ФР.1.31.2011.11262» продлен до **03.07.2020** года.

Генеральный директор **С.Э.Левен**

Исп. В.В. Цибульский
Тел/факс: (812) 372-57-82

gost.e-ecolog.ru