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

«19» декабря 2016 г.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ВЫБРОСЫ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРУ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА В ГАЗАХ ОРГАНИЗОВАННЫХ ИЗА (фотометрический метод)

МИ ПрВ-2016/4

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

В.С. Буркат

КОПИЯ ВЕРНА
РУСАЛ
КРИВОПАЛОВА А Г
19.10.2017

Санкт-Петербург,
Красноярск
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАНА Департаментом экологии общества с ограниченной ответственностью «Объединенная компания РУСАЛ ИТЦ», адрес: 199106, г. Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., 86.

2 ВЗАМЕН МВИ № ПрВ 2000/7 «Методика выполнения измерений массовой концентрации фтористого водорода в промышленных выбросах организованного отсоса фотометрическим методом» (свидетельство об аттестации МВИ № 2420/54 - 2001 от 21.03.2001 г., выдано «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»).

3 АТТЕСТОВАНА Федеральным Государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева" (аттестат аккредитации № RA.RU.310494), адрес: 190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19.
Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 808/242- (RA.RU.310494)-2016 от 05.12.2016 г.
Регистрационный код методики измерений в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений_____

1 Назначение и область применения

1.1 Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации фтористого водорода (по фторид-иону) в пробах промышленных выбросов в атмосферу фотометрическим методом.

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

1.3 Диапазон измерений массовой концентрации фтористого водорода (по фторид-иону) и относительная расширенная неопределенность измерений приведены в таблице 1.

1.4 Мешающее влияние твердых взвешенных частиц устраняется на стадии пробоотбора.

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 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия.

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

ГОСТ 6259-75 Реактивы. Глицерин. Технические условия.

ГОСТ 10164-75 Реактивы. Этиленгликоль. Технические условия.

ГОСТ 199-78 Реактивы. Натрий уксуснокислый 3-водный. Технические условия.

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

ГОСТ 4220-75 Калий двухромово-кислый. Технические условия.

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

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

ГОСТ 3760-79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия.

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 8984-75 Силикагель-индикатор. Технические условия.

ГОСТ 3399-76 Трубки медицинские резиновые. Технические условия.

ГОСТ 14919-83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия.

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

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

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.

Примечание – При пользовании настоящей методики измерений целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования – для внутренней документации на заводском сервере, для внешней документации по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты». Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящей МИ следует руководствоваться замененным (измененным) документом.

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 фтористого водорода и относительная расширенная неопределенность приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Метрологические характеристики

Диапазон измерений массовой концентрации фтористого водорода, С, мг/м^3 (по фторид-иону)	Относительная расширенная неопределенность измерений при коэффициенте охвата k =2 U^0, %
От 0,05 до 1,0·10^3 включ.	25

Примечание:

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

2 Массовая концентрация фтористого водорода (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, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам и стандартным образцам

5.1 Средства измерений

5.1.1 Спектрофотометр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны от 590 до 610 нм, например, Unico 2800 (номер в госреестре 54737-13), допустимая погрешность установки длины волны ±1,0 нм.

5.1.2 Весы лабораторные общего назначения с пределами допускаемой погрешности не более ± 1,0 мг по ГОСТ Р 53228, например, Ohaus Discovery DV 215CD (номер в госреестре 49793-12).

5.1.3 Гири по ГОСТ 7328.

5.1.4 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.

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

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

5.1.6 Ротаметр типа ЭМИС-МЕТА 210Р (номер в госреестре 48744-11), диапазон от 0,5 до 5 дм^3/мин, пределы допускаемой погрешности ± 4 %.

5.1.7 Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2, 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.

5.1.8 Пипетки мерные с отметкой 2-2-1, 2-2-5, 2-2-10; 2-2-25 пределы допускаемой погрешности ± 0,015 см^3, ± 0,03 см^3, ± 0,04, ± 0,06 см^3 по ГОСТ 29169.

5.1.9 Пипетки мерные градуированные 2-1-2-1, 2-1-2-2, 2-1-2-5 см^3, пределы допускаемой погрешности ± 0,01, ± 0,02, ± 0,05 см^3 соответственно по ГОСТ 29227.

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

5.1 11 Секундомер механический не ниже 3 класса точности, цена деления секундной шкалы 0,2 с, пределы допускаемой погрешности ± 4,8 с.

5.1.12 Цилиндры 1-500-2, 1-1000-2 пределы допускаемой погрешности ± 5,00 см^3, ± 10,00 см^3, соответственно, по ГОСТ 1770.

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 Вспомогательное оборудование и материалы

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

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

5.2.3 Фильтровальный патрон по приложению А.

5.2.4 Фторопластовая стружка шириной 0,5 мм и толщиной 0,1 мм.

5.2.5 Волокно фторин по ГОСТ 30102.

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

5.2.7 Ступка 2 по ГОСТ 9147.

5.2.8 Пестик 1 по ГОСТ 9147.

5.2.9 Пробоотборная трубка по приложению Б.

5.2.10 Ловушки по приложению В.

5.2.11 Поглотитель Рыхтера по приложению Г.

5.2.12 Патрон фильтровальный с обогревом для отбора проб газа после аппаратов мокрой очистки по приложению Д.

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

5.2.14 Плитка электрическая бытовая по ГОСТ 14919.

5.2.15 Бутылка лабораторная вместимостью 5000 см^3, например производства Duran Group, кат. номер 9.071 987.

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

5.3 Реактивы

5.3.1 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

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

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

5.3.4 Глицерин по ГОСТ 6259, ч.д.а.

[2] Р – единица наименьшего разряда.

5.3.5 Натрий уксуснокислый трехводный по ГОСТ 19978, х.ч.

5.3.6 Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220, х.ч.

5.3.7 Государственный стандартный образец состава раствора ионов фторида, 1 мг/см^3 ГСО 8125.

5.3.8 Аммиак водный по ГОСТ 3760, ч.д.а.

5.3.9 Ализаринкомплексон по ТУ 6-09-05-489-76, ч.д.а.

5.3.10 Лантан азотнокислый шестиводный по ТУ 6-09-4676-78, ч.д.а.

5.3.11 Этиленгликоль по ГОСТ 10164, ч.

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

5.4 Стандартные образцы

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

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

6 Метод измерений

Метод измерения основан на проведении следующих операций:

- отбор пробы газа в поглотители Рыхтера, заполненные водой, через фильтрующее устройство, улавливающее мешающие взвешенные вещества, содержащиеся в газопылевой смеси; при этом, определяются параметры объекта анализа и отобранной пробы, и регистрируется объемный расход газа при отборе пробы;
- приготовление анализируемого раствора (количественный перенос поглотительного раствора в мерные колбы);
- отбор двух аликвот анализируемого раствора для приготовления фотометрируемых растворов;
- определение массы фторид-иона в каждой аликвоте фотометрируемого раствора, с использованием градуировочной характеристики, установленной по градуировочным растворам, приготовленных из ГСО состава раствора ионов фторида; вычисление среднего арифметического двух параллельных определений;
- вычисление массы фторид-иона в анализируемом растворе (в отобранной пробе);
- вычисление отобранного объема пробы и приведение его к нормальным условиям;
- вычисление массовой концентрации фтористого водорода (по фторид-иону) в анализируемом объекте, как отношение массы фторид-иона в пробе, к объему пробы, приведенному к нормальным условиям (результат измерений).

Примечание - Для отделения фтористого водорода от твердых взвешенных частиц пробу пропускают через фильтровальный патрон с фильтром из фторопластовой стружки. Определению мешают ионы алюминия, фосфата, сульфата, их влияние устраняют в процессе отбора проб, устанавливая перед поглотителями патрон с фильтром из фторопластовой стружки.

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 фтористого водорода 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 170 °С.

9.2.2 Влажность газопылевой смеси от 20 % до 100 % при температуре 25 °С.

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

9.3 Условия и параметры при отборе проб

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

9.3.2 Объёмный расход 2 $дм^3$/мин.

9.3.3 Продолжительность отбора проб в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.3.02-78.

10 Порядок подготовки к выполнению измерений

10.1 Подготовка стеклянной посуды

Стеклянную посуду заливают на 1 час хромовой смесью. Затем промывают водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой. Операция считается выполненной, если на стенках посуды не образуются отдельные капли и вода оставляет равномерную тончайшую пленку. Посуду сушат в сушильном шкафу при температуре (110±5) °С.

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

10.3.1 Приготовление исходного раствора

Исходный раствор с массовой концентрацией фторид-ионов 10 мкг/$см^3$ готовят из стандартного образца (ГСО 8125). 1,0 $см^3$ раствора ГСО отбирают при помощи пипетки вместимостью 1 $см^3$ и помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Раствор доводят дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и переносят в полимерную бутыль. 1,0 $см^3$ этого раствора соответствует 10 мкг фторид-иона.

Срок хранения в плотно закрытой полимерной посуде три месяца.

10.3.2 Приготовление рабочего раствора

Рабочий раствор с массовой концентрацией 1 мкг/см^3 готовят из исходного раствора. 10,0 см^3 исходного раствора отбирают при помощи пипетки вместимостью 10 см^3 и помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают.

Раствор готовят перед установлением градуировочной характеристики.

10.3.3 Приготовление буферного раствора pH = (4,5±0,02).

60 г трёхводного уксуснокислого натрия и 35 см^3 уксусной кислоты растворяют в 1000 см^3 дистиллированной воды.

Проверяют pH приготовленного раствора потенциометрически с использованием стеклянного электрода. При необходимости pH раствора корректируют, добавляя раствор уксусной кислоты концентрацией 1:1 приготовленный по 10.3.9 или раствор натрия гидроокиси приготовленный по 10.3.8

Срок хранения в плотно закрытой полимерной посуде девяносто дней.

10.3.4 Приготовление раствора ализаринкомплексона (0,0167 моль/дм^3)

0,643 г ализаринкомплексона суспензируют в 50 см^3 дистиллированной воды, добавляют 0,25 см^3 25 % раствора аммиака и 40 см ^{3} дистиллированной воды, нагревают до 75 °С на кипящей водяной бане до растворения навески, вводят 0,25 см^3 ледяной уксусной кислоты, быстро перемешивают и после охлаждения до комнатной температуры разбавляют дистиллированной водой до 100 см^3. Раствор отфильтровывают в сухую колбу.

Срок хранения в тёмном месте шесть месяцев.

Примечание - Если при приготовлении раствора ализаринкомплексона после добавления уксусной кислоты выпадает заметный осадок, в составной реактив вводят больший объём ализаринкомплексона, молярное отношение которого к лантану должно быть 1:1. Этот объём находят экспериментально для каждой партии ализаринкомплексона.

Для этого готовят серию составных растворов с постоянной концентрацией глицерина (35 см^3), буферного раствора (8 см^3), лантана азотнокислого (1 см^3) и переменной концентрацией ализаринкомплексона (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 см^3) и разбавляют дистиллированной водой до 50 см^3 (серия А).

В мерные колбы ёмкостью 50 см^3 помещают по 2,0 см^3 исходного раствора фтористого водорода, по 15 см^3 приготовленных составных растворов серии А и разбавляют дистиллированной водой до метки (серия В), измеряют оптическую плотность в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 10 мм при длине волны от 590 до 610 нм относительно соответствующих растворов, не содержащих фтор.

Полученные данные используют для построения кривой насыщения: по оси ординат наносят значения оптических плотностей, а по оси абсцисс - объём раствора индикатора в см^3, введенный в составной раствор серии А. Находят по кривой объём индикатора, при котором наблюдается максимальное значение оптической плотности. Вычисляют отношение этого объёма к взятому объёму раствора азотнокислого лантана. Эта величина показывает, во сколько раз больше (чем раствора лантана), нужно взять объём раствора индикатора при приготовлении составного реактива.

10.3.5 Приготовление раствора лантана азотнокислого (0,0167 моль/дм^3)

0,723 г лантана азотнокислого шестиводного растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды.

Срок хранения тридцать дней.

10.3.6 Приготовление составного реактива

В бутыль вместимостью 5000 см^3 последовательно вводят при перемешивании после каждого реактива 3500 см^3 глицерина, 800 см^3 буферного раствора, необходимый объём ализаринкомплексона, найденный экспериментально, 100 см^3 раствора азотнокислого лантана, 500 см^3 дистиллированной воды. Через сутки раствор готов для использования. Раствор устойчив длительное время (до шести месяцев) при хранении в плотно закрытой посуде в тёмном месте.

10.3.7 Приготовление поглотительного раствора для отбора проб при отрицательной температуре воздуха

Поглотительным раствором при отрицательной температуре воздуха служит 60 %-ный водный раствор глицерина или 50 %-ный водный раствор этиленгликоля (температура замерзания минус 40 °С).

10.3.8 Приготовление раствора натрия гидроокиси

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 пластиковой посуде 1 год.

10.3.9 Кислота уксусная, раствор 1:1

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

Срок хранения в пластиковой посуде не ограничен.

10.4 Построение градуировочной характеристики

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

10.4.2 Градуировочную характеристику, выражающую зависимость массы фторид-иона от значения оптической плотности раствора, устанавливают по пяти сериям градуировочных растворов. Устанавливают две градуировочные характеристики отдельно для диапазонов от 1 до 5 мкг и от 5 до 35 мкг.

10.4.3 Градуировочные растворы готовят в мерных колбах вместимостью 50 см^3 согласно таблице 2 в трех сериях.

Таблица 2 - Приготовление градуировочных растворов

Наименование раствора	Номер градуировочного раствора в серии									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем рабочего раствора, см^3	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	-	-	-	-
Объем исходного раствора, см^3	-	-	-	-	-	-	1,0	1,5	2,0	2,5
Объем составного реактива, см^3	во все колбы по 15 см^3									
Объем воды дистиллированной, см^3	до метки									
Масса фторид-иона, мкг в 50 см^3 раствора	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0

Измерение оптической плотности производят через 30 минут после смешивания реактивов при длине волны от 590 до 610 нм относительно «нулевого» раствора.

Для растворов, содержащих от 1,0 до 5,0 мкг фторид-иона используют кювету с расстоянием между рабочими гранями 50 мм; для растворов, содержащих от 5,0 до 25,0 мкг фторид-иона, используют кювету с расстоянием между рабочими гранями 10 мм.

Растворы устойчивы 8 часов.

10.4.4 Измеряют оптическую плотности i-го градуировочного раствора по трем сериям. Находят среднее арифметическое значение оптической плотности i-го градуировочного раствора.

Результаты измерений оптической плотности каждого раствора признают приемлемыми при выполнении условия:

$$\frac{D_i^{max} - D_i^{min}}{\overline{D}_i} \cdot 100 \le d_D, \qquad (1)$$

где D_i^{max} и D_i^{min} – оптическая плотность i-го градуировочного раствора, максимальное и минимальное значение по пяти сериям;

$\overline{D}_i$ - оптическая плотность i-го градуировочного раствора, среднее арифметическое значение по трем сериям

d_D – норматив приемлемости измерений оптической плотности, %, при P = 0,95;

d_D = 15 %.

10.4.5 Устанавливают градуировочную характеристику, которая описывается линейным уравнением:

$$m = A + B \cdot D, \quad (2)$$

где m – масса фторид-иона в анализируемом растворе, мкг;

D – оптическая плотность анализируемого раствора;

A и B – коэффициенты.[3]

10.4.6 Проверка приемлемости градуировочной характеристики

Проверяют отклонение среднего арифметического значения оптической плотности i-го градуировочного раствора по трем сериям от соответствующего значения оптической плотности градуировочной характеристики.

Градуировочную характеристику признают приемлемой при выполнении условия:

$$\frac{\left|\overline{D_i} - D_i^{ex}\right|}{D_i^{ex}} \le d_{ex}, \quad (3)$$

где $\overline{D_i}$ – оптическая плотность i-го градуировочного раствора, среднее арифметическое значение по пяти сериям;

D_i^{ex} - оптическая плотность раствора, найденная по градуировочной характеристике;[4]

d_{ex} – норматив приемлемости ГХ, %,

d_{ex} = 8 %.

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.

При отборе проб газа после аппаратов мокрой очистки используют фильтровальный патрон с обогревом (приложение Д), состоящий из фторопластовой трубки с набивкой из фторопластовой стружки и электрообогревателя, автоматически поддерживающего температуру внутри патрона 150 °С во время пропускания газа через патрон с объёмным расходом от 1,5 до 2,0 дм^3/мин.

Фильтровальный патрон набивают фторопластовой стружкой таким образом, чтобы при пропускании газа с объёмным расходом от 0,2 до 0,27 дм^3/с (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 металлическая сеточка (для предотвращения механических потерь).

---

[3] Обработка полученных результатов производится на ПК с использованием програмного обеспечения прибора или с помощью программных приложений позволяющих автоматически получать требуемое уравнение, например Microsoft Office Excel и др.

[4] Значение оптической плотности градуировочной характеристики рассчитывают по формуле:

$$D_i^{ex} = \frac{m_i - A}{B}, \quad (4.1)$$

где A, B – коэффициенты линейного уравнения;

m_i - масса фторид-иона в i-ом градуировочном растворе, мг.

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.

10.5.3 Подготовка гирлянды

Для предотвращения получения недостоверных (завышенных) результатов при измерении низких концентраций фтористого водорода в промышленных выбросах (меньше 1,0 мг/м^3) не следует использовать поглотители Рыхтера, использовавшиеся ранее для отбора проб газа с более высокой концентрацией фтористого водорода (больше 1 мг/м^3). Рекомендуется заранее разделить все поглотители на две части (для низких и для высоких концентраций).

Гирлянда состоит из трех поглотителей Рыхтера и ловушки. Поглотители заполняют свежеперегнанной дистиллированной водой (или поглотительного раствора, п. 10.3.7) в объеме 10 см^3. Для предотвращения поглощения фтористого водорода резиновыми трубками поглотители и ловушку соединяют встык. Открытые концы первого поглотителя и ловушки закрывают заглушками.

11 Отбор проб

11.1 Отбор проб сухих газов

Собирают схему пробоотбора по приложению Е. Для удаления мешающих взвешенных частиц используют фильтрующие патроны, изготовленные из полиэтилена или фторопласта, заполненные фторопластовой стружкой. Фильтровальный патрон соединяют с пробоотборной трубкой, к которой подсоединяют гирлянду, состоящую из поглотителей Рыхтера, заполненных дистиллированной водой или поглотительным раствором, и ловушки. Для предотвращения поглощения фтористого водорода резиновыми трубками пробоотборную трубку и гирлянду соединяют встык. Перед ротаметром устанавливают сосуд, заполненный индикаторным силикагелем, для улавливания паров воды. Далее подсоединяют ротаметр с двумя кранами и вакуумметром. Проверяют герметичность собранной схемы. Для этого до ввода патрона с пробоотборной трубкой в газоход устанавливают расход газа до 2 дм^3/мин по ротаметру и закрывают носик патрона. При соблюдении герметичности поплавок ротаметра должен опуститься до нуля. Если этого не происходит, то ищут причину негерметичности и устраняют ее.

После этого вводят пробоотборную трубку с патроном в газоход таким образом, чтобы носик патрона был направлен по ходу газового потока (в этом случае в патрон попадает меньше пыли). При наличии в газоходе разрежения перед вводом фильтровального патрона в газоход устанавливают по ротаметру небольшой (от 1 до 2 дм^3/мин) объёмный расход газа.

При ожидаемой массовой концентрации фтористого водорода до 50 мг/м^3, на ротаметре устанавливают объемный расход газа 2 дм^3/мин, при ожидаемой массовой концентрации фтористого водорода св. 50 мг/м^3, объемный расход газа 1 дм^3/мин. Крепление пробоотборной трубки в штуцере должно быть герметичным. В течение всего отбора пробы с помощью кранов объемный расход газа и разрежение у ротаметра поддерживают постоянным. Для этого краном, расположенным перед вакуумметром, создают дополнительное сопротивление от 13,3 кПа до 20 кПа. По мере роста сопротивления системы в течение отбора открывают кран, расположенный после ротаметра.

Продолжительность отбора пробы 20 минут.

Во время отбора фиксируют атмосферное давление, температуру газа в газоходе, температуру газа у ротаметра, разрежение (давление) в системе, объемный расход и продолжительность отбора.

При разрежении в газоходе после окончания отбора снижают объёмный расход, например до значений от 1,0 до 1,5 дм^3/мин, вынимают патрон из газохода, а затем отключают побудитель расхода. Отсоединяют гирлянду, закрывают открытые концы первого поглотителя и ловушки заглушками (для предотвращения попадания фтористого водорода из наружного воздуха) и передают пробу в лабораторию на анализ.

Срок хранения отобранной пробы не более 24 часов.

11.2 Отбор проб влажных газов

Собирают схему пробоотбора, используя обогреваемый патрон для отбора влажных газов, проверяют схему на герметичность, включают обогрев, помещают обогреваемый патрон в газоход, зажимами устанавливают объемный расход газа в пределах от 0,5 до 2,5 дм^3/мин (оптимальное значение - 2,0 дм^3/мин) и разрежение от 13,3 кПа до 20 кПа. Все последующие операции проводят согласно 11.1.

Продолжительность отбора 20 минут.

12 Порядок выполнения измерений

12.1 Приготовление растворов, по 10.3.

12.2 Построение градуировочной характеристики, по 10.4.

12.3 Отбор проб по пункту 11.

12.4 В лаборатории раствор из поглотителей переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 или 100 см^3 в зависимости от массовой концентрации.

12.5 Поглотители не менее трёх раз промывают небольшими порциями дистиллированной воды, собирая промывные воды в ту же мерную колбу. Объём раствора в мерной колбе доводят дистиллированной водой до метки.

12.6 В мерные колбы вместимостью 50 см^3 отбирают две аликвоты (в зависимости от ожидаемой массовой концентрации), приливают по 15 см^3 составного реактива, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Рекомендуемая зависимость объема мерной колбы, объема аликвоты от величины ожидаемой концентрации фтористого водорода (в пересчете на фторид-ион) представлена в таблице 3.

Таблица 3 - Рекомендации по приготовлению анализируемого раствора

Диапазон измеряемых концентраций, мг/м^3	Объёмный расход, дм^3/мин	Продолжительность отбора, мин.	Объём отобранной пробы, дм^3	Объём мерной колбы, $V_{к1}$, см^3	Объём аликвоты, взятый для разбавления, $V_{ал1}$ см^3	Объём мерной колбы, взятой для разбавления, $V_{к2}$ см^3	Объём аликвоты, взятый для фотометрирования, $V_{ал2}$, см^3
От 0,05 до 1,0	2	20	40	50	-	-	25
Св. 1,0 до 15	2	20	40	50	-	-	2,0
Св. 15 до 50	2	20	40	100	-	-	1,0
Св. 50 до 100	1	20	20	100	10	50	1,0
Св. 100 до $1{,}0\cdot10^3$	1	20	20	100	5	50	1,0

12.7 Через 30 минут фотометрируют в кювете с расстоянием между рабочими гранями 50 мм - розовые растворы, в кювете с расстоянием между рабочими гранями 10 мм - фиолетовые растворы при длине волны от 590 до 610 нм относительно «нулевого» раствора.

12.8 При отборе проб с использованием поглотительного раствора, содержащего глицерин или этиленгликоль, в «нулевой» раствор необходимо внести поглотительный раствор объёмом таким же, какой содержится в аликвоте анализируемого раствора. Этот объём ($V_п$, см^3) можно рассчитать следующим образом:

$$V_п = \frac{V_1}{V} \cdot V_2, \quad (4)$$

где V_1 - объём поглотительного раствора, использованный для отбора пробы, см^3 (обычно V_1 имеет значение от 20 до 25 см^3);

V - общий объём анализируемого раствора, см^3;

V_2 - аликвота анализируемого раствора, см^3.

12.9 Результатом измерения массы фторид-иона в аликвоте раствора является среднее арифметическое значение при выполнении условия:

$$\frac{|m' - m''|}{m} \cdot 100 \le r_m, \quad (5)$$

где m', m'' – масса фторид-иона в аликвоте анализируемого (холостого) раствора, результаты двух параллельных определений, значения установлены по ГХ, формула (2), мкг;

m - масса фторид-иона в аликвоте анализируемого (холостого) раствора, среднее арифметическое значение двух параллельных определений, мкг;

r_m - норматив, при Р = 0,95

r_m = 10 %

13 Вычисление и обработка результатов измерений

13.1 Массовую концентрацию фтористого водорода (по фторид-иону) в пробе промышленных выбросов в мг/м^3 вычисляют по формуле:

$$C = \frac{m_{F^-}}{V_0}, \quad (6)$$

где m_{F^-} - масса фторид-иона в отобранной пробе газа, рассчитанная по формуле (7), мкг;

V_0 - объём отобранной пробы газа, приведённый к нормальным условиям, вычисленный по формуле (8), дм^3.

13.2 Массу фторид-иона в отобранной пробе газа в мкг вычисляют по формуле:

$$m_{F^-} = \frac{m \cdot V_{к1} \cdot V_{к2}}{V_{ал1} \cdot V_{ал2}}, \quad (7)$$

где m - масса фторид-иона, найденная по формуле (5), мкг;

$V_{к1}$ - объем исходного анализируемого раствора, приготовленного в мерной колбе 1, см^3;

$V_{к2}$ - объем разбавленного раствора, приготовленного из исходного раствора в мерной колбе 2, см^3;

$V_{ал1}$ - объем первой аликвоты, отобранный для разбавления исходного анализируемого раствора, см^3;

$V_{ал\,2}$ - объем второй аликвоты, отобранный для фотометрирования, см^3.

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

$$V_0 = Q_p \cdot \tau \cdot \frac{T_0 \cdot (P \pm \Delta P_p)}{P_0 \cdot (273 + t_p)}, \qquad (8)$$

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.

Примечание – За результат измерений принимают значение содержания аналита в пробе, полученное при однократной реализации процедуры отбора анализа пробы.

14 Оформление результатов измерений

Полученное значение массовой концентрации фтористого водорода (по фторид-иону) округляют до разряда, который получается при вычислении значения абсолютной 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 фтористого водорода (по фторид-иону) в пробе анализируемого объекта в полном формате записывают как:

$$(C \pm 0{,}01 \times U^0 \times C)\ \text{мг/м}^3 \text{ или } C\ \text{мг/м}^3,\ U^0\,\%\ (\text{при } k = 2), \qquad (9)$$

где С – массовая концентрация фтористого водорода (по фторид-иону), вычисленная по формуле (5), мг/м^3;

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

Примеры записи:
(0,065 ± 0,02); (0,45 ± 0,11) мг/м^3
(240 ± 60); (1000 ±250) мг/м^3 или (0,24 ± 0,06)·10^3; (1,00 ± 0,25)·10^3 мг/м^3
допускается запись, например:
12 мг/м^3, U^0 = 25 % или 12 мг/м^3, δ=± 25 %

15 Контроль качества результатов измерений

15.1 Контроль градуировочной характеристики

Контроль градуировочной характеристики проводится в соответствии с планом принятым лабораторией, а также при смене реактивов. В качестве контрольных растворов используют второй

и последний градуировочный раствор. Каждый градуировочный раствор готовят в трех сериях, в соответствии с п. 10.4.3. Измерение оптической плотности каждого контрольного раствора выполняют в соответствии с п. 10.4.3, проверяя выполнение условия (1). Массу фторид-иона в каждом контрольном растворе вычисляют по уравнению (2).

Результаты контроля признаются удовлетворительными (градуировочная характеристика считают стабильной), если для каждого контрольного раствора выполняется условие:

$$\frac{\left|m_к^* - m_к\right|}{m_к} \cdot 100 \le K_{ст}, \qquad (10)$$

где $m_к^*$ – масса фторид-иона в каждом контрольном растворе, результат измерений, мкг;

$m_к$ – масса фторид-иона, приписанная каждому контрольному раствору, мкг;

$K_{ст}$ – норматив контроля, при Р = 0,95, %;

$K_{ст}$ = 10 %.

15.2 Контроль сходимости результатов измерений

Контроль сходимости результатов измерений проводится при освоении методики, и по решению руководителя лаборатории.

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:

$$\frac{(C_1 - C_2)\cdot 2}{C_1 + C_2} \cdot 100 \le K_{сх}, \qquad (11)$$

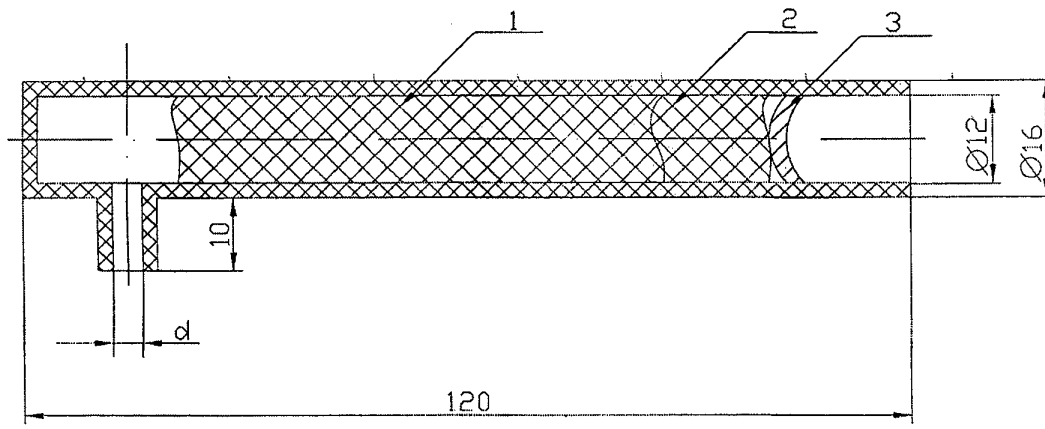
где C_1 и C_2 – результаты измерений одновременно отобранных проб газа, мг/м^3;

$K_{СХ}$ – норматив контроля, %, при Р = 0,95.

$K_{СХ}$ = 20 %.

Приложение А
«справочное»

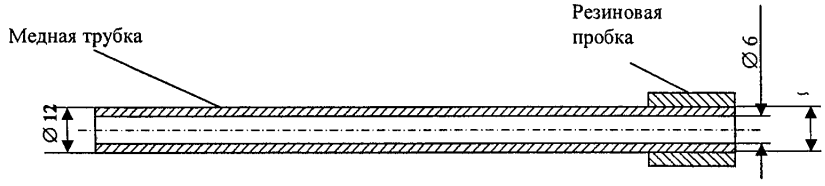
Эскиз фильтровального патрона



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

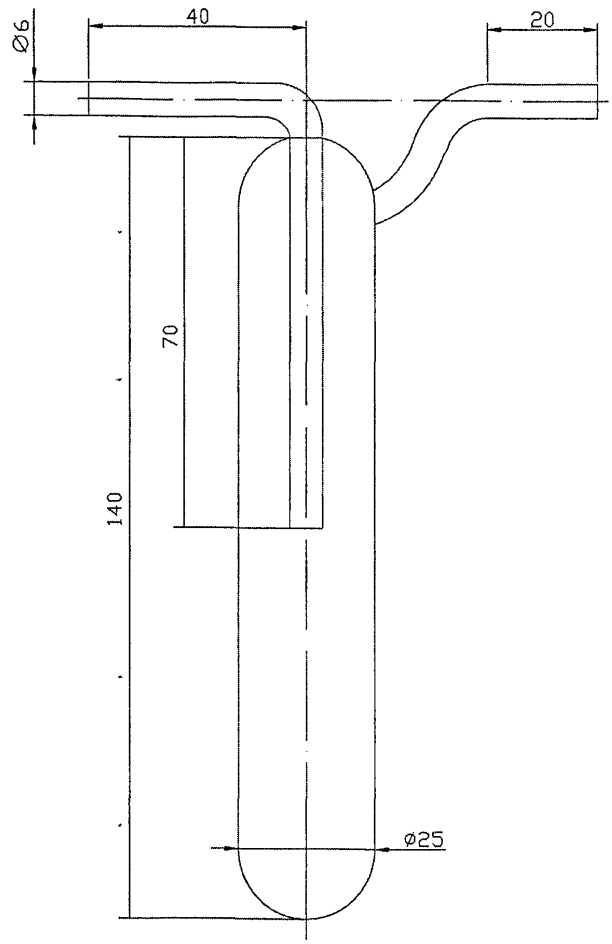
Приложение Б
«справочное»

Эскиз пробоотборной трубки



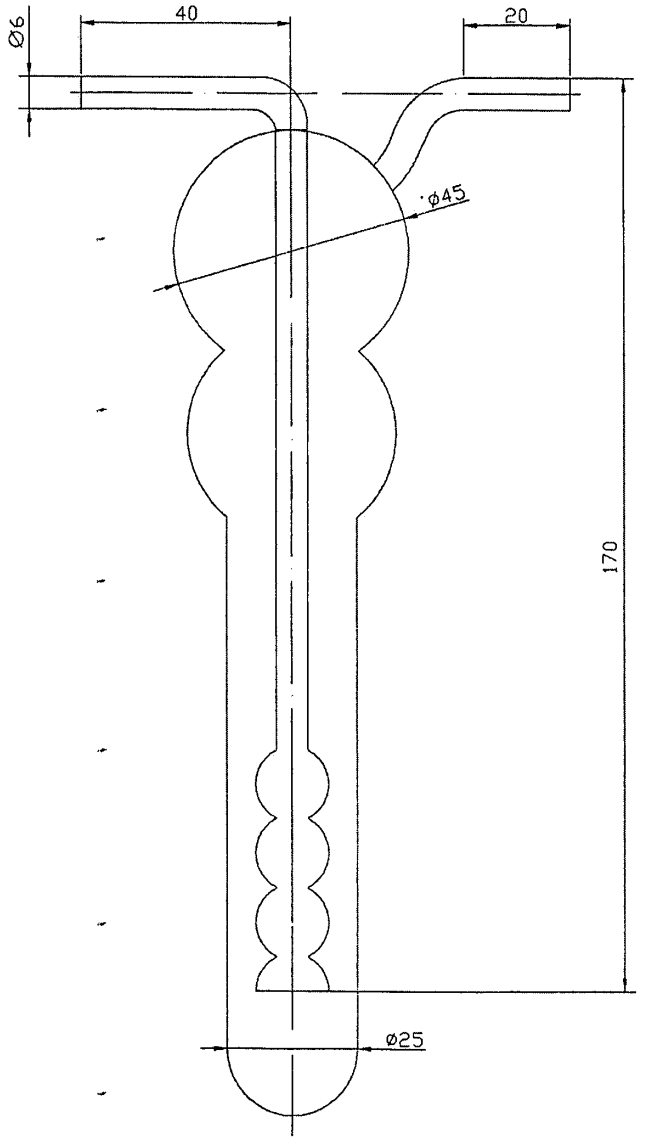
Приложение В
«справочное»

Эскиз ловушки

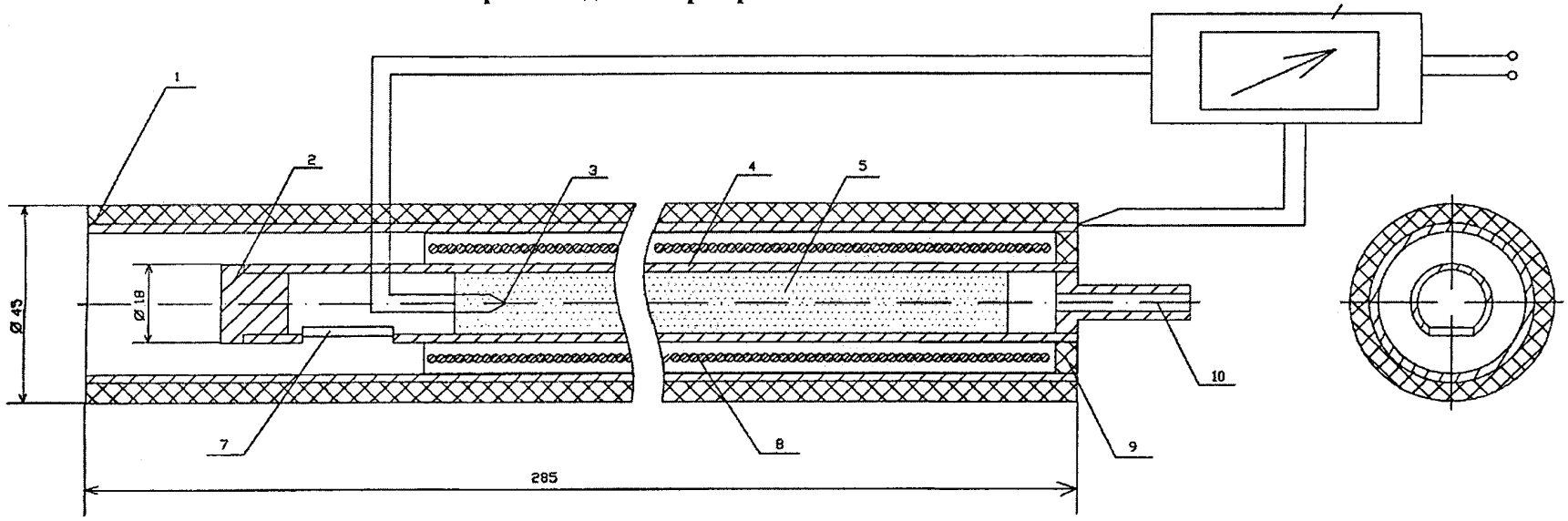


Приложение Г
«справочное»

Эскиз поглотителя Рыхтера



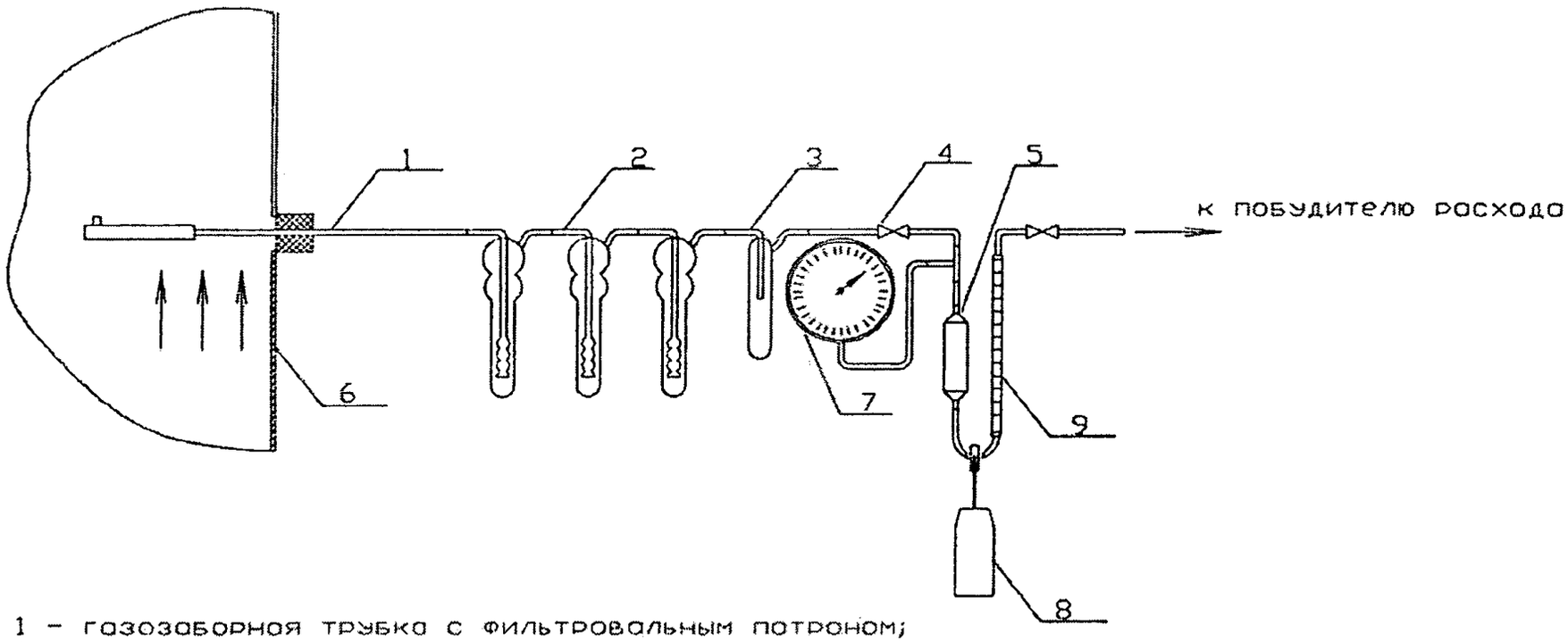
Приложение Д
«справочное»
Устройство для отбора проб влажных газов



1 – кожух;
2 – пробка;
3 – термопара;
4 – фторопластовая трубка;
5 – фторопластовая стружка;
6 – модуль контроля температуры;
7 – входное отверстие;
8 резистор;
9 – уплотнитель;
10 – штуцер выхода газа.

Приложение Е
«справочное»

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.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

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

ВНИИМ
1842

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: info@vniim.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: info@vniim.ru.
http://www.vniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО
CERTIFICATE

об аттестации методики (метода) измерений

№ 808/242- (RA.RU.310494)-2016

Методика измерений массовой концентрации фтористого водорода (по фторид-иону) в пробах промышленных выбросов в атмосферу фотометрическим методом, разработанная ООО «Объединенная компания РУСАЛ ИТЦ» (660111, Российская Федерация, г. Красноярск, ул. Пограничников, д. 37, строение 1) и регламентированная в документе МИ № ПрВ - 2016/4 «Промышленные выбросы загрязняющих веществ в атмосферу. Методика измерений массовой концентрации фтористого водорода в газах организованных ИЗА (фотометрический метод)» (г. Санкт-Петербург, г. Красноярск, 2016 г., 21 стр., взамен МВИ № ПрВ 2000/7), аттестована в соответствии с порядком, утвержденным Приказом Минпромторга России № 4091 от 15.12.2015 г., и ГОСТ Р 8.563-2009.

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

Метрологические характеристики приведены на оборотной стороне свидетельства.

Директор Подпись К.В. Гоголинский

«05» декабря 2016

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Таблица 1

Объект анализа	Диапазон измерений массовой концентрации фтористого водорода (по фторид-иону), С, мг/м^3	Относительная расширенная неопределенность измерений*, U^0, % при k =2
Промышленные выбросы загрязняющих веществ в атмосферу	От 0,05 до 1,0·10^3 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 фтористого водорода (по фторид-иону) приведена к нормальным условиям: T_0=273 К, P_0=760 мм рт.ст. и сухой газ.

4) 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 выходных сигналов спектрофотометра при градуировке и контроле	10.4.4 15.1	Размах значений оптической плотности градуировочного раствора (ГР) в трех сериях, отнесенный к среднему арифметическому	(Р = 0,95) d_D = 15 %
Проверка приемлемости градуировочной характеристики (ГХ)	10.4.6	Модуль относительного отклонения среднего значения оптической плотности ГР от соответствующего значения по ГХ	d_{cx} = 8 %.
Проверка приемлемости результатов параллельных определений массы фторд-иона	12.9	Модуль разности результатов двух определений, отнесенный к среднему арифметическому	(Р = 0,95) r_m = 10 %
Контроль градуировочной характеристики	15.1	Модуль относительного отклонения результата измерений массы фторид-иона в контрольном растворе от массы фторид-иона, приписанной этому раствору	(Р = 0,95) K_{cm} = 10 %
Контроль сходимости результатов двух параллельных измерений	15.2	Модуль разности результатов двух параллельных измерений массовой концентрации фтористого водорода (по фторид-иону), отнесенный к среднему арифметическому	(Р = 0,95) K_{cx} = 20 %

Методика соответствует обязательным метрологическим требованиям к измерениям, установленным в Приказе Министерства природных ресурсов и экологии РФ № 425 от 07.12.2012 г.

Результаты измерений по настоящей методике прослеживаются к государственному первичному эталону единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах (ГЭТ-154- 2011).

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

Руководитель лаборатории исследований физико-химических измерительных процедур — Г.Р. Нежиховский

Ведущий инженер — Н.Н.Звягина

gost.e-ecolog.ru