РУСАЛ ИТЦ
ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«ОБЪЕДИНЕННАЯ КОМПАНИЯ РУСАЛ
ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР»
Адрес: 660111, Российская Федерация, г. Красноярск, ул. Пограничников, д.37, строение 1

Утверждаю:

Генеральный директор
ООО «РУСАЛ ИТЦ»

Д.Н. Макаров

«25» 12 2015 г.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ВЫБРОСЫ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРУ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ТВЕРДЫХ ФТОРИДОВ В ГАЗАХ ОРГАНИЗОВАННЫХ ИЗА

(потенциометрический метод)

МИ ПрВ - 2015/4

Взамен МВИ № ПрВ 2000/2

Директор департамента экологии ОП
ООО «РУСАЛ ИТЦ» в г. Санкт-Петербурге

В.С. Буркат

Методика аттестована во ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»
(аттестат аккредитации № 01.00250
адрес: 190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19

Свидетельство об аттестации методики измерений
№ 723/242-(01.00250)-2015 от 14.12.2015

РУСАЛ ВЕРНА
КРИВОПАЛОВА А Г
22.06.17

Санкт-Петербург,
Красноярск
2015

gost.e-ecolog.ru

1 Назначение и область применения

1.1 Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации твёрдых фторидов (по фторид-иону) в пробах промышленных выбросов в атмосферу потенциометрическим методом.

1.2 Методика предназначена для контроля выбросов в атмосферу при производстве алюминия и вспомогательных производств.

1.3 Диапазон измерений массовой концентрации твёрдых фторидов и относительная расширенная неопределенность измерений приведены в таблице 1.

1.4 Отбор проб выполняется в соответствии с п. 11 методики. Допускается использование проб, отобранных согласно МИ ПрВ-2015/3 «Промышленные выбросы загрязняющих веществ в атмосферу. Методика измерений массовой концентрации пыли в газах организованных ИЗА».

1.5 Методика не распространяется на газовоздушные смеси (ГВС), в которых содержатся пары органических растворителей и капельная влага.

2 Нормативные ссылки

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

ГОСТ 12.1.018-93 ССБТ Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие требования.

ГОСТ 12.1.019-79 ССБТ Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ Пожарная безопасность. Общие требования.

ГОСТ Р 8.563-2009 ГСИ. Методики выполнения измерений.

ГОСТ Р 52361-2005 Контроль объекта аналитический. Термины и определения.

ГОСТ 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

ГОСТ 7328-82 Гири. Общие технические условия.

ГОСТ 2405-88 Манометры, вакуумметры, мановакуумметры, напоромеры, тягомеры и тягонапоромеры. Общие технические условия.

ГОСТ 28498-90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний.

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.

ГОСТ 29169-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой.

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.

ГОСТ 61-75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия.

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 83-79 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия.

ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия.

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия.

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия.

ГОСТ 6552-80 Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технические условия.

ГОСТ 10652-73 Реактивы. Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (Трилон Б). Технические условия.

ГОСТ 9428-73 Реактивы. Кремний (IV) оксид. Технические условия.

ГОСТ 18300-87 Спирт этиловый ректификационный технический. Технические условия.

ГОСТ 22261-94 Средства измерения электрических и магнитных величин. Общие технические условия.

ГОСТ 16286-84 Преобразователи потенциометрические. ГСП. Электроды вспомогательные промышленные. Технические условия.

ГОСТ 3399-76 Трубки медицинские резиновые. Технические условия.

ГОСТ 29224-91 Посуда лабораторная стеклянная. Термометры жидкостные стеклянные лабораторные. Принципы устройства, конструирования и применения.

ГОСТ 892-89 Калька бумажная. Технические условия.

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия.

СП 2528-82 Санитарные правила для предприятий цветной металлургии.

ГОСТ 17.2.4.06-90 Охрана природы. Атмосфера. Методы определения скорости и расхода газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения.

ГОСТ 17.2.4.07-90 Охрана природы. Атмосфера. Методы определения давления и температуры газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения.

ГОСТ 17.2.3.02-78. Охрана природы. Атмосфера. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями.

3 Термины и определения

Термины и определения, используемые в настоящей методике, соответствуют приведенным в ГОСТ Р 8.563 и ГОСТ Р 52361.

4 Показатели точности измерений

4.1 Диапазон измерений массовой концентрации компонента и границы относительной суммарной погрешности измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Метрологические характеристики

Диапазон измерений массовой концентрации твердых фторидов (по фторид-иону), С, мг/м^3	Относительная расширенная неопределенность измерений при коэффициенте охвата k=2 U^0, %
От 0,15 до 250 включ.	25

Примечания

1 Относительная расширенная неопределенность измерений при коэффициенте охвата k=2.[1] соответствует границам относительной суммарной погрешности измерений ($\pm\delta$, %).

2 Массовая концентрация твердых фторидов (по фторид-иону) приведена к нормальным условиям: T_0=273 К, P_0=760 мм рт.ст., сухой газ.

3 Результат измерений (С, мг/м^3) формируется на основе анализа одной отобранной пробы.

4.2 Метрологические характеристики методики соответствуют обязательным метрологическим требованиям, указанным в Приказе Министерства природных ресурсов и экологии РФ № 425 от 07.12.2012 г.

5 Требования к средствам измерений, стандартным образцам, вспомогательным устройствам, реактивам и материалам

5.1 Средства измерений

[1] Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. Руководство. ЕВРАХИМ/СИТАК, 2-ое издание, С-Пб, 2002.

5.1.1 Весы лабораторные общего назначения с пределами допускаемой погрешности не более ±1,0 мг по ГОСТ 53228.

5.1.2 Гири по ГОСТ 7328.

5.1.3 Вакуумметр пружинный типа ВП2-У (номер в госреестре 10135-05) по ГОСТ 2405, диапазон от -1 до 0 кгс/см^2, класс точности 1,5.

5.1.4 Термометр контактный цифровой типа ТК-5.11 (номер в госреестре 17192-05), диапазон измерений от -40 °С до 600 °С, с пределами допускаемой погрешности ± 0,5 °С, диапазон измерений свыше 100 °С, пределы допускаемой погрешности ±(0,5+P[2]).

5.1.5 Ротаметр ЭМИС-МЕТА 210Р (номер в госреестре 48744-11), диапазон от 2 до 20 л/мин, погрешность ± 4 %.

5.1.6 Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2, 2-200-2, 2-500-2, 2-1000-2 пределы допускаемой погрешности ± 0,12 см^3, ± 0,20 см^3, ± 0,30 см^3, ± 0,50 см^3, ± 0,80 см^3, соответственно, по ГОСТ 1770.

5.1.7 Цилиндры 1-100-2 пределы допускаемой погрешности ±1,00 см^3, по ГОСТ 1770.

5.1.8 Пипетки мерные градуированные 2-1-2-25 пределы допускаемой погрешности ±0,2 см^3 по ГОСТ 29227.

5.1.9 Пипетки мерные с отметкой 2-2-5, 2-2-10, 2-2-20 пределы допускаемой погрешности ± 0,03 см^3, ± 0,04 см^3, ± 0,06 см^3 по ГОСТ 29169.

5.1.10 Метеометр типа МЭС-200А (номер в госреестре 17976-98), диапазон измерений от 80 до 110 кПа, с погрешностью ±0,3 кПа при температуре от 0 до 60 °С и ±1,0 кПа при температуре от -20 до 0 °С.

5.1.11 Анализатор жидкости лабораторный серии Анион 4100 (номер в госреестре 20802-06), предел допускаемой основной абсолютной погрешности измерения ЭДС ±2 мВ, предел допускаемой основной абсолютной погрешности измерения pH (pX) ±0,02 ед. pH по ТУ ИНФА.421522.002.

5.1.12 Электрод фторидселективный типа Элис-131F (номер в госреестре 23273-02), диапазон определения активности (концентрации) фторид-ионов от 1,0x10^{-6} моль/дм^3 до 1,0 моль/дм^3 по ТУ 4215-015-89650280-2009.

5.1.13 Электрод стеклянный типа ЭСК-10601 (номер в госреестре 16767-08), отклонение водородной характеристики от линейности в диапазоне измерений pH и температуре раствора 20 °С не более 0,2 pH по ТУ 4215-004-35918409-2009

5.1.14 Электрод хлорсеребряный типа ЭСр-10101 (номер в госреестре 41623-09), нестабильность потенциала электрода за 8 часов работы не более 0,5 мВ по ТУ 4215-020-89650280-2009.

5.1.15 Секундомер механический не ниже 3 класса точности, цена деления секундной шкалы 0,2 с, пределы допускаемой погрешности ± 4,8 с.

5.1.16 Термометр ртутный стеклянный лабораторный, диапазон измерений от 0 °С до 200 °С, цена деления 1 °С, пределы допускаемой погрешности ± 2,0 °С по ГОСТ 28498.

5.1.17 Дозатор объемом до 5000 мкл, например Sartorius Proline с переменным объемом от 1000 до 5000 мкл (номер в госреестре 36152-12), допускаемое относительное отклонение среднего арифметического объема дозы от номинального ±(2,0…0,5) %.

Примечание - Допускается применение других средств измерений утвержденного типа, прошедших поверку (п.1 ст.5 102-ФЗ), с метрологическими характеристиками не выше указанных. Применяемые средства измерений должны иметь клеймо или свидетельство о поверке.

5.2 Стандартные образцы

5.2.1 Стандартный образец состава раствора ионов фторида, 1 мг/см^3 ГСО 8125, границы относительной погрешности аттестованного значения ±1,0 %, при P=0,95.

[2] P – единица наименьшего разряда.

Примечание - Допускается использование стандартных образцов с аналогичными метрологическими характеристиками, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

5.3 Вспомогательное оборудование и материалы

5.3.1 Колбы конические вместимостью 500 $см^3$ по ГОСТ 25336.

5.3.2 Мензурки вместимостью 30 $см^3$ или стаканы вместимостью 50 $см^3$ полиэтиленовые или полипропиленовые, например, производства VITLAB кат.номера 9.013 228.

5.3.3 Банки полиэтиленовые или полипропиленовые вместимостью 100 $см^3$, 1000 $см^3$, например, производства Kautex кат.номера 9.073 366 и 9.073 370.

5.3.4 Плитка электрическая бытовая по ГОСТ 14919.

5.3.5 Мешалка магнитная типа ПЭ-6110 по ТУ 3615-009-23050963-98.

5.3.6 Холодильник ХПТ-1-400-14/23 ХС по ГОСТ 25336.

5.3.7 Насадка Вюрца Н3-14/23 по ГОСТ 25336.

5.3.8 Трубки резиновые медицинские или полиэтиленовые диаметром 6 мм по ГОСТ 3399.

5.3.9 Алонж АИ-14/23-50 ХС по ГОСТ 25336.

5.3.10 Сушильный шкаф с терморегулятором, обеспечивающий температуру нагрева до (105±10) °С типа LOIP LF по ТУ 4389-005-44330709-2009.

5.3.11 Тарированная пневмометрическая трубка по приложению А.

5..3.12 Пробоотборная трубка по приложению Б.

5.3.13 Ловушки по приложению В.

5.3.14 Патрон фильтровальный по приложению Г.

5.3.15 Волокно фторин по ГОСТ 30102.

5.3.16 Стружка фторопластовая шириной 0,5 мм, толщиной 0,1 мм.

5.3.17 Воронка В-75-140 ХС ГОСТ 25336.

5.3.18 Фильтры обеззоленые «Синяя лента» диаметром 150 мм по ТУ 2642-001-42624157-98.

5.3.19 Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026.

5.3.20 Сетка латунная диаметр проволоки 0,4 мм, размер ячейки 1 мм по ГОСТ 6613.

5.3.21 Колбонагреватель типа LOIP LH-150 по ТУ 4389-001-44330709-2008.

5.3.22 Колба КП-1-500-29/32 ТС по ГОСТ 25336.

Примечание - Допускается использование вспомогательного оборудования и материалов других производителей, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

5.4 Реактивы

5.4.1 Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

5.4.2 Кислота уксусная, ледяная по ГОСТ 61, х.ч.

5.4.3 Кислота фосфорная (орто) по ГОСТ 6552, х.ч.

5.4.4 Натрий хлористый по ГОСТ 4233, х.ч.

5.4.5 Натрий гидроокись по ГОСТ 4328, х.ч.

5.4.6 Трилон Б по ГОСТ 10652, ч.д.а.

5.4.7 Спирт этиловый по ГОСТ 18300.

5.4.8 Фенолфталеин по ТУ 6-09-5360-88, ч.д.а.

5.4.9 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

5.4.10 Кремний (IV) оксид по ГОСТ 9428, ч.д.а.

Примечание - Допускается использование реактивов аналогичной или более высокой квалификации, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

6 Метод измерений

Метод измерения основан на проведении следующих операций:

- отбор пробы газопылевой смеси с использованием фильтровального патрона с фильтром из фторопластовой стружки, при этом, определяются параметры объекта анализа и отобранной пробы, и регистрируется объемный расход воздуха при отборе пробы;
- щелочная обработка твердых фторидов, уловленных фторопластовой стружкой;
- отгонке фторидов с паром в виде летучей кремнефтористоводородной кислоты;
- определение молярной или массовой концентрации фторид-иона в анализируемом и холостом растворах методом потенциометрии, с использованием градуировочной характеристики, установленной по градуировочным растворам, приготовленных из ГСО состава раствора ионов фторида;
- вычисление массы фторид-иона в отобранной пробе и холостой пробе (как среднее арифметическое двух параллельных определений);
- вычисление отобранного объема пробы и приведение его к нормальным условиям;
- вычисление массовой концентрации твердых фторидов (по фторид-иону) в пробе анализируемого объекта, как отношение массы фторид-иона в пробе, к объему пробы, приведенному к нормальным условиям (результат измерений);

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды

7.1 При подготовке и выполнении измерений необходимо соблюдать требования охраны труда для операторов при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007 и ГОСТ 12.1.018, правила пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004, предусмотренные инструкциями, утвержденными в установленном порядке.

7.2 К работе по обслуживанию и эксплуатации приборов допускаются лица, ознакомленные с общими требованиями охраны труда по ГОСТ 12.1.019 и имеющие допуск по электробезопасности не ниже 2 квалификационной группы.

7.3 Помещение подготовки проб к измерению должно иметь постоянно действующую приточно-вытяжную вентиляцию с не менее чем трехкратным воздухообменом в час.

8 Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица, имеющие высшее или среднее химическое образование, прошедшие инструктаж, освоившие метод в процессе тренировки.

9 Требования к условиям выполнения измерений

9.1 При выполнении измерений массовой концентрации твердых фторидов (по фторид-иону) в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия работы:

9.1.1 Температура окружающей среды (20±5) °С.

9.1.2 Относительная влажность воздуха – не более 80 % при температуре 25 °С.

9.1.3 Напряжение питания (220±22) В.

9.1.4 Частота переменного тока (50±1) Гц.

9.1.5 Атмосферное давление от 84 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт.ст.)

9.2 Параметры газовоздушной смеси в газоходе

9.2.1 Температура газопылевой смеси не выше 200 °С.

9.2.2 Разряжение (давление) газа в газоходе от -10 кПа до 10 кПа.

9.2.3 Присутствие капельной влаги недопустимо.

9.2.4 Линейная скорость газопылевого потока от 4 до 20 м/с.

Примечание- При наличие в газоходе капельной влаги отбор проб газа проводят по приложению Д.

9.3 Условия и параметры отбора проб

9.3.1 Отбор производится при температуре окружающей среды от -10 °С до 40 °С

9.3.2 Объёмный расход 3 до 20 дм^3/мин.
9.3.3 Продолжительность отбора с ГОСТ 17.2.3.02-78.

10 Порядок подготовки к выполнению измерений

10.1 Подготовка стеклянной посуды

Посуду споласкивают 3 % раствором натрия углекислого, приготовленного по 10.4.6. Затем промывают водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой от 2 до 3 раз. Стеклянную посуду сушат в сушильном шкафу при температуре (105±5) °С.

При сильном загрязнении колбы Вюрца обрабатывают 10 % раствором гидроокиси натрия, приготовленным по 10.4.7, после чего тщательно промывают водопроводной водой, а затем ополаскивают дистиллированной водой от 2 до 3 раз.

10.2 Подготовка индикаторного силикагеля

Перед каждым отбором пробы в герметичный сосуд засыпают сухой индикаторный силикагель, окрашенный в синий цвет. Насыщенный порами воды силикагель окрашивается в розовый цвет. После отбора насыщенный силикагель регенерируют нагреванием при температуре не выше 150 °С.

10.3 Приготовление растворов для градуировки прибора

10.3.1 Рабочий раствор № 1 (исходный раствор) с молярной концентрацией фторид-иона $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм^3.

19 см^3 раствора ГСО 8125 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Исходный раствор имеет pF = 2 (pF – фторидный показатель, отрицательный логарифм концентрации фторид-иона в растворе). Раствор сразу после приготовления переводят в полимерную посуду.

Срок хранения в плотно закрытой полимерной посуде один месяц.

10.3.2 Рабочий раствор № 2 с молярной концентрацией фторид-иона $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3 (pF=3) готовят путём разбавления исходного раствора дистиллированной водой в 10 раз. Раствор сразу после приготовления переводят в полимерную посуду.

Срок хранения в плотно закрытой полимерной посуде один месяц.

10.3.3 Рабочий раствор № 3 с молярной концентрацией фторид-иона $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3 (pF=4) готовят путём разбавления рабочего раствора № 2 дистиллированной водой в 10 раз. Раствор сразу после приготовления переводят в полимерную посуду.

Срок хранения в плотно закрытой полимерной посуде один месяц.

10.3.4 Рабочий раствор № 4 с молярной концентрацией фторид-иона $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3 (pF=5) готовят путём разбавления рабочего раствора № 3 дистиллированной водой в 10 раз. Раствор сразу после приготовления переводят в полимерную посуду.

Срок хранения в плотно закрытой полимерной посуде один месяц.

10.3.5 Рабочий раствор № 5 с молярной концентрацией фторид-иона $3 \cdot 10^{-6}$ моль/дм^3 (pF=5,52) готовят путём разбавления рабочего раствора № 3. Для этого 3 см^3 рабочего раствора № 3 помещают в колбу объемом 100 см^3 и доводят дистиллированной водой до метки. Раствор сразу после приготовления переводят в полимерную посуду.

Раствор готовят перед установление градуировочной характеристики.

10.3.6 Приготовление ацетатного буферного раствора (pH=5,0±0,1)

58 г хлористого натрия и 4 г трилона Б растворяют в 600 см^3 дистиллированной воды. Добавляют 57 см^3 ледяной уксусной кислоты, 28 г гидрата окиси натрия и доводят дистиллированной водой до 1000 см^3.

Проверяют pH приготовленного раствора потенциометрически с использованием стеклянного электрода. При необходимости pH раствора корректируют, добавляя раствор уксусной кислоты концентрацией 1:1 приготовленный по 10.3.11 или раствор натрия гидроокиси приготовленный по 10.3.8

Срок хранения в плотно закрытой полимерной посуде не ограничен.

10.3.7 Натрий углекислый, раствор с массовой долей 3 %.

15 г натрия углекислого растворяют в 500 $см^3$ дистиллированной воды.

Срок хранения в полимерной посуде не ограничен.

10.3.8 Натрия гидроокись, раствор с массовой долей 10%

10 г натрия гидроокиси помещают в мерный стакан вместимостью 250 $см^3$, растворяю примерно в 50 $см^3$ дистиллированной воды, раствор охлаждают и доводят до 100 $см^3$ дистиллированной водой.

Срок хранения в плотно закрытой полимерной посуде 1 год.

10.3.9 Натрия гидроокись, раствор с массовой долей 4 %

40 г натрия гидроокиси помещают в мерный стакан вместимостью 1000 $см^3$, растворяю примерно в 500 $см^3$ дистиллированной воды, раствор охлаждают и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения в плотно закрытой полимерной посуде 1 год.

10.3.10 Кислота серная, раствор 1:1

В 500 $см^3$ дистиллированной воды, медленно заливают 500 $см^3$ концентрированной серной кислоты, постоянно перемешивая.

Срок хранения в стеклянной посуде не ограничен.

10.3.11 Фенолфталеин, раствор с массовой долей 1 %

Навеску фенолфталеина массой 1,0 г помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, добавляют 60 $см^3$ спирта, перемешивают до полного растворения и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения в плотно закрытой полимерной посуде 1 год.

10.3.12 Кислота уксусная, раствор 1:1

В 50 $см^3$ дистиллированной воды, медленно заливают 50 $см^3$ уксусной кислоты, постоянно перемешивая.

Срок хранения в полимерной или стеклянной посуде не ограничен.

10.4 Построение градуировочной характеристики

10.4.1 Подготовку иономера и электродов к работе осуществляют согласно руководству по эксплуатации и/или паспорту.

10.4.2 Градуировочную характеристику, выражающую зависимость величины потенциала от величины pF раствора, устанавливают по одной серии градуировочных растворов.

10.4.3 Градуировочные растворы готовят в полиэтиленовых или полипропиленовых мензурках вместимостью 30 $см^3$ или стаканах вместимостью 50 $см^3$ согласно таблице 2.

Таблица 2 – Приготовление градуировочных растворов (ГР)

Наименование	Номер градуировочного раствора				
	1	2	3	4	5
Объём рабочего раствора № 5, $см^3$	20				
Объём рабочего раствора № 4, $см^3$		20			
Объём рабочего раствора № 3, $см^3$			20		
Объём рабочего раствора № 2, $см^3$				20	
Объём рабочего раствора № 1, $см^3$					20
Объём ацетатного буферного раствора, $см^3$	5	5	5	5	5
Молярная концентрация фторид-иона, моль/$дм^3$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации раствора фторид-иона (pF)	5,52	5,0	4,0	3,0	2,0
Масса фторид-иона в 100 $см^3$ ГР, мг	0,0057	0,019	0,19	1,9	19

Градуировочные растворы готовят непосредственно перед установлением градуировочной характеристики.

Для измерения объема буферного раствора можно использовать пипетку мерную или дозатор.

Предварительно вытертые досуха электроды погружают в градуировочный раствор и при постоянном перемешивании производят измерение установившегося значения потенциала (Е, мВ). Продолжительность установления постоянного значения потенциала указывается в паспорте на ионоселективный электрод.

Измерения проводят путём перехода от растворов низких концентраций к растворам высоких концентраций. Перед погружением электродов в новый раствор их тщательно промывают большим количеством дистиллированной воды и осушают фильтровальной бумагой.

При выполнении измерений необходимо следить за тем, чтобы на поверхности мембраны фторид-селективного электрода не было пузырьков воздуха.

10.4.4 Устанавливают градуировочную характеристику, которая описывается линейным уравнением:

$$pF = A + B \cdot E, \qquad (1)$$

где E – потенциал, соответствующий pF, мВ;

pF – отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации раствора фторид-иона (показатель концентрации фторид-иона);

A и B – коэффициенты.[3]

10.4.5 Проверка приемлемости градуировочной характеристики

Контроль правильности проводится сразу после построения градуировочной характеристики.

Градуировочную характеристику признают приемлемой при выполнении условия:

$$\frac{\left[pF_i^* - pF_i\right]}{pF_i} \cdot 100 \le K_{ak} \qquad (2)$$

[3] Обработку полученных результатов проводят на ПК с использованием программных приложений позволяющих автоматически получать требуемое уравнение, например Microsoft Office Excel и др. Если лаборатория оснащена современным микропроцессорным иономером, то величины Е в мВ, pF, крутизну линейной характеристики и молярную концентрацию раствора вводятся в память прибора в соответствии с прилагаемыми к иономерам инструкциями по эксплуатации.

где pF_i^* - показатель концентрации фторид-иона i-го градуировочного раствора, соответствующий значению потенциала E_i;

pF_i – показатель концентрации фторид-иона i-го градуировочного раствора, приписанное значение;

K_{ex} – норматив, %;

K_{ex} = 1,5 %.

10.5 Подготовка к отбору проб

10.5.1 Подготовка фильтровального патрона

При отборе проб сухих газов методом внутренней фильтрации при температуре до 80 °С возможно использование фильтровального патрона, изготовленного из полиэтилена, а при температуре газа от 80 °С до 170 °С используются фильтровальные патроны, изготовленные из фторопласта.

Фильтровальный патрон набивают фторопластовой стружкой таким образом, чтобы при пропускании воздуха с объёмным расходом от от 12,0 до 16 дм^3/мин, сопротивление патрона составляло от 10,6 до 13,3 кПа (от 80 до 100 мм рт.ст.). После фторопластовой стружки вкладывают фторин, далее вкладывается латунная сетка (для предотвращения механических потерь).

10.5.2 Подготовка места отбора

Выбирают прямолинейный (при отборе проб влажных газов - лучше вертикальный) участок газохода, удалённый от вентилятора и регулирующих устройств. На выбранном месте приваривают штуцера, изготовленные из стальных труб диаметром 40 мм и длиной от 40 до 50 мм. На расстоянии от 30 до 70 мм выше штуцера приваривают пруток диаметром от 8 до 10 мм и длиной около 1 м для крепления оборудования. Штуцера привариваются по двум взаимно перпендикулярным осям. К месту отбора должен быть подведен побудитель расхода (вакуумная линия, сжатый воздух с эжектором, вакуумный насос) или розетки с напряжением 220 В, электроосвещение. При наличии постоянного места отбора проб оно должно быть оборудовано будкой или навесом. При отборе проб в зимнее время будка должна быть обогреваемой.

При определении массовой концентрации твёрдых фторидов (по фторид-иону) в газе после газоочистных установок и равномерном распределении скоростей газа по измерительному сечению (неравномерность скоростей не превышает 15 %), а также при отборе проб неочищенных газов, не содержащих крупной пыли (с диаметром частиц более 10 мкм) отбор проб производят в центре измерительного сечения. В остальных случаях отбор проб производят в центрах равновеликих колец по двум взаимно перпендикулярным диаметрам (в газоходах круглого сечения) или в центрах равновеликих участков (в газоходах прямоугольного сечения). Для этого площадь поперечного сечения круглых газоходов условно делят на равновеликие участки (кольца). Точки измерения находятся на двух взаимно перпендикулярных диаметрах, пересекающихся в центре измерительного сечения. Схема распределения точек замеров приведена в приложении Е.

Количество участков и точек измерения в зависимости от диаметра газохода приведено в таблице 2.

Таблица 2 – Количество участков и точек измерения

Диаметр газохода D, м	Количество равновеликих участков	Количество точек измерения по одному диаметру
до 0,5	1	1
от 0,5 до1 включ.	2	3
>1	3	5

Расстояние точки измерения от наружного края штуцера в мм определяют по формуле:

$$L = K \cdot D + h + \delta, \quad (3)$$

где К – коэффициент, определяемый по таблице 3;
D – внутренний диаметр газохода, мм;
h – высота штуцера, мм;
δ – толщина стенки газохода, мм.

Таблица 3 - Значения коэффициента К

Количество равновеликих участков		
1	2	3
0,5	0,147 0,50 0,854	0,067 0,25 0,50 0,75 0,933

Соответствующим образом размечают пробоотборную трубку.

Для прямоугольного сечения площадь поперечного сечения разбивают на ряд равновеликих участков. Точки измерений находятся на пересечении диагоналей равновеликих участков. Схема распределения точек замеров приведена в приложении Ж.

Количество участков и точек измерений в зависимости от размеров газохода приводится в таблице 4.

Таблица 4 - Количество участков и точек измерения

Геометрический размер (А или В), м	Количество равновеликих участков
<0,5	1
от 0,5 до1 включ.	2
>1	3

11 Отбор пробы

Перед отбором пробы определяют динамический напор газа в заданной точке газохода, температуру и давление (разряжение) газа по ГОСТ 17.2.4.06-90 и ГОСТ 17.2.4.07-90.

Проводят предварительный расчёт объёмного расхода газа ($Q_Г$, дм^3/мин) при отборе пробы по формуле:

$$Q_Г = \frac{3{,}14 \cdot d^2 \cdot 10^{-4} \cdot w_Г \cdot 10 \cdot 60}{4} = 4{,}71 \cdot 10^{-2} \cdot d^2 \cdot w_Г, \quad (4)$$

где d - диаметр носика пробоотборной трубки (от 4 до 6 мм);

$w_г$- линейная скорость газа в газоходе, м/с.

После прохождения газопылевой смеси через всю пробоотборную систему ее объем изменяется за счёт изменения температуры и сопротивления у ротаметра. Объемный расход газа, проходящий через ротаметр, и выставляемый на ротаметре, рассчитывают по формуле:

$$Q_р = \frac{Q_Г \cdot (273 + t_р) \cdot (P \pm \Delta P_Г)}{(273 + t_Г) \cdot (P - \Delta P_р)}, \quad (5)$$

где $Q_р$ - объёмный расход газа, выставляемый на ротаметре, дм^3/мин;

$t_р$ - температура газа у ротаметра, °С;

$t_г$ - температура газа в газоходе, °С;

Р - атмосферное давление, кПа;

$\Delta P_г$ - избыточное давление (+), разрежение (-) в газоходе, кПа;

$\Delta P_р$ - разрежение у ротаметра, кПа.

Объёмный расход должен быть не выше 20 дм^3/мин.

При отборе проб по сечению газохода измеряют динамический напор в каждой точке измерения и вычисляют соответствующие значения объемного расхода $Q_Р$.

При отборе пробы в центре газохода измеряют динамический напор в центре газохода и вычисляют соответствующее значение объемного расхода $Q_Р$.

Собирают схему пробоотбора в соответствии с приложением З.

Фильтровальный патрон соединяют с пробоотборной трубкой. Перед ротаметром устанавливают сосуд, заполненный индикаторным силикагелем, для улавливания паров воды. Далее подсоединяют к ротаметру с двумя кранами и вакуумметром.

Собранную схему отбора проверяют на герметичность.

Для этого до ввода пробоотборной трубки в газоход устанавливают расход газа около 5 дм^3/мин по ротаметру и закрывают носик фильтровального патрона. При соблюдении герметичности поплавок по шкале ротаметра должен опуститься до нуля. Если этого не происходит, ищут причину не герметичности и устраняют ее.

Так как в анализируемых газах содержится фтористый водород, следует вставить в схему (до ротаметра) поглотитель (например, поглотитель Рыхтера), заполненный дистиллированной водой, и ловушку для капель – для предотвращения разъедания стеклянных частей пробоотборных устройств.

При открытом кране перед вакуумметром с помощью второго крана на ротаметре выставляют расчетное значение $Q_р$.

В связи с тем, что сопротивление фильтровального патрона по мере забивания его пылью растёт, краном, установленным перед вакуумётром, в начале отбора создают дополнительное сопротивление 20 кПа, уменьшением которого в процессе отбора компенсируют рост сопротивления системы. Регулируя положения кранов, поддерживают постоянными объемный расход $Q_р$ и показания вакуумметра.

Продолжительность отбора пробы 20 минут. Во время отбора фиксируют атмосферное давление, температуру газа в газоходе, температуру газа около ротаметра и разрежение (давление) в системе. Также фиксируют номер фильтровального патрона.

При отборе пробы в центре газохода вводят пробоотборную трубку в центр газохода таким образом, чтобы наконечник трубки был расположен по ходу газового потока. Выдерживают в течение 10 минут, после чего поворачивают трубку таким образом, чтобы наконечник был направлен навстречу газовому потоку (допустимое отклонение от соосности 5°).

При необходимости отбора проб по сечению газохода (отсутствие прямого участка, большом сечении газохода) определяют время отбора в каждой точке, деля общее время отбора пробы на количество точек измерения по данному диаметру. Количество точек

определяется по 10.4. Затем вводят пробоотборную трубку с фильтровальным патроном в газоход, устанавливают носик патрона в первую точку измерения. Выдерживают трубку в газоходе при направлении носика по ходу газа от 10 до 15 минут. Затем поворачивают носик навстречу потоку газа (допустимое отклонение от соосности 5°), включают побудитель расхода и устанавливают по ротаметру заданную величину расхода газа и разрежение. По истечении времени пробоотборную трубку быстро передвигают в следующую точку и корректируют объемный расход и показания вакуумметра, проходят таким образом все точки в измеряемом направлении. Аналогично проводят отбор проб по второму диаметру (направлению).

После окончания отбора пробы отключают побудитель расхода, вынимают пробоотборную трубку и патрон, отсоединяют патрон. Патроны, закрытые с обеих сторон ватными тампонами, протирают спиртом и складывают в конверт. Конверты с пробами маркируют и передают в лабораторию на анализ. Срок хранения проб тридцать дней (в тёмном прохладном месте).

12 Порядок выполнения измерений

12.1 Приготовление растворов для градуировки прибора, по 10.2.

12.2 Построение градуировочной характеристики, по 10.3.

12.3 Отбор проб по пункту 11.

12.4 В лаборатории фторопластовую стружку и фторин извлекают из фильтровального патрона и помещают в колбу Вюрца. Внутренние стенки патрона протирают смоченным в дистиллированной воде тампоном. Во избежание вспенивания содержимого реакционной колбы в процессе дистилляции в качестве тампона рекомендуется использовать не гигроскопичную вату, а фильтр АФА-ВП. Протирание продолжается до тех пор, пока тампон не будет чистым. Все тампоны помещают в одну и ту же колбу Вюрца.

12.5 Отмеряют 50 см^3 4 % раствора гидроокиси натрия и заливают им содержимое колбы, которую помещают на колбонагреватель, нагревают до кипения и кипятят ещё около 30 минут (под воронкой, для уменьшения выпаривания).

12.6 После охлаждения осуществляют операцию отгонки фтора из содержимого колбы. К содержимому реакционной колбы, охлаждая её проточной водой, порциями прибавляют 20 см^3 концентрированной фосфорной кислоты и 70 см^3 серной кислоты (1:1). Прибавляют 0,3 г оксида кремния и обмывают стенки горлышка колбы водой.

Собирают установку для отгона пробы в соответствии с приложением К. Колбу закрывают резиновой пробкой (4) со вставленными в неё термометром (5) и паропроводящей трубкой (6), доходящей до дна колбы. Паропроводящую трубку соединяют с тройником (10), вставленным в пробку (11) парообразователя (14), в качестве которого служит плоскодонная колба вместимостью от 1000 до 2000 см^3. В пробку парообразователя кроме тройника (10) вставляют пипетку (15) вместимостью от 25 до 50 см^3. На дно колбы парообразователя, при необходимости, помещают кипелки. Парообразователь помещают на плитку (8), а реакционную колбу в колбонагреватель (7). К колбе Вюрца (1) присоединяют холодильник (2). Приёмником дистиллята служит коническая колба (3), вместимостью 500 см^3 (или полимерный стакан вместимостью 500 см^3).

Нагревают воду в парообразователе до кипения и пар отводят в приемник (12), открыв зажим (13). Зажим (9) при этом должен быть закрыт. Одновременно нагревают перегонную колбу (1). Включают холодильник. Когда температура в колбе Вюрца поднимется до (145±5) °С, открывают зажим (9) и пускают пар в колбу (1). Зажим (13) закрывают. Поддерживают температуру раствора в колбе (145±5) °С и перегонку ведут со скоростью 4 см^3/мин. Продолжительность дистилляции от 1,5 до 2 часов.

Перегонку прекращают, когда в приёмной колбе (3) соберется около 400 см^3 дистиллята. Дистиллят переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, промывают холодильник и

приёмную колбу, собирая всё в эту же мерную колбу, и доводят дистиллированной водой до метки.

12.7 Из мерной колбы отбирают две аликвоты по 20 см^3 каждая, помещают их в полиэтиленовые мензурки вместимостью 30 см^3, добавляют к каждой аликвоте по 5 см^3 ацетатного буферного раствора.

12.8 Последовательно анализируют каждую аликвоту раствора. Погружают в раствор предварительно тщательно промытые дистиллированной водой и осушенные фильтровальной бумагой рабочий (фторидселективный) и вспомогательный (хлорсеребряный) электроды, следя за тем, чтобы на поверхности мембраны рабочего электрода не образовывались пузырьки воздуха. После установления (при постоянном перемешивании) постоянного значения потенциала проводят его измерение.

12.9 Одновременно проводят холостое определение, для этого берут подготовленный по 10.5.1 фильтровальный патрон и проводят процедуры по 12.4, 12.5, 12.6, 12.7, 12.8.

13 Вычисление и обработка результатов измерений

13.1 Массовую концентрацию твердых фторидов в пробе промышленных выбросов в мг/м^3 вычисляют по формуле:

$$C = \frac{\overline{m}_{F^-} - \overline{m}_{0F^-}}{V_0}, \qquad (6)$$

где $\overline{m}_{F^-}$ - масса фторид-иона в отобранной пробе, вычисленная по формуле (7), мг;

$\overline{m}_{0F^-}$ - масса фторид-иона в холостой пробе, вычисленная по формуле (7), мг

V_0 - объем отобранной пробы воздуха (газа), приведённый к нормальным условиям, вычисленный по формуле (11), дм^3.

13.2 Массу фторид-иона в отобранной пробе и холостой пробе вычисляют как среднее арифметическое двух параллельных определений при выполнении условия (8).

$$\overline{m}_{F^-(0F^-)} = \frac{m_{F_1^-(0F_1^-)} + m_{F_2^-(0F_2^-)}}{2}, \qquad (7)$$

$$\frac{\left| m_{F_1^-(0F_1^-)} - m_{F_2^-(0F_2^-)} \right|}{\overline{m}_{F^-(0F^-)}} \cdot 100 \le r_m \qquad (8)$$

где $m_{F_1^-}, m_{F_2^-}$ – масса фторид иона первого и второго определения в анализируемом растворе в мг, вычисляется по формуле (9);

$m_{0F_1^-}$ $m_{0F_2^-}$ - масса фторид иона первого и второго определения в холостом растворе в мг, вычисляется по формуле (9);

r- норматив (предел сходимости), при Р = 0,95, %;

$r_m = 10\ \%$

Примечание - для диапазона измерений компонента от 0,15 до 0,30 мг/м^3 допускаемое значение массы холостой пробы не более 0,03 мг; для диапазона измерений компонента св. 0,30 мг/м^3 допускаемое значение массы холостой пробы не более 0,1 мг.

13.3 Массу фторид-иона в первом (втором) анализируемом (холостом) растворе в мг вычисляют по формуле[4]:

$$m_{F_{1(2)}^-(0F_{1(2)}^-)} = C_{M(F^-)_{1(2)}} \cdot M \cdot V \cdot 10^3, \quad (9)$$

где $C_{M(F^-)_{1(2)}}$ - молярная концентрация фторид-иона в первом (втором) анализируемом или холостом растворах, рассчитывается по формуле (10), моль/дм^3;

M - молярная масса эквивалента фтора, г/моль;

V – объем анализируемого раствора, дм^3.

M =19 г/моль, V = 0,5 дм^3.

$$C_{M(F^-)_{1(2)}} = 10^{-pF}, \quad (10)$$

где pF – отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации фторид-иона анализируемого и холостого растворов, вычисляется с помощью градуировочной характеристике по формуле (1).

Для определения значения молярной концентрации фторид-иона в зависимости от фторидного показателя раствора можно воспользоваться приложением Л.

13.3 Объём отобранной пробы воздуха или фонарных газов (V_0, м^3), приведённый к нормальным условиям (T_0=273 К, P_0=760 мм рт.ст., сухой газ), рассчитывают по формуле:

$$V_0 = Q_p \cdot \tau \cdot \frac{T_0 \cdot (P \pm \Delta P_p)}{P_0 \cdot (273 + t_p) \cdot 1000}, \quad (11)$$

где Q_p – объёмный расход воздуха, выставленный на ротаметре, при отборе пробы, дм^3/мин;

τ – продолжительность отбора, мин;

t_p - температура газа у ротаметра, °С;

P - атмосферное давление, кПа;

ΔP_p - разрежение у ротаметра, кПа;

1000 – коэффициент пересчета дм^3 в м^3

14 Оформление результатов измерений

Полученное значение массовой концентрации твердых фторидов (по фторид-иону) округляют до разряда, который получается при вычислении значения абсолютной

---

[4] При работе с современными иономерами можно получать результаты измерений концентрации фторид-иона в растворе в автоматическом режиме в мг/мл. В этом случае массу фторид-иона в отобранной пробе в мг вычисляют по формуле:

$$m = C \cdot V$$

где С - массовая концентрация фторид-иона анализируемого раствора, мг/мл;

V – объем анализируемого раствора, мл.

расширенной неопределенности измерений (абсолютной суммарной погрешности измерений) следующим образом:

- если значащая цифра значения абсолютной расширенной неопределенности измерений начинается с 1 или 2, то при округлении вычисленного значения неопределенности, оставляют две значащие цифры,
- если с 3 и выше, оставляют одну значащую цифру.

Результат измерений массовой концентрации твердых фторидов (по фторид-иону) в пробе анализируемого объекта в полном формате записывают как:

$$(C \pm 0{,}01 \times U^0 \times C)\ \text{мг/м}^3 \text{ или } C\ \text{мг/м}^3,\ U^0\,\%\ \ (\text{при } k = 2), \qquad (12)$$

где C – массовая концентрация твердых фторидов (по фторид-иону), вычисленная по формуле (6), мг/м^3;

U^0 – относительная расширенная неопределенность измерений, %, указана в таблице 1.

Примеры записи:

(0,30 ± 0,08); (1,2 ± 0,3); (11,3 ± 2,8) (12 ± 3) мг/м^3

(240 ± 60) мг/м^3 или (0,24 ± 0,06)·10^3 мг/м^3

допускается запись, например:

12 мг/м^3, U^0 = 25 %

или

12 мг/м^3, δ=± 25 %

Если массовая концентрация твердых фторидов менее 0,15 мг/м^3 (менее 0,30 мг/м^3- см. п. 15.1), то:

<0,15 мг/м^3 (<0,30 мг/м^3)

15 Контроль точности измерений

15.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят перед началом анализа серии проб. В качестве контрольных растворов используют первый, второй и последний градуировочные растворы, приготовленные согласно табл.2. Измерение потенциала каждого контрольного раствора выполняют согласно п. 12.8 методики. Вычисление массы фторид-иона выполняют по п. 13.3, где объем анализируемого раствора соответствует 0,10 дм^3.

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для каждого контрольного раствора выполняется условие:

$$\frac{\left|m_к^* - m_к\right|}{m_к} \cdot 100 \le K_{сх}, \qquad (13)$$

где $m_к^*$ – масса фторид-иона в контрольном растворе, измеренное значение, мг;

$m_к$ – масса фторид-иона, приписанное значение, мг

$K_{сх}$. – норматив контроля.

$K_{сх}$=6 %.

В случае, если условие (13) не выполняется для первого градуировочного раствора, но при этом выполняется для второго и последнего раствора, выясняют причины несоответствия, устраняют их и контроль для этого раствора проводят заново. При повторном

невыполнении условия (13) градуировочную характеристику устанавливают заново по четырем градуировочным растворам. В рабочем журнале делают соответствующую отметку.

В этом случае методика позволяет получить результаты измерений только в диапазоне от 0,30 до 250 мг/м^3.

Фторидселективный электрод рекомендуется заменить в случае не выполнения условия (13) для первого и второго градуировочных растворов.

15.2 Контроль сходимости результатов измерений

Контроль сходимости результатов измерений проводится при освоении методики, и периодически в соответствии с планом принятым лабораторией, а также при сомнении в правильности полученных результатов измерений.

Образцами для контроля являются две пробы газа, отбираемые параллельно (одновременно) с использованием двух пробоотборных точек (штуцеров), расположенных на одном сечении газохода. Отбор проб осуществляется с использованием двух наборов оборудования и анализируемые с точной прописью методики. Получают два результата измерения (C_1 и C_2).

Результаты контроля признаются приемлемыми при выполнении условия:

$$\frac{|C_1 - C_2| \cdot 2}{C_1 + C_2} \cdot 100 \le K_{cx}, \qquad (14)$$

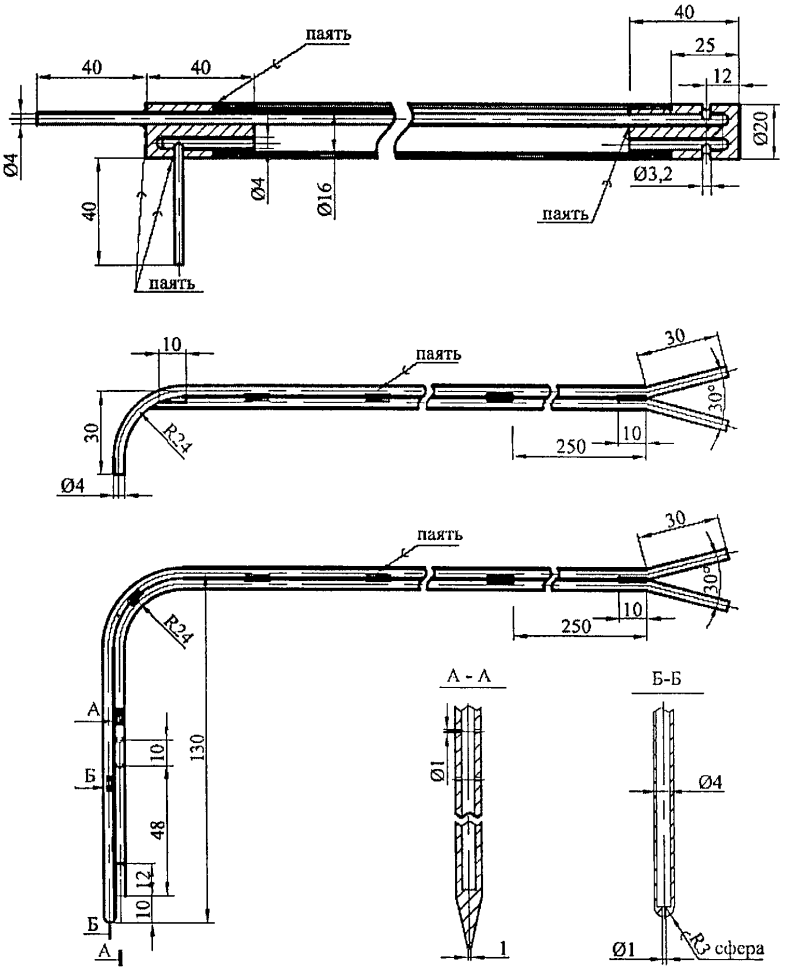
где C_1 , C_2 - массовая концентрация твердых фторидов (по фторид-иону), результаты измерений одновременно отобранных проб, мг/м^3;

K_{CX} – норматив контроля, %.

K_{CX} = 17 %.

Приложение А
«справочное»

Схема пневмометрической трубки



Температура среды	Материал трубки	Пайка (припой)
до 100 С	латунь	ПОС
свыше 100 С	латунь	серебряный

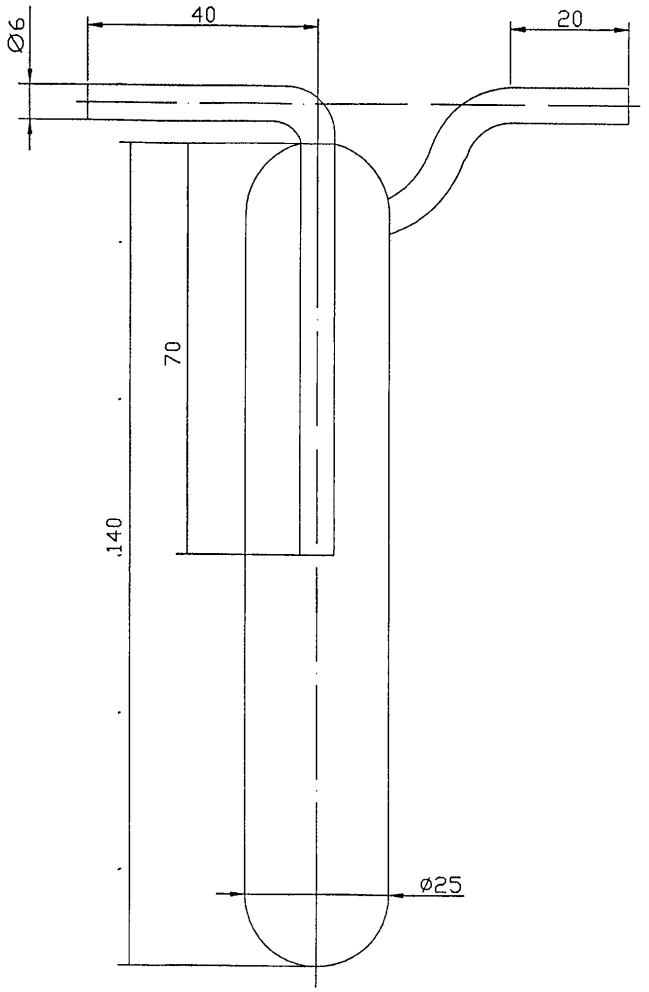
Приложение Б
«справочное»

Эскиз пробоотборной трубки



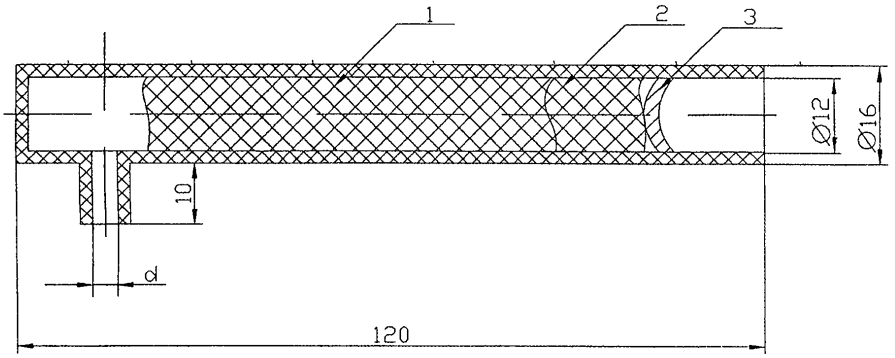
Приложение В
«справочное»

Эскиз ловушки



Приложение Г
«справочное»

Эскиз фильтровального патрона



1 – фторопластовая стружка;
2 – фториновое волокно;
3 – латунная сетка;
d – внутренний диаметр носика от 4 до 6 мм.

Приложение Д
Методика выполнения измерений массовой концентрации твёрдых фторидов в промышленных выбросах после аппаратов мокрой очистки при наличии в газах капельной влаги

Метод основан на изокинетическом отводе из газохода представительной части газового потока (не менее 500 $м^3$/час), сепарации из неё капельной влаги с помощью циклона-каплесепаратора и определении в ней массовой концентрации твёрдых фторидов в соответствии с методикой выполнения измерений массовой концентрации твёрдых фторидов в промышленных выбросах (МИ ПрВ-2015/4).

С этой целью точка отбора проб оборудуется установкой включающей трубу-зонд для изокинетического отвода части газа из газохода, циклон-каплесепаратор, вентилятор, выбросную трубу со штуцером для отбора проб газа. Схема установки приведена ниже.

Труба-зонд обращена открытым отверстием навстречу потоку газа в основном газоходе. Диаметр трубы-зонда (d_3) определяют исходя из условий изокинетичности (равенства скоростей газа в основном газоходе и в трубе-зонде) и производительности вентилятора:

$$d_3 = \sqrt{\frac{Q}{3600 \cdot W_з \cdot 0.785}},$$

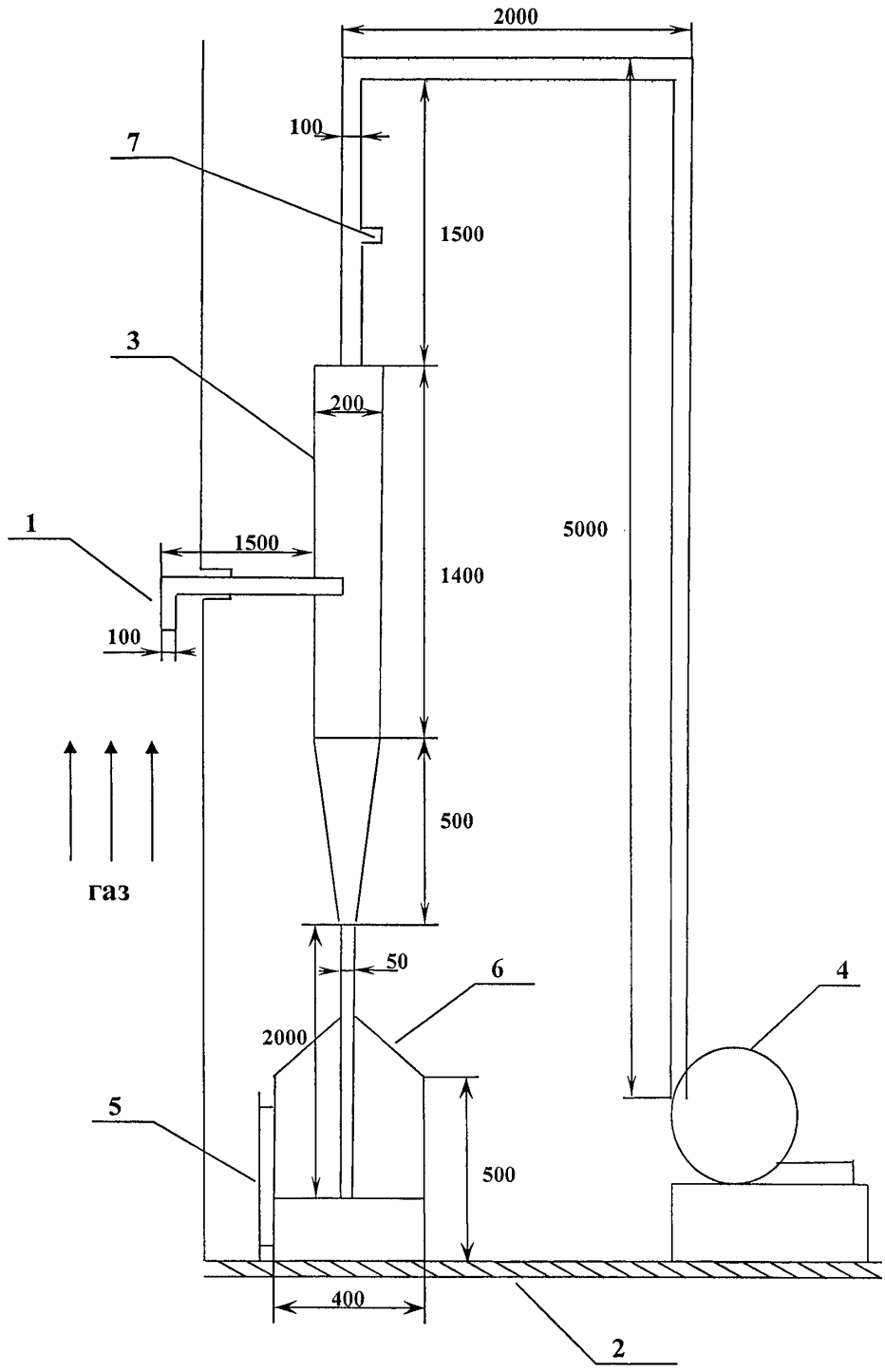
где Q – производительность вентилятора, $м^3$/час;

$W_з$ – скорость газа в трубе-зонде.

Q больше или равно 500 $м^3$/час.

Штуцер для отбора проб располагается на прямом вертикальном участке выбросной трубы при соблюдении условий: длина прямого участка до штуцера – не менее пяти диаметров, после – не менее трёх диаметров.

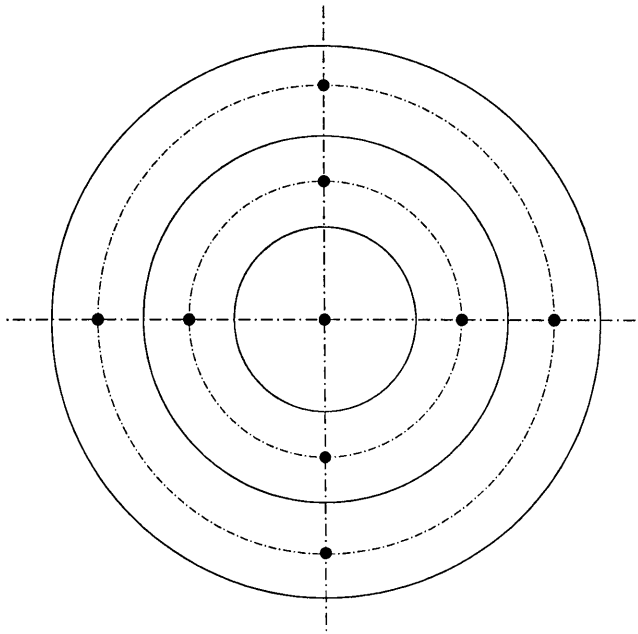
Отбор проб и проведение измерений осуществляются в соответствии с методикой выполнения измерений массовой концентрации твёрдых фторидов в промышленных выбросах (МИ ПрВ-2015/4).



1-труба изокинетического отвода части газа; 2 – площадка (выполнена из нержавеющей стали толщиной 3 мм); 3 – циклон для сепарации капельной жидкости; 4 – вентилятор производительностью 600 $м^3$/ч; 5 – уровнемер; 6 – сборник; 7 – штуцер для отбора проб.

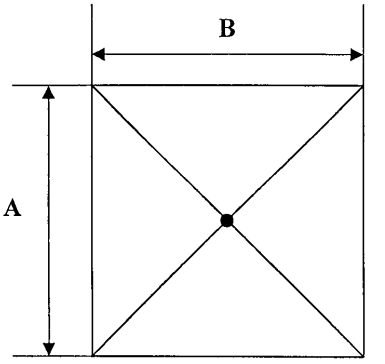
Приложение Е
«рекомендуемое»

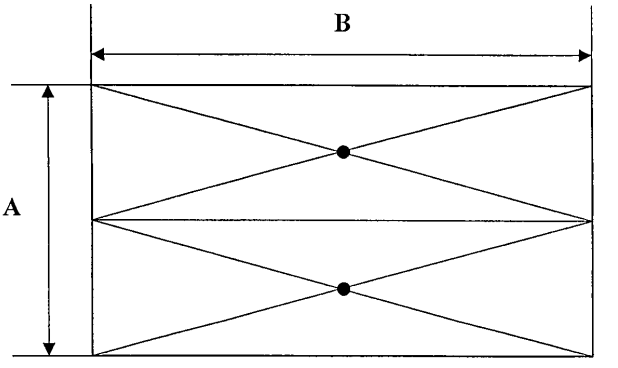
Схема распределения точек замеров в круглом газоходе

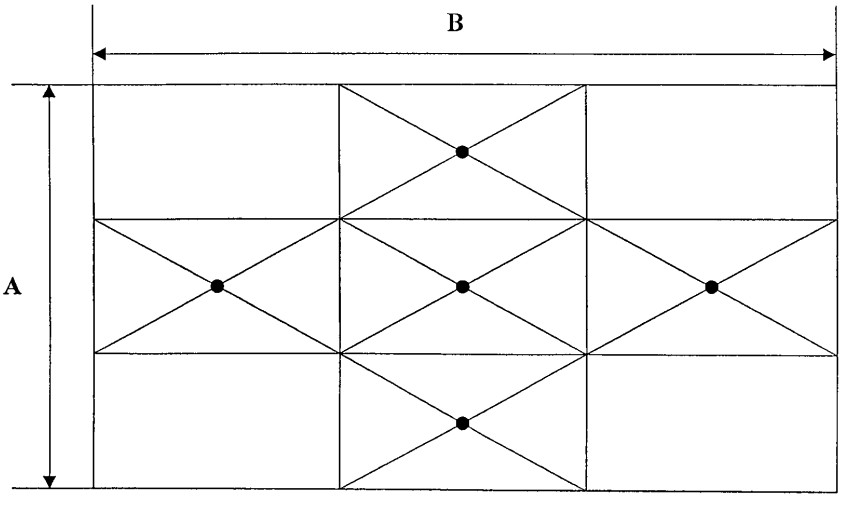


Приложение Ж
«рекомендуемое»

Схема распределения точек замеров в прямоугольном газоходе

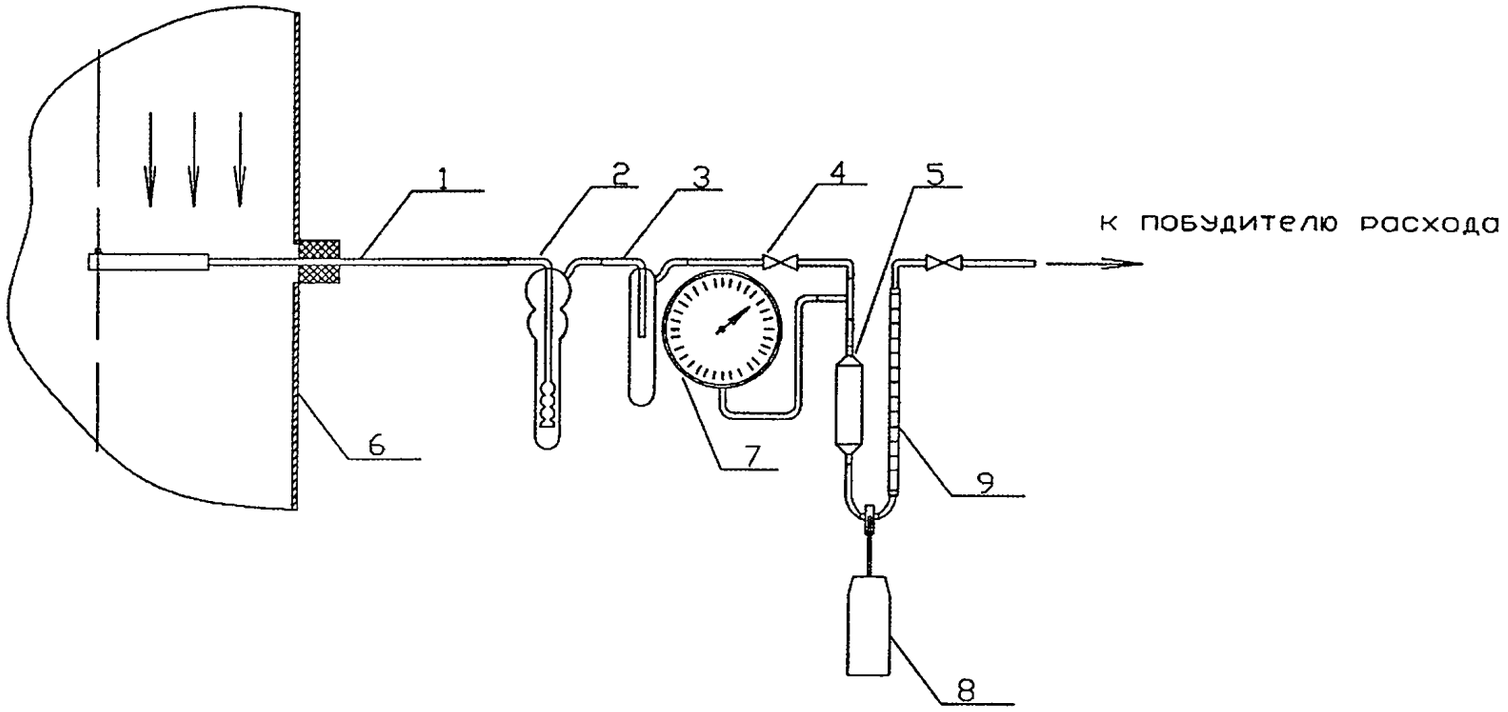






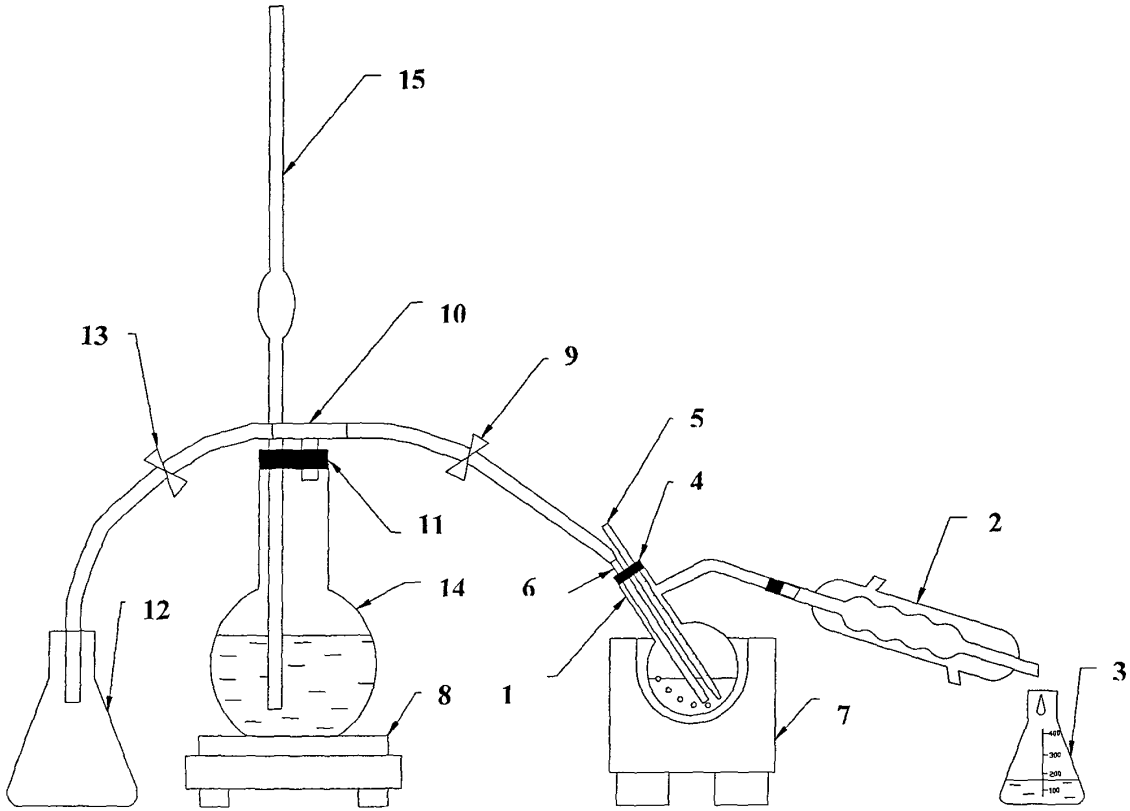
Приложение 3
«обязательное»

Схема отбора проб



1 – газозаборная трубка с фильтровальным патроном;
2 – поглотитель;
3 – ловушка;
4 – кран;
5 – сосуд с силикагелем;
6 – газоход;
7 – вакуумметр;
8 – термометр;
9 – ротаметр..

Приложение К
«справочное»
Схема отгонки



1 – колба Вюрца
2 – холодильник прямой;
3 – приемник дистиллята;
4 – резиновая пробка;
5 – термометр;
6 – паропроводящая трубка;
7 – колбонагреватель;
8 – плитка;
9 – зажим;
10 – тройник;
11 – пробка;
12 – приемник пара;
13 – зажим;
14 – парообразователь;
15 – пипетка.

Приложение Л
«справочное»
Пересчет значений pF в концентрацию фтор-ионов

pF	$C_{M(F^-)} \cdot 10^5$, моль/дм^3 в пересчёте на фторид-ион	pF	$C_{M(F^-)} \cdot 10^5$, моль/дм^3 в пересчёте на фторид-ион	pF	$C_{M(F^-)} \cdot 10^5$, моль/дм^3 в пересчёте на фторид-ион
4,01	9,772	4,34	4,571	4,68	2,089
4,02	9,550	4,35	4,467	4,69	2,042
4,03	9,333	4,36	4,365	4,70	1,995
4,04	9,120	4,37	4,266	4,71	1,950
4,05	8,913	4,38	4,169	4,72	1,905
4,06	8,710	4,39	4,074	4,73	1,862
4,07	8,511	4,40	3,981	4,74	1,820
4,08	8,318	4,41	3,890	4,75	1,778
4,09	8,128	4,42	3,802	4,76	1,738
4,10	7,943	4,43	3,715	4,77	1,698
4,11	7,762	4,44	3,631	4,78	1,660
4,12	7,586	4,45	3,548	4,79	1,622
4,13	7,413	4,46	3,467	4,80	1,585
4,14	7,244	4,47	3,388	4,81	1,549
4,15	7,079	4,48	3,311	4,82	1,514
4,16	6,918	4,49	3,236	4,83	1,479
4,17	6,761	4,50	3,162	4,84	1,445
4,18	6,607	4,51	3,090	4,85	1,413
4,19	6,457	4,52	3,020	4,86	1,380
4,20	6,310	4,53	2,951	4,87	1,349
4,21	6,166	4,54	2,884	4,88	1,318
4,22	6,026	4,55	2,818	4,89	1,288
4,23	5,888	4,56	2,754	4,90	1,259
4,24	5,754	4,57	2,692	4,91	1,230
4,25	5,623	4,58	2,630	4,92	1,202
4,26	5,495	4,59	2,570	4,93	1,175
4,27	5,370	4,60	2,512	4,94	1,148
4,28	5,248	4,61	2,455	4,95	1,122
4,29	5,129	4,62	2,399	4,96	1,096
4,30	5,012	4,63	2,344	4,97	1,072
4,31	4,898	4,64	2,291	4,98	1,047
4,32	4,786	4,65	2,239	4,99	1,023
4,33	4,677	4,66	2,188	5,00	1,0
		4,67	2,138		

В случае, когда значение pF находится в ином диапазоне от 3,01 до 4,00 и от 2,01 до 3,00, значение $C_{M(F^-)}$ увеличивается, соответственно в 10 и 100 раз.

Примеры:

1 Если pF=3,29, то $C_{M(F^-)}=5,129\ 10^{-4}$

2 Если pF=2,87, то $C_{M(F^-)}=1,349\ 10^{-3}$

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

FEDERAL STATE
UNITARY ENTERPRISE
"D.I.MENDELEYEV INSTITUTE
FOR METROLOGY"
(VNIIM)

ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
"ВНИИМ
им.Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА"

19, Moskovsky pr.,
St. Petersburg,
190005, Russia

Fax: 7 (812) 713-01-14
Phone: 7 (812) 251-76-01
e-mail: gost.e-ecolog.ru
http:// www.vniim.ru

190005, Россия,
г. Санкт-Петербург
Московский пр., 19

Факс: 7 (812) 713-01-14
Телефон: 7 (812) 251-76-01
e-mail: gost.e-ecolog.ru
http://www.vniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО
CERTIFICATE

об аттестации методики (метода) измерений

№ 723/242-(01.00250)-2015

Методика измерений массовой концентрации твердых фторидов (по фторид-иону) в пробах промышленных выбросов в атмосферу потенциометрическим методом, разработанная ООО «Объединенная компания РУСАЛ ИТЦ» (660111, Российская Федерация, г. Красноярск, ул. Пограничников, д. 37, строение 1) и регламентированная в документе МИ № ПрВ - 2015/4 «Промышленные выбросы загрязняющих веществ в атмосферу. Методика измерений массовой концентрации твердых фторидов в газах организованных ИЗА (потенциометрический метод)» (Санкт-Петербург, Красноярск, 2015 г., 27 стр., взамен МВИ № ПрВ 2000/3), аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований, проведенных при разработке методики, а также теоретических исследований.

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

Дата выдачи свидетельства 14.12.2015

Директор Н.И. Ханов

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Таблица 1

Объект анализа	Диапазон измерений массовой концентрации твердых фторидов (по фторид-иону), C, мг/м^3	Относительная расширенная неопределенность измерений* при коэффициенте охвата k =2 U^0, %
Промышленные выбросы загрязняющих веществ в атмосферу	От 0,15 до 250 включ.	25

Примечания:

1) Результат измерений (С, мг/м^3) формируется на основе анализа одной отобранной пробы.

*2) * - соответствует границам относительной суммарной погрешности измерений (± δ, %) при Р = 0,95.*

3) Массовая концентрация твердых фторидов(по фторид-иону) приведена к нормальным условиям: T_0=273 К, P_0=760 мм рт.ст., сухой газ.

4) Метрологические характеристики методики соответствуют обязательным метрологическим требованиям, указанным в Приказе Министерства природных ресурсов и экологии РФ № 425 от 07.12.2012 г.

5) Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении к настоящему свидетельству на 7 листах.

Нормативы

Таблица 2

Наименование операции	№ пункта в методике измерений	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Норматив
Проверка приемлемости градуировочной характеристики (ГХ)	10.4.6	Модуль разности значения показателя pF градуировочного раствора (ГР) от приписанного значения, отнесенный к приписанному значению показателя pF	$K_{гх}$ = 1,5 %
Проверка приемлемости результатов определений массы фторд-иона	13.2	Модуль разности результатов двух определений, отнесенный к среднему арифметическому	(Р = 0,95) r_m = 10 %
Контроль стабильности градуировочной характеристики	15.1	Модуль относительного отклонения результата измерений массы фторид-иона в ГР от массы фторид-иона, приписанной этому раствору	(Р = 0,95) $K_{гх}$ = 6 %.
Контроль сходимости результатов измерений	15.2	Модуль разности результатов измерений, отнесенный к среднему арифметическому	(Р = 0,95) $K_{гх}$ = 17 %

pF - отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации фторид-иона i-го градуировочного раствора, соответствующий значению потенциала (E_i, мВ);

Руководитель НИО государственных эталонов
в области физико-химических измерений — Л.А. Конопелько

Ведущий инженер — Н.Н.Звягина

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

ЭКСПЕРТНОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

№ 09-2/302
от 27.07.2016 г.

В АО «НИИ Атмосфера» рассмотрена методика «Промышленные выбросы загрязняющих веществ в атмосферу. Методика измерений массовой концентрации **твердых фторидов** в газах организованных ИЗА. МИ ПрВ 2015/4 (взамен МВИ № ПрВ 2000/3), ФР.1.31.2015.20198», разработанная ОАО «РУСАЛ ВАМИ» и ООО «РУСАЛ ИТЦ».

По результатам экспертизы методика соответствует требованиям действующих государственных стандартов и других нормативных документов в области охраны атмосферного воздуха и может быть использована для измерения фтористого водорода (по фторид-иону) в диапазоне от 0,15 до 250 мг/м^3.

Срок действия экспертного заключения на методику 5 лет.

Генеральный директор **О.А. Марцынковский**

Короленко Л.И.
Тел/факс: (812) 372-57-82
gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru