ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ТОИР»

190020, Санкт-Петербург, Рижский пр., д. 23, литер А

Экземпляр №_____
Генеральный директор
ОАО «ТОИР»
_____ В.С. Рязанов
«__» _____ 2016 г.

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ОАО «ТОИР»
_____ В.С. Рязанов
_____ 2011 г.

МЕТОДИКА

ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАЛЛОВ В ВЫБРОСАХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРУ И В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

М-01В/2011

Взамен методики М-01В/2001

Аттестована ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»
(аттестат аккредитации № 01.00250-2008 от 30.12.2008),
адрес: 190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр.,19

Свидетельство об аттестации методики измерений
№ 114/242-(01.00250-2008)-2011 от 17.03.2011 г.

г. Санкт-Петербург
2011

gost.e-ecolog.ru

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации элементов (металлов и неметаллов), указанных в таблице 1, в пробах промышленных выбросов в атмосферу и воздуха рабочей зоны предприятий (металлургических, радиотехнических, металлообрабатывающих и т.д. производств), при отборе проб аспирационным методом на аэрозольные фильтры АФА или фильтрующие материалы (стекловолокно, стекловату или фторопластовое волокно), последующим переводом элементов в анализируемый раствор. В анализируемом растворе измеряют массовую концентрацию ионов металлов: ***алюминия, бария, бериллия, ванадия, висмута, вольфрама, железа, кадмия, кальция, кобальта, магния, марганца, меди, молибдена, никеля, олова, свинца, титана, хрома, цинка, а также кремния, мышьяка, селена, теллура*** методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС); ***калия и натрия*** - методом эмиссионной пламенной фотометрии, а также ***ртути*** - методом ААС с использованием техники холодных паров.

Диапазон измерений массовой концентрации металлов и неметаллов* в анализируемых объектах

Таблица 1

№	Определяемый элемент	Диапазон измерений массовой концентрации элемента ($мг/м^3$)	
		Промышленные выбросы в атмосферу	Воздух рабочей зоны
1	2	3	4
1	Алюминий	от 0,050 до 50	от 0,050 до 50
2	Барий	от 0,040 до 8,0	от 0,030 до 1,0
3	Бериллий	от 0,00080 до 0,16	от 0,00050 до 0,10
4	Ванадий	от 0,20 до 20	от 0,0010 до 0,10
5	Висмут	от 0,10 до 10	от 0,25 до 10
6	Вольфрам	от 0,20 до 20	от 0,0010 до 0,10
7	Железо	от 0,010 до 100	от 0,010 до 20
8	Кадмий	от 0,0030 до 6,0	от 0,010 до 4,0
9	Кальций	от 0,10 до 40	от 0,10 до 20
10	Калий	от 0,10 до 10	от 0,10 до 10
11	Кобальт	от 0,010 до 20	от 0,010 до 5,0
12	Кремний*	от 0,20 до 30	от 0,20 до 30
13	Магний	от 0,050 до 10	от 0,50 до 5,0
14	Марганец	от 0,010 до 20	от 0,010 до 5,0
15	Медь	от 0,015 до 30	от 0,030 до 5,0
16	Молибден	от 0,10 до 10	от 0,50 до 20
17	Мышьяк*	от 0,10 до 10	от 0,20 до 0,80
18	Натрий	от 0,10 до 30	от 0,50 до 20

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
19	Никель	от 0,0020 до 10	от 0,020 до 5,0
20	Олово	от 0,20 до 30	от 0,20 до 20
21	Ртуть	от 0,00030 до 0,50	от 0,0050 до 0,50
22	Свинец	от 0,0010 до 10	от 0,0050 до 1,0
23	Селен*	от 0,050 до 10	от 0,050 до 1,0
24	Сурьма	от 0,10 до 10	от 0,20 до 5,0
25	Титан	от 0,30 до 20	от 1,0 до 20
26	Теллур*	0,0050 до 10	0,0050 до 5,0
27	Хром	от 0,00150 до 15	от 0,0150 до 10
28	Цинк	от 0,0080 до 20	от 0,080 до 10

Примечание: * - неметаллы.

2. ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

2.1 Границы относительной суммарной погрешности измерений при доверительной вероятности P=0,95: $\delta = \pm 24$ %*.

2.2 Метрологические характеристики методики соответствуют требованиям:

1. РД 52.04.59 «Охрана природы. Атмосфера. Требования к точности контроля промышленных выбросов. Методические указания»;

ГОСТ 12.1.005 «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны».

Примечание:

** - соответствуют относительной расширенной неопределенности измерений (U^0, %) при коэффициенте охвата $k = 2$.*

3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

3.1 Метод измерений заключается в отборе проб анализируемого объекта, переводе уловленных на фильтрующий материал соединений пробы газа (воздуха) в раствор и определении элементов в растворе атомно-абсорбционным методом, и методом пламенной фотометрии (натрия и калия).

3.1.1 При отборе проб измеряют объем газовоздушной смеси, прошедший через ротаметр, температуру, разрежение (давление) у ротаметра и параметры в газоходе (для изокинетичного отбора проб промышленных выбросов) или параметры окружающего воздуха рабочей зоны.

3.2 В основе метода ААС лежит измерение степени поглощения резонансного светового излучения атомами определяемого элемента в высокотемпературной зоне пламени ацетилен-воздух или закись азота – ацетилен.

Выбор способа перевода пробы в раствор зависит от определяемых элементов.

3.2.1 Сухое озоление пробы с последующим растворением зольного остатка применяется при определении алюминия, бария, ванадия, вольфрама, железа, кальция, калия, кобальта, натрия, титана, хрома, цинка.

3.2.2 Для определения бериллия, висмута, молибдена, мышьяка, олова, свинца, селена, теллура, сурьмы применяется мокрое озоление: кислотное разложение фильтра с отобранной на него пробой.

3.2.3 Для определения кадмия, магния, марганца, меди, никеля, кремния возможно применение как сухого, так и мокрого озоления.

3.2.4 Для определения ртути применяется кислотное разложение при комнатной температуре.

3.3 Зависимости выходного сигнала определяемого элемента от его массовой концентрации в растворе устанавливаются путем градуировки с помощью серии растворов, приготовленных из государственных стандартных образцов водных растворов ионов металлов.

3.4 Результатом измерения массовой концентрации элемента в растворе является среднее арифметическое двух параллельных измерений.

3.5 Массовую концентрацию элементов в пробе анализируемого объекта рассчитывают по формуле (9) или (10) методики.

4. ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, МАТЕРИАЛАМ, РЕАКТИВАМ

4.1 Средства измерений

4.1.1 Спектрофотометр атомно-абсорбционный с ртутно-гидридным генератором ГРГ –107, ТУ 4434-030-29903757 «Квант 2А» с программным обеспечением, ООО «КОРТЭК».

Набор моноэлементных ламп с полым катодом в соответствии со списком определяемых элементов.

4.1.2 Трубки напорные конструкции НИИОГАЗ, ГОСТ 17.2.4.06.

4.1.3 Трубки пылезаборные с набором наконечников, выполненные в соответствии с требованиями ГОСТ 33007.

4.1.4 Микроманометры класса точности 1,0, ТУ 14-13-015. Дифференциальный микроманометр ДМЦ-01М диапазон 0-2,0 кПа, основная приведенная погрешность измерения перепада давления для исполнения «А» не более ±1%, для исполнения «Б» - не более ±1,5 %.

4.1.5 Барометр-анероид БАМ 01 по ТУ 25-11.1513, цена деления 0,1 кПа.

4.1.6 Термометр стеклянный жидкостный, ГОСТ 28498, цена деления 1° С, диапазон 0-100 °С.

4.1.7 Аспирационное устройство, А-01, ТУ 64.1.862.

канал 5-20 дм^3/мин, приведенная погрешность ± 5%;

канал 0,2-1,0 дм^3/мин, приведенная погрешность ± 7 %.

4.1.8 Секундомер механический, ТУ 25-1819.0021 или ТУ 25-1894.003 с погрешностью не более ± 3,0 сек.

4.1.9 Цилиндры мерные ГОСТ 1770:

1-100-2, с погрешностью ± 1,00 см^3;

1-500-2, с погрешностью ± 5,00 см^3;

1-1000-2, с погрешностью ± 10,00 см^3.

4.1.10 Колбы мерные ГОСТ 1770:

2-10-2, с погрешностью ± 0,05 см^3;

2-25-2, с погрешностью ± 0,08 см^3;

2-50-2, с погрешностью ± 0,12 см^3;

2-100-2, с погрешностью ± 0,20 см^3;

2-500-2, с погрешностью ± 0,50 см^3;

2-1000-2, с погрешностью ± 0, 80 см^3;

4.1.11 Пипетки градуированные, ГОСТ 29227, вместимостью:

0,5 см^3, 1-го класса точности, с погрешностью ±0,005 см^3;

1,0 см^3, 2-го класса точности, с погрешностью ±0,01 см^3;

5,0 см^3, 2-го класса точности, с погрешностью ±0,05 см^3;

10,0 см^3, 2-го класса точности, с погрешностью ±0,1 см^3;

25,0 см^3, 2-го класса точности, с погрешностью ±0,2 см^3.

4.1.12 Весы неавтоматического действия, ГОСТ Р 53228, специального класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой деления 0,1 мг.

4.1.13 Набор гирь Г-2-210, класса точности F1 ГОСТ OIML R 111-1-2009.

4.2. Стандартные образцы состава водных растворов катионов:

№ п/п	*Регистрационный номер государственного стандартного образца (ГСО)*	*Номинальное значение массовой концентрации ионов, г/дм^3*	*Наименование иона*
4.2.1	ГСО 7854-2000	1,00	Алюминий
4.2.2	ГСО 7107-94	1,00	Барий
4.2.3	ГСО 7759-2000	0,10	Бериллий
4.2.4	ГСО 7774-2000	1,00	Ванадий

4.2.5	ГСО 8032-94/8034-94	1,00	Железо
4.2.6	ГСО 6690-93/6692-93	1,00	Кадмий
4.2.7	ГСО 8092-94/8094-94	1,00	Калий
4.2.8	ГСО 8065-94/8067-94	1,00	Кальций
4.2.9	ГСО 8089-94/8091-94	1,00	Кобальт
4.2.10	ГСО 8934-2008	1,00	Кремний
4.2.11	ГСО 7190-95	1,00	Магний
4.2.12	ГСО 7875-2000	1,00	Марганец
4.2.13	ГСО 7998-93/8000-93	1,00	Медь
4.2.14	ГСО 8086-94	1,00	Молибден
4.2.15	ГСО 7143-95	0,10	Мышьяк
4.2.16	ГСО 8062-94	1,00	Натрий
4.2.17	ГСО 7873-2000	1,00	Никель
4.2.18	ГСО 7238-96	1,00	Олово
4.2.19	ГСО 8004-93/8006-93	1,00	Ртуть
4.2.20	ГСО 7012-93/7014-93	1,00	Свинец
4.2.21	ГСО 7340-96	1,00	Селен
4.2.22	ГСО 7203-95	1,00	Сурьма
4.2.23	ГСО 7205-95/7207-95	1,00	Титан
4.2.24	ГСО 10204-2013	1,00	Хром
4.2.25	ГСО 7837-2000	1,00	Цинк
4.2.26	ГСО 8463-2003	1,00	Висмут
4.2.27	ГСО 9117-2008	1,00	Вольфрам
4.2.28	MSTEN компании Inorganic Ventures	1,00	Теллур
4.2.29*	ГСО 7272-96, РМ -2	0,50	железо
		0,10	никель
		0,10	свинец
		0,10	марганец
		0,10	цинк

Границы относительной погрешности аттестованного значения при Р = 0,95 ± (1,0 -2,0) %.

Допустимое отклонение от номинального значения ± 5 %.

* - применяют для контроля правильности измерений массы элемента нанесенного на фильтр, п. 14.2.

4.3. Вспомогательные устройства

4.3.1 Фильтры бумажные обеззоленные, синяя лента, ТУ 6-09-1678.

4.3.2 Стаканы стеклянные вместимостью 50, 100, 150, 250 $см^3$, ГОСТ 25336.

4.3.3 Электроплита, ГОСТ 14919.

4.3.4 Баня песчаная любого типа.

4.3.5 Фильтры аэрозольные АФА-ХА, АФА-ВП, ТУ 95-740.

4.3.6 Волокно фторин, ТУ 6-06-9-120.

4.3.7 Стекловата или вата гигроскопическая по ГОСТ 5556 , высушенная при температуре 105 °С в течение 1 ч.

4.3.8 Печь муфельная, ТУ 16-531.704.

4.2.9 Шкаф сушильный типа СНОЛ, ТУ 16-531-299.

4.3.10 Тигли фарфоровые №3, ГОСТ 9147.

4.3.11 Тигли и чашки платиновые (стеклоуглеродные, графитовые, золотые), ГОСТ 6563.

4.3.12 Щипцы тигельные, ТУ 64-1.973.

4.3.13 Пробирки из фторопласта емкостью 15 $см^3$, ТУ 95-173, ТУ-95-337.

4.3.14 Эксикатор, ГОСТ 25336.

4.3.15 Трубки медицинские резиновые типа 1, ГОСТ 3399 или полиэтиленовые, ГОСТ 18599.

4.3.16 Фильтродержатели, ТУ 95-72-05.

4.3.17 Термостойкие стаканы, ГОСТ 25336.

4.3.18 Ловушки для капель типа К-29, ТУ25-11-227.

4.4 Реактивы

4.4.1 Кислота азотная ОСЧ-33-5, ГОСТ 11125.

4.4.2 Кислота соляная, х.ч., ГОСТ 14261.

4.4.3 Динитрооксид (закись азота) медицинский, ГОСТ 949.

4.4.4 Натрия гидроокись, х.ч., ГОСТ 4328.

4.4.5 Перекись водорода, ГОСТ 177.

4.4.6 Кислота хлорная, х.ч., ТУ 6-09-2878.

4.4.7 Кислота серная, х.ч., ГОСТ 4204.

4.4.8 Вода бидистиллированная, ТУ 6-09-2502.

4.4.9 Кислота фтористоводородная, ч.д.а., ГОСТ 10484.

4.4.10 Кислота ортофосфорная, х.ч., ГОСТ 6552.

4.4.11 Квасцы алюмокалиевые (калий-алюминий сернокислый 12-водный), ч.д.а.,

ГОСТ 4329.

4.4.12 Пиросульфат калия (безводный), ч.д.а., ГОСТ 7172.

4.4.13 Ацетилен растворенный технический в баллонах с редуктором, ГОСТ 5457.

4.4.14 Воздух сжатый, ГОСТ 17433.

4.4.15 Спирт этиловый, ГОСТ Р 51999.

4.4.16 Гидроксиламина гидрохлорид, ч.д.а., ГОСТ 5456.

4.4.17 Олово двухлористое дигидрат, ч.д.а., ТУ 6-09-5393.

4.4.18 Калий двухромовокислый, х.ч., ГОСТ 4220.

4.4.19 Калий марганцевокислый, х.ч., ГОСТ 20490.

Примечание: Допускается использование других средств измерений и ГСО, с метрологическими характеристиками не хуже указанных в п.4.1 и п.4.2, а также вспомогательных приспособлений, посуды и реактивов, в том числе импортных, не уступающих по своим характеристикам, указанным в п. 4.3 и 4.4.

Все средства измерений должны быть поверены в установленном порядке.

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

5.1 Организацию обучения персонала безопасности труда производят по ГОСТ 12.0.004.

5.2 Отбор проб производственных газо-воздушных смесей производят с учетом инструкций по технике безопасности, действующих на каждом предприятии.

5.3 Работы, связанные с отбором проб на высоте, допускается проводить только при наличии прочных и устойчивых площадок, огражденных перилами по ГОСТ 33007.

5.4 Необходимо соблюдать правила электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019.

5.5 Работы при подготовке и анализе проб должны выполняться с соблюдением правил техники безопасности, регламентируемых «Основными правилами безопасной работы в химической лаборатории».

5.6 При работе с реактивами необходимо соблюдать требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.4.021.

5.7 Исполнители должны соблюдать меры предосторожности и техники безопасности при работе со спектрофотометрами в соответствии с инструкциями, прилагаемыми к приборам.

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

5.9 При проведении анализов в воздухе рабочей зоны возможно выделение вредных веществ. Контроль за содержанием вредных веществ следует выполнять периодически в соответствии с ГОСТ 12.1.005, ГОСТ 12.1.006. Рабочие места должны соответствовать требованиям ГОСТ 12.2.032 и ГОСТ 12.2.033.

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПЕРСОНАЛА

Измерения по методике должны выполнять лица, имеющие квалификацию инженера-химика, владеющие техникой проведения работ в области аналитической химии, атомно-абсорбционной спектроскопии, а также имеющие опыт работы в области техники проведения аэродинамических измерений в газоходах.

Пробоотбор и пробоподготовку может осуществлять лаборант или техник, имеющий навыки работы в химической лаборатории и квалификацию не ниже 5 разряда.

7. ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1 Условия в газоходе и окружающей среде при отборе проб промышленных выбросов в атмосферу приведены в таблице 2.

Таблица 2

Условия	*Метод отбора*	
	внешняя фильтрация	*внутренняя фильтрация*
Температура отходящих газов, °С	от +2 до +60	от +2 до +350
Давление (разрежение) в газоходе, кПа	± 4	± 4
Линейная скорость в газоходе, м/с	от 2 до 20	от 2 до 20
Массовая концентрация водяных паров в газоходе, г/м^2	до 5	80
Запыленность в газоходе, мг/м^3	не более100	не более 1000
Атмосферное давление, кПа	84 ÷106	84 ÷106
Температура окружающей среды, °С	от -5 до +40	

7.2 Условия в помещении при отборе проб воздуха рабочей зоны:

Температура воздуха, °С	до + 40
Относительная влажность воздуха, %	не более 80
Атмосферное давление, кПа	84-106
Запыленность, мг/м^3	не более100

7.3 Условия в помещении лаборатории при выполнении измерений:

Температура окружающего воздуха, °С	20±5
Относительная влажность воздуха, %	не более 80
Атмосферное давление, кПа	84-106
Частота переменного тока, Гц	50±1
Напряжение в сети, В	220±10

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка к отбору проб

8.1.1 Отбор проб промышленных выбросов, их хранение и транспортировка производятся в соответствии с ГОСТ 33007 «Оборудование газоочистное и пылеулавливающее. Методы определения запыленности газопылевых потоков. Общие технические требования и методы контроля».

Наиболее важными факторами при отборе проб на запыленность являются: выбор места отбора и расход газа при отборе.

Место для замера выбирают в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.4.06, ГОСТ 17.2.4.07. Отбор проб следует производить в установившемся потоке газа при стабильном технологическом режиме работы обследуемого оборудования. Измерительное сечение следует выбирать на прямом участке газохода (предпочтительнее вертикальный участок) на расстоянии пяти-шести диаметров газохода после места возмущения потока газа и трех-четырех диаметров газохода до возмущения потока газа (задвижка, дроссель, повороты, вентиляторы и т.д.). Если нельзя выбрать мерное сечение, отвечающее этим требованиям, то можно проводить измерения на прямолинейном участке газохода, разбив его в соотношении, приблизительно, 3:1 в направлении движения потока.

8.1.2 К стенке газохода в измерительном сечении монтируются штуцера и привариваются патрубки длиной 20-50 мм по ГОСТ 380, диаметром не менее 36 мм для ввода напорных и пылезаборных трубок. На газоходе круглого сечения штуцера монтируются по двум взаимно перпендикулярным осям, а на газоходе прямоугольного сечения – на перпендикулярных друг другу стенках газохода.

Участок газохода с измерительным сечением следует оборудовать рабочей площадкой и лестницей к ней. На площадке необходимо предусмотреть место для хранения и размещения измерительной аппаратуры.

Для получения надежных результатов при расчете скорости (расхода) газа в газоходе определяют поле скоростей в соответствии с ГОСТ 17.2.4.06 «Охрана природы. Атмосфера. Методы определения скорости и расхода газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения».

Собирают схему, состоящую из пневмометрических трубок и микроманометров, замеряют температуру и давление газа в газоходе.

Отбор проб и измерение термодинамических параметров газа целесообразно проводить в одном и том же сечении газохода, при отсутствии крупных частиц пыли (более 10 мкм) и равномерном распределении скоростей газа по сечению газохода. Модуль относительного отклонения скорости газа в точке измерений от средней скорости потока не должен превышать 15 %, при выполнении этого условия отбор может производиться в одной

точке измерительного сечения, в противном случае, для оценки поля концентраций загрязняющих веществ, отбор проб проводят параллельно в нескольких точках.

Во избежание ошибок при отборе проб, необходимо соблюдать условие изокинетичности отбора проб: равенство скорости газа в газоходе в точке отбора пробы и скорости движения газа в устье наконечника пробоотборной трубки.

Для того чтобы одной и той же пробоотборной трубкой можно было отбирать пробы при различных скоростях газового потока в газоходе, пробоотборная трубка снабжена комплектом сменных наконечников разного диаметра (от 3 до 10 мм).

Предварительный расчёт объёмного расхода газа при отборе пробы в условиях газохода рассчитывают по формуле:

$$Q_Г = \frac{3.14 \cdot d^2 \cdot 10^{-4} \cdot \omega_г \cdot 10 \cdot 60}{4} = 4{,}71 \cdot 10^{-2} \cdot d^2 \cdot \omega_г \qquad (1)$$

где $Q_г$ - необходимый объёмный расход газа при отборе пробы из газохода в условиях газохода, дм^3/мин;

d - диаметр сменного наконечника (от 3 до 10), мм;

$\omega_г$ - скорость газа в газоходе, м/с.

В фильтродержатель (или патронодержатель) помещают пробный фильтр (или патрон). Включают аспиратор, на ротаметре устанавливают объемный расход, рассчитанный по формуле (1), и проверяют собранную схему на герметичность следующим образом: плотно закрывают отверстие наконечника, наблюдают за положением поплавка. Если в течение 30 секунд поплавок ротаметра достигнет нулевой отметки, установка считается герметичной. Пробоотборную трубку устанавливают в газоход и через 2 -3 минуты измеряют параметры газовоздушной смеси у ротаметра.

После прохождения газовоздушной смеси через всю пробоотборную систему ее объем изменяется за счёт изменения температуры и сопротивления у ротаметра. Объемный расход газа, который необходимо устанавливать на ротаметре ($Q_р$, дм^3/ мин) при отборе пробы, рассчитывают по формуле:

$$Q_р = \frac{Q_г(273 + t_р) \cdot (P \pm \Delta P_г)}{(273 + t_г) \cdot (P \pm \Delta P_р)} \qquad (2)$$

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

P - атмосферное давление, кПа;

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

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

$\Delta P_р$ - избыточное давление (+) разряжение (-) газа у ротаметра, кПа.

Пробный фильтр (патрон) извлекают из фильтродержателя и помещают в него фильтр (патрон) для отбора пробы.

Для отбора проб газа методами внешней и внутренней фильтрации собирают установку в соответствии с рис. 1а и1б:

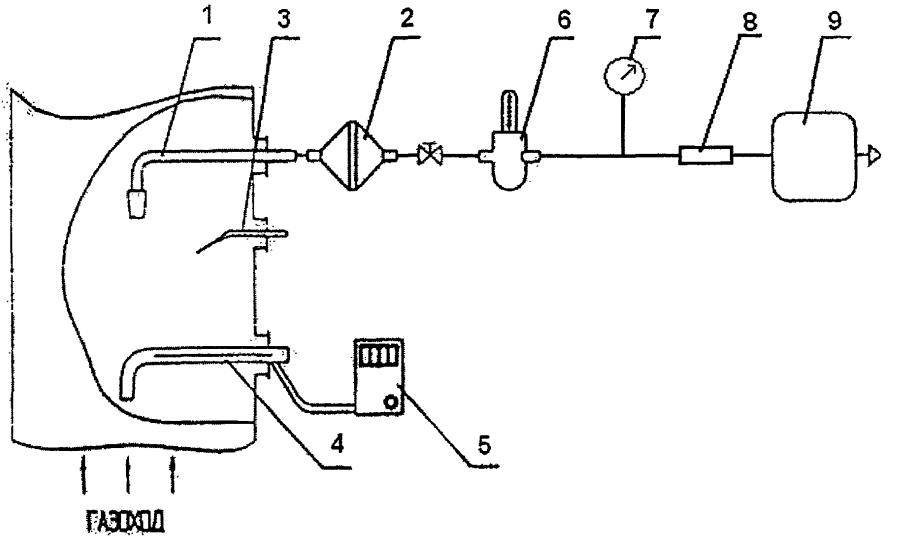


Рисунок 1а - Схема установки для отбора пробы методом внешней фильтрации

1 – пылезаборная трубка с калиброванным наконечником; 2 – фильтродержатель АФА; 3 – термометр ТЦМ; 4 – напорная трубка; 5 – дифманометр ДМЦ; 6 – термометр стекляый; манометр; 8 – патрон с силикагелем; 9 - аспирационное устройство.

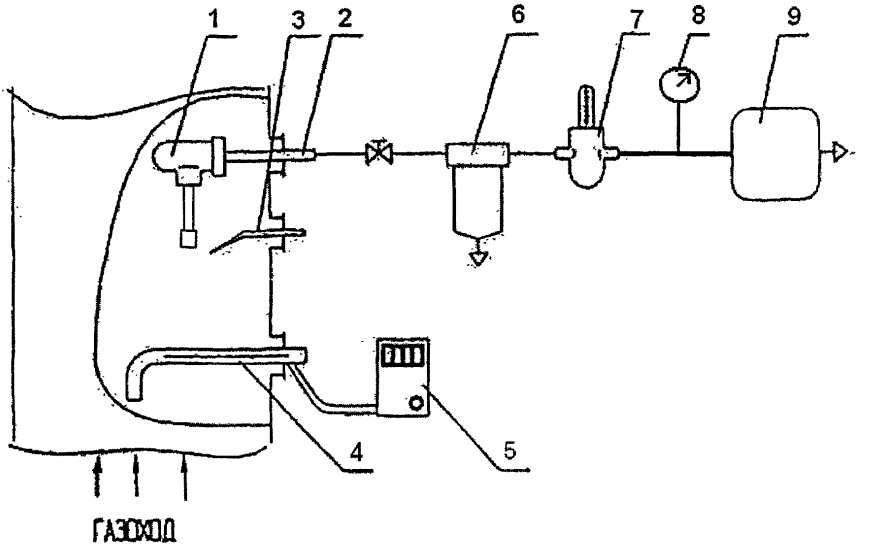


Рисунок 1б - Схема установки для отбора проб методом внутренней фильтрации

1 – патрон со стекловолокном (ватой или фторином); 2 – пробоотборный зонд с наконечником; 3 – термометр ТЦМ; 4 – напорная трубка; 5 – дифманометр ДМЦ; 6 – сброс конденсата; 7 – термометр стеклянный; 8 – манометр; 9 - аспирационное устройство.

8.1.2 Отбор проб воздуха рабочей зоны производится в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

Для отбора проб воздуха собирают установку в соответствии с рис. 1в.

Фильтры закрепляют в специальных фильтродержателях, в которых диаметр выреза соответствует рабочей поверхности фильтра. Собранную схему пробоотбора проверяют на герметичность.

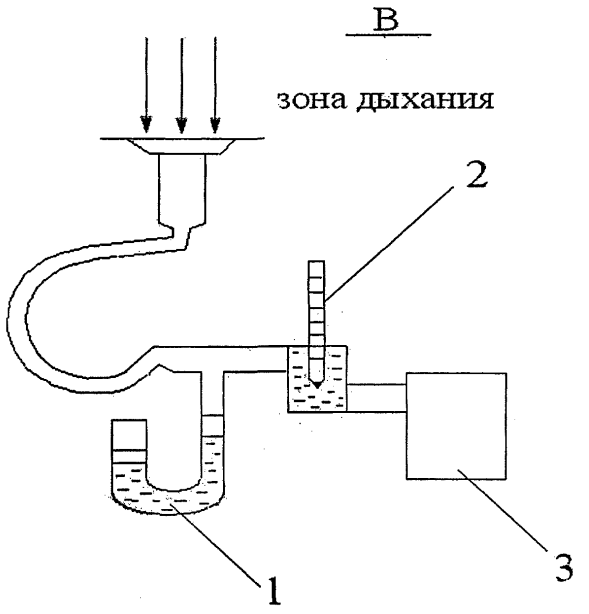


Рисунок 1в - Схема установки для отбора проб воздуха рабочей зоны

1 – манометр; 2 – термометр; 3 – аспиратор.

8.2 Подготовка фильтров АФА к измерениям

Пробы, требующие гравиметрической обработки, необходимо отбирать на фильтры типа АФА-ВП (процессы сварки, плавки, резки металлов и т.д.), остальные пробы отбирают на фильтры АФА-ХА (пайка, гальваническое производство и т.д.).

Пробы для определения ртути отбирают отдельно от проб других металлов на фильтры АФА-ХА.

Каждому фильтру присваивают номер и помещают его в отдельный конверт. Параллельно необходимо приготовить контрольный фильтр (холостой).

8.3 Подготовка патрона к измерениям

Перед отбором проб следует подготовить патроны в соответствии с ГОСТ 33007. Фторопластовое волокно (температура отходящих газов до 180 ^{0}С) или стекловолокно и стекловату (температура отходящих газов до 350 ^{0}С), которыми набивают патроны, должны быть сухими и чистыми.

Необходимое количество стекловолокна, стекловаты или фторина для нескольких серий измерений помещают в термостойкий стакан, заливают содержимое стакана разбавленной соляной кислотой (1:1) и кипятят в течение 5 минут. Раствор кислоты вылива-

ют из стакана и процедуру повторяют. Затем содержимое стакана промывают дистиллированной водой до нейтральной среды и переносят в стеклянную воронку с пористым фильтром, после того как вода стечет, стекловату, стекловолокно или фторин сушат в сушильном шкафу до постоянного веса. Хранят в эксикаторе.

Патроны набивают фильтрующим материалом так, чтобы высота набивки составляла примерно 20 мм, а разрежение, создаваемое сопротивлением фильтрующего материала, было примерно 100 мм вод. ст.

Каждому патрону присваивают номер и помещают его в отдельный контейнер вертикально, закрыв пробкой. Параллельно необходимо приготовить контрольный патрон (холостой).

8.4 Приготовление растворов

Химические реактивы, используемые для приготовления градуировочных растворов и для пробоподготовки, должны соответствовать квалификации ос.ч.
(особой чистоты), х.ч. (химически чистые) или ч.д.а. (чистые для анализа). Приготовление растворов необходимо проводить в вытяжном шкафу.

8.4.1 Приготовление раствора азотной кислоты с молярной концентрацией 0,3 моль/дм^3

Мерным цилиндром вместимостью 100 см^3 отмеряют 20 см^3 азотной кислоты с ρ=1,41 г/см^3 и переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, в которую предварительно помещают 20 см^3 бидистиллированной воды, доводят объем раствора бидистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора - 3 месяца.

8.4.2 Приготовление растворов кислот для растворения

8.4.2.1 Раствор азотной кислоты 1:1.

К 100 см^3 бидистиллированной воды добавляют при помешивании 100 см^3 концентрированной азотной кислоты. Срок хранения раствора - 6 месяцев.

8.4.2.2 Раствор соляной кислоты 1:1.

К 100 см^3 бидистиллированной воды добавляют при помешивании 100 см^3 концентрированной соляной кислоты. Срок хранения раствора - 6 месяцев.

8.4.2.3 Смесь растворов соляной и азотной кислот в соотношении 3:1.

Три части раствора соляной кислоты 1:1 смешивают с одной частью раствора азотной кислоты 1:1. Срок хранения раствора - 1 месяц.

8.4.2.4 Раствор серной кислоты 5%.

29 см^3 концентрированной серной кислоты (ρ=1,83 г/см^3) вносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, в которую предварительно помещают 20 см^3 бидистиллированной воды, доводят объем раствора бидистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора - 1 месяц.

8.4.3 Приготовление раствора алюмокалиевых квасцов 1%

1 грамм алюмокалиевых квасцов растворяют в 99 см^3 бидистиллированной воды. Срок хранения раствора - 1 месяц.

8.4.4 Приготовление раствора хлорида олова (II) 20%

22,6 грамма олова двухлористого помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в 25 см^3 концентрированной соляной кислоты, нагревают на плитке до полного растворения и добавляют 50 см^3 бидистиллированной воды. Для очистки от летучих соединений раствор продувают воздухом, пропускаемым через фильтр с активированным углем, в течение 5 минут. Раствор хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 1 месяца.

8.4.5 Приготовление раствора серной кислоты 10%

12 см^3 концентрированной серной кислоты (ρ=1,83 г/см3) приливают при помешивании к 190 см^3 бидистиллированной воды. Срок хранения раствора - 3 месяца.

8.4. . Приготовление раствора перманганата калия 2%

2 грамма калия марганцевокислого растворяют в 98 см^3 бидистиллированной воды. Раствор хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 1 месяца.

8.4.7 Приготовление поглотительного раствора для ртути

50 см^3 2 %-ного раствора перманганата калия смешивают с 50 см^3 10 %-ного раствора серной кислоты. Раствор хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 5 суток.

8.4.8 Приготовление раствора гидроксиламина гидрохлорида с массовой концентрацией 200 г/дм.^{3}

Для приготовления 100 см^3 раствора 20 грамм гидроксиламина гидрохлорида растворяют в мерной колбе вместимостью 100 см^3 в небольшом количестве деионизированной воды, затем объем раствора доводят деионизированной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора не более 7 суток.

8.4.9 Приготовление раствора для консервации проб со ртутью

60 грамм калия двухромовокислого растворяют в 240 см^3 раствора азотной кислоты 1:1. Раствор устойчив в течение 6 месяцев.

8.4.10 Приготовление градуировочных растворов

Для установления градуировочной зависимости готовят пять (шесть) градуировочных растворов и один нулевой раствор (0,3 моль/дм^3 раствор азотной кислоты).

Градуировочные растворы готовят из ГСО последовательным разбавлением. В мерные колбы объемом, указанным в гр. 5 таблицы 3, вводят аликвоты ГСО или градуировочных растворов (см. гр. 3, 4 таблицы 3), их объемы доводят до метки азотной кислотой концентрации 0,3 моль/дм^3 и тщательно перемешивают. Полученные массовые концентрации градуировочных растворов указаны в гр. 6 таблицы 3. Срок годности растворов

- 1 неделя.

Примечание:

Для приготовления серии градуировочных растворов ртути в диапазоне массовых концентраций от 0,002 мкг/см^3 до 10 мкг/см^3 использовать раствор азотной кислоты концентрацией 0,8 моль/дм^3. При приготовлении градуировочных растворов ртути в диапазоне массовых концентраций от 0,002 мкг/см^3 до 0,020 мкг/см^3 добавляются окислительные растворы, применяемые, как и в пробоподготовке, в соответствии с п.п. 10.1.3, 10.1.6.

Если номинальное значение массовой концентрации элемента в ГСО ($C_{ГСО}$, мкг/см^3) отличается от указанного в таблице 3, или для построения градуировочной характеристики используют градуировочный раствор не указанный в таблице 3, то массовую концентрацию элемента в градуировочном растворе (C_j^*, мкг/см^3) рассчитывают по формуле:

$$C_j^* = \frac{C_{ГСО} \cdot V_{ГСО}}{V_k} \qquad (3)$$

где $V_{ГСО}$ – объем аликвоты ГСО (или ГР), взятый для разбавления, см^3;

V_k – объем мерной колбы, используемый для приготовления градуировочного раствора, см^3.

Рекомендуемые основные градуировочные растворы

Таблица 3

Элемент	*Массовая концентрация ГСО, мкг/см^3*	*№ градуировочного раствора (ГР)*	*Исходный раствор*	*Аликвота, см^3*	*Объем колбы, см^3*	*Массовая концентрация элемента в ГР, C_j^*, мкг/см^3*
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*
Алюминий	1000	5	ГСО	2,5	50	50
		4	«	2,5	100	25
		3	«	1,0	100	10
		2	3	25	50	5,0
		1	3	10	100	1,0
Барий	1000	5	ГСО	5,0	200	25
		4	«	3,0	200	15
		3	«	2,0	200	10
		2	3	25,0	50	5,0
		1	3	7,5	50	1,5
Бериллий	100	6	ГСО	5,0	50	10
		5	6	5,0	100	0,50
		4	6	4,0	100	0,40
		3	6	2,5	100	0,25
		2	6	1,0	100	0,10
		1	6	1,0	200	0,050

Ванадий	1000	5	ГСО	6,0	50	120
		4	«	4,0	50	80
		3	«	5,0	100	50
		2	3	25,0	50	25
		1	3	10,0	50	10
Ванадий	1000	6	ГСО	0,40	100	4,0
		5	6	20	50	1,60
		4	6	10	50	0,80
		3	6	5,0	50	0,40
		2	3	1,0	50	0,080
		1	3	0,50	50	0,040
Висмут	1000	5	ГСО	5,0	50	100
		4	«	2,5	50	50
		3	4	25,0	50	25
		2	5	10,0	100	10
		1	5	5,0	100	5,0
Вольфрам	1000	5	ГСО	6,0	50	120
		4	«	4,0	50	80
		3	«	5,0	100	50
		2	3	25,0	50	25
		1	3	10,0	50	10
Вольфрам	1000	6	ГСО	0,40	100	4,0
		5	6	20	50	1,60
		4	6	10	50	0,80
		3	6	5,0	50	0,40
		2	6	1,0	50	0,080
		1	6	0,50	50	0,040
Железо	1000	6	ГСО	2,5	100	25
		5	«	1,0	100	10
		4	«	0,50	100	5,0
		3	6	10,0	100	2,5
		2	5	10,0	100	1,0
		1	4	10,0	100	0,50
Кадмий	1000	5	ГСО	5,0	50	100
		4	«	2,5	50	50
		3	4	25,0	50	25
		2	5	10,0	100	10
		1	4	10,0	100	5,0
Кальций	1000	5	ГСО	1,0	100	10
		4	6	20	100	2,0
		3	6	15	100	1,5
		2	6	10	100	1,0
		1	6	2,0	100	0,2
Калий	1000	6	ГСО	1,0	100	10
		5	6	20,0	100	2,0
		4	6	15,0	100	1,5
		3	6	10,0	100	1,0
		2	6	5,0	100	0,50
		1	6	2,0	100	0,20
Кобальт	1000	6	ГСО	5,0	50	100
		5	6	6,0	100	6,0
		4	6	4,5	100	4,5
		3	6	3,0	100	3,0
		2	6	1,5	100	1,5
		1	6	1,0	200	0,50

Кремний	1000	6	ГСО	6,0	50	120
		5	«	4,5	50	90
		4	«	3,0	50	60
		3	«	1,5	50	30
		2	6	5,0	50	12
		1	6	2,5	50	6,0
Магний	1000	5	ГСО	2,5	50	50
		4	«	2,5	100	25
		3	«	1,0	100	10
		2	3	25	50	5,0
		1	3	10	100	1,0
Марганец	1000	5	ГСО	1,0	100	10
		4	«	0,50	100	5,0
		3	5	10,0	100	1,0
		2	3	25,0	50	0,50
		1	3	10,0	100	0,10
Медь	1000	5	ГСО	1,0	100	10
		4	5	50,0	100	5
		3	5	25,0	100	2,5
		2	5	10,0	100	1,0
		1	2	10,0	100	0,10
Молибден	1000	5	ГСО	6,0	100	60
		4	«	4,5	100	45
		3	«	3,0	100	30
		2	3	25,0	50	15
		1	3	10,0	50	6
Мышьяк	100	5	ГСО	25,0	50	50
		4	«	15,0	50	30
		3	«	10,0	50	20
		2	«	5,0	50	10
		1	«	2,0	50	4,0
Натрий	1000	5	ГСО	1,0	100	10
		4	5	20,0	100	2,0
		3	5	15,0	100	1,5
		2	5	10,0	100	1,0
		1	5	5,0	100	0,5
Никель	1000	5	ГСО	1,0	100	10
		4	«	0,50	100	5,0
		3	5	25,0	100	2,5
		2	4	10,0	100	0,50
		1	2	10,0	50	0,10
Олово	1000	6	ГСО	6,0	50	120
		5	«	4,5	50	90
		4	«	3,0	50	60
		3	«	1,5	50	30
		2	6	5,0	50	12,0
		1	6	2,5	50	6,0
Ртуть	1000	8	ГСО	1,0	100	10
		7	8	10	100	1,0
		6	7	10	100	0,1
		5	6	25	50	0,05
		4	5	20	50	0,02
		3	5	10	50	0,01
		2	5	5	50	0,005
		1	5	2	50	0,002

Свинец	1000	6	ГСО	2,5	100	25
		5	«	1,0	100	10
		4	6	10,0	100	2,5
		3	5	5,0	100	0,50
		2	4	10,0	100	0,25
		1	5	1,0	100	0,10
Селен	1000	6	ГСО	6,0	200	30
		5	«	4,5	200	22,5
		4	6	50,0	100	15
		3	4	25,0	50	7,5
		2	6	5,0	50	3,0
		1	6	2,5	50	1,5
Сурьма	1000	5	ГСО	6,0	100	60
		4	«	4,5	100	45
		3	«	3,0	100	30
		2	3	25,0	50	15
		1	3	10,0	50	6,0
Титан	1000	6	ГСО	6,0	50	120
		5	«	4,5	50	90
		4	«	3,0	50	60
		3	«	1,5	50	30
		2	6	5,0	50	12,0
		1	6	2,5	50	6,0
Теллур	1000	6	ГСО	1,0	100	10
		5	6	20,0	100	2,0
		4	6	15,0	100	1,5
		3	6	10,0	100	1,0
		2	6	5,0	100	0,50
		1	6	2,0	100	0,20
Хром	1000	5	ГСО	1,0	100	10
		4	«	0,50	100	5,0
		3	5	25,0	100	2,5
		2	4	10,0	100	0,50
		1	5	1,0	100	0,10
Цинк	1000	5	ГСО	1,0	100	10
		4	5	20,0	100	2,0
		3	5	15,0	100	1,5
		2	5	10,0	100	1,0
		1	5	5,0	100	0,50

(Измененная редакция, изм. №1, №2)

9. ОТБОР ПРОБ

9.1 Отбор проб газопылевого потока промышленных выбросов *

Отбор проб осуществляют следующим образом: пробоотборный зонд помещают в газоход носиком наконечника навстречу потоку газа. Устанавливают необходимый расход газа, рассчитанный по формуле (2), и начинают отбор пробы. Фиксируют в журнале объемный расход газа по шкале ротаметра, а так же температуру и разрежение (давление)

газа у ротаметра. Фиксируют температуру, разрежение (давление) и скорость газа в газоходе, а также атмосферное давление и температуры.

При отборе проб из газоходов с температурой отходящих газов выше ста градусов Цельсия, пробоотборный зонд вводят в газоход по потоку отходящих газов и выдерживают в таком положении не менее пяти минут для того, чтобы температуры газового потока и зонда выровнялись.

Продолжительность отбора пробы по ГОСТ 17.2.3.02 составляет 20 минут. Для элементов с массовой концентрацией ниже 0,01 мг/м^3 допускается 30 минутный отбор пробы.

Отбор проб заканчивают выключением электроаспиратора.

Осторожно вынимают пробоотборную трубку из газохода и, повернув ее вертикально вверх, извлекают фильтр из фильтродержателя, перегибая фильтр пополам запыленной стороной внутрь для обеспечения сохранности навески, и упаковывают в конверт.

В случае использования патрона внутренней фильтрации, его отсоединяют от установки, закрывают пробкой и укладывают вертикально в отдельный контейнер.

Отобранные пробы доставляют в лабораторию на анализ.

Срок хранения отобранных проб – до 10 дней.

***(Измененная редакция, изм. №3)**

9.2 Отбор проб воздуха рабочей зоны

Пробы воздуха отбирают аспирационным методом на фильтры АФА в зоне дыхания рабочего при характерных производственных условиях.

Время отбора проб воздуха 15-30 минут – в соответствии с п. 4.2.2 ГОСТа 12.1.005. За указанный период времени может быть отобрано одна или несколько последовательных проб.

Отбор проб заканчивают выключением электроаспиратора. Фильтр извлекают из фильтродержателя, перегибая его пополам запыленной стороной внутрь, упаковывают в конверт и доставляют в лабораторию на анализ.

Срок хранения отобранных проб – до 10 дней.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ В ЛАБОРАТОРИИ

10.1 Подготовка проб к измерениям в лаборатории

10.1.1 Подготовка проб способом мокрого озоления.

Проведение пробоподготовки зависит от определяемых в данной пробе элементов.

Для определения ***бериллия, висмута, молибдена, мышьяка, олова, свинца, селена, сурьмы, теллура, кадмия, магния, марганца, меди, никеля*** проводят кислотное разложение фильтра АФА-ХА с отобранной на него пробой – мокрое озоление.

Фильтр помещают в стеклянный стаканчик объемом 25-50 см^3, добавляют 10 см^3

концентрированной азотной кислоты (осч) и упаривают на плитке (не доводя до кипения!) до 5 см^3. Затем добавляют 5-8 капель концентрированоой перекиси водорода и упаривают до влажных солей. Охлаждают, добавляют 7 см^3 бидистиллированной воды, перемешивают и количественно переносят в мерную колбу в соответствии с рекомендациями табл.4 (в табл. 4 описан частный случай для определенных условий отбора проб) и доводят объем до метки бидистиллированной водой, если вместимость мерной колбы 10 см^3. Если вместимость мерной колбы 100 см^3 до метки доводят 0,3 моль/дм^3 раствором азотной кислоты.

Одновременно с анализом проб осуществляют проведение «холостого» опыта с использованием неэкспонированных фильтров.

Условия пробоподготовки Таблица 4

Ожидаемая массовая концентрация элемента в пробе газа (воздуха), мг/м^3	*При условии отбора пробы*		*Рекомендуемая вместимость колбы для приготовления анализируемого раствора пробы, см^3*	*Ожидаемая массовая концентрация элемента в растворе, мкг/см^3*
	τ, мин	*$Q_р$, дм^3/мин*		
Массовая концентрация элементов в градуировочных растворах*: от 0,010 до 60 мкг/см^3				
от 0,00030 до 0,010	30	20	10	от 0,018 до 0,60
св. 0,010 до 1,5	20	20	10	св. 0,40 до 60
св.1,5 до 15	20	20	100	св. 6,0 до 60
св.15	20	20	100	Разбавление
Массовая концентрация элементов в градуировочных растворах**: от 0,20 до 120 мкг/см^3				
от 0,01 до 3,0	20	20	10	от 0,40 до 120
св. 3,0 до 30	20	20	100	св. 12,0 до 120
св.30	20	20	100	разбавление

* - алюминий, барий, бериллий, железо, кадмий, кальций, калий, магний, марганец, медь, мышьяк, ртуть, свинец, селен, теллур, хром, цинк, молибден, сурьма.

** - ванадий, висмут, вольфрам, кобальт, кремний, олово, титан.

*** Для определения массовой концентрации ртути в пробе газа, учитывая подготовку проб, содержащих соединения ртути, для всего диапазона измерений вместимость колбы для приготовления анализируемого раствора пробы равна 100 см^3 (исключить вместимость колбы для приготовления анализируемого раствора пробы – 10 см^3).
(Измененная редакция, изм. №2)

Подготовленные по п. 10.1.1 пробы хранят в плотно закрытой стеклянной или фторопластовой посуде в холодильнике до 10 дней.

При определении ***кремния*** фильтры подвергают мокрому озолению в посуде, не содержащей кремний (платиновая, золотая, графитовая, стеклоуглеродная), и, если золь-

ный остаток не растворяется, то к нему добавляют 0,5 см^3 концентрированной фтористоводородной кислоты и слегка нагревают до полного растворения осадка.

После охлаждения содержимого в посуде, его количественно переносят в мерную колбу в соответствии с рекомендациями таблице 4 и доводят объем до метки бидистиллированной водой, если вместимость мерной колбы 10 см^3. Если вместимость мерной колбы 100 см^3, то до метки доводят 0,3 моль/дм^3 раствором азотной кислоты.

Для хранения пробы используют фторопластовую посуду, куда переносят содержимое пробирки. Пробы хранят в холодильнике до 10 дней.

Для проведения «холостого» опыта берут чистый фильтр АФА-ХА, АФА-ВП и проводят через весь ход анализа.

10.1.2 Подготовка проб способом сухого озоления

Для определения ***алюминия, бария, ванадия, вольфрама, железа, кальция, калия, кобальта, натрия, хрома, цинка, кадмия, магния, марганца, меди, никеля*** проводят сухое озоление фильтра, с отобранным на него веществами.

Фильтр помещают в фарфоровый тигель, который ставят в холодную муфельную печь. Озоление проводят при температуре 525-550°С в течение 1,5-2 часов (для свинца – не выше 450°С).

После охлаждения тиглей зольный остаток растворяют в 2 см^3 смеси растворов соляной и азотной кислот (3:1). Избыток кислот осторожно удаляют нагреванием на песчаной бане до влажных солей, после чего добавляют 2 см^3 разбавленной (1:1) соляной кислоты (или азотной кислоты). Содержимое тигля количественно переносят в мерную колбу в соответствии с рекомендациями табл. 4 и доводят объем до метки бидистиллированной водой, если вместимость мерной колбы 10 см^3. Если вместимость мерной колбы 100 см^3, до метки доводят 0,3 моль/дм^3 раствором азотной кислоты. Параллельно проводят «холостой» опыт.

Растворение зольного остатка, содержащего ***труднорастворимые соли титана***, проводят после охлаждения тиглей добавлением смеси концентрированных кислот: азотной, серной, хлорной по 1 см^3. Избыток кислот осторожно удаляют нагреванием на песчаной бане до влажных солей, которые после охлаждения растворяют в 10 см^3 5%-ного раствора серной кислоты с добавлением 0,5 см^3 1%-ного раствора алюмокалиевых квасцов и количественно переносят в мерную колбу. Параллельно проводят «холостой» опыт.

Растворение зольного остатка, содержащего ***труднорастворимый оксид алюминия***, проводят после предварительного сплавления его с пиросульфатом калия.

Фильтры сжигают при температуре 525-550°С в течение 1,5-2 часов в платиновых тиглях.

После охлаждения тиглей к зольному остатку добавляют 0,5 г пиросульфата калия, перемешивают и сплавляют в муфельной печи, постепенно повышая температуру до 650-700°С, выдерживают при данной температуре 10 мин.

После охлаждения тиглей остаток растворяют в горячей воде, количественно переносят в мерную колбу в соответствии с рекомендациями табл. 4 и доводят объем до метки бидистиллированной водой, если вместимость мерной колбы 10 $см^3$. Если вместимость мерной колбы 100 $см^3$, до метки доводят 0,3 моль/$дм^3$ раствором азотной кислоты. Параллельно проводят «холостой» опыт.

Сухое озоление фильтров при определении ***кремния*** осуществляют в посуде, не содержащей кремний (платиновые, золотые, графитовые, стеклоуглеродистые тигли), при температуре 500-550°С в течение 1,5-2 часов.

После охлаждения тиглей зольный остаток растворяют в 2 $см^3$ смеси соляной и азотной кислот (3:1) с добавлением 0,5 $см^3$ концентрированной фтористоводородной кислоты. Далее избыток кислот выпаривают до влажных солей, добавляют 2 $см^3$ соляной кислоты (1:1) и тщательно перемешивают до полного растворения осадка и количественно переносят в мерную колбу в соответствии с рекомендациями табл. 4 и доводят объем до метки бидистиллированной водой, если вместимость мерной колбы 10 $см^3$. Если вместимость мерной колбы 100 $см^3$, до метки доводят 0,3 моль/$дм^3$ раствором азотной кислоты. Для хранения проб используют фторопластовую посуду, в которую помещают содержимое колбы. Параллельно проводится «холостой» опыт.

10.1.3 Подготовка проб, содержащих соединения ртути.

Для подготовки пробы к измерению применяют кислотное разложение при комнатной температуре двумя способами:

А) Бихроматное окисление.

Фильтр, с отобранными на него веществами, помещают в расправленном виде в стеклянный стакан объемом 50 $см^3$, осторожно смачивают этиловым спиртом, избегая его избытка, для разрушения гидрофобного покрытия. Затем фильтр обрабатывают смесью: 5 $см^3$ концентрированной H_2SO_4 (осч) и 5 $см^3$ концентрированной HNO_3 (осч) и выдерживают 24 часа при комнатной температуре. Затем разбавляют деионизированной водой до 50 $см^3$, переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, добавляют 5 $см^3$ 4% раствора бихромата калия, доводят деионизированной водой до метки, перемешивают. Также готовят «холостой» опыт с чистым (неэкспонированным) фильтром.

Б) Окисление гидроксиламином гидрохлоридом.

Фильтр помещают в расправленном виде в стакан вместимостью 50-100 $см^3$, смачивают этиловым спиртом (0,5-1) $см^3$ для разрушения гидрофобного покрытия, приливают 5 $см^3$ азотной кислоты (1:1) и 5 $см^3$ серной кислоты (1:1) и выдерживают 24 часа при комнатной температуре. Затем в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, в которой находится

30 см^3 деионизированной воды, осторожно переносят содержимое стакана, добавляют 1 см^3 раствора гидроксиламина гидрохлорида (20%). Затем фильтр в стакане несколько раз ополаскивают небольшим количеством деионизированной воды, отжимают, и раствор переносят в колбу. Анализируемый раствор доводят до метки деионизированной водой, хорошо перемешивают.

Параллельно с анализом проб проводят холостой опыт с использованием чистого, неэкспонированного фильтра.

10.1.4 Подготовка проб, содержащих водорастворимые формы хрома

Фильтр помещают в расправленном виде в стакан емкостью 50 см^3, смачивают этиловым спиртом (1 см^3) для разрушения гидрофобного покрытия и заливают 3 см^3 бидистиллированной горячей воды. Через 10-15 минут фильтр отжимают стеклянной палочкой и экстракт переносят в колориметрическую пробирку. Затем фильтр еще раз заливают 3 см^3 холодной бидистиллированной воды и вновь отжимают в ту же пробирку. Экстракт доводят до метки и направляют на анализ.

Для проведения «холостого» опыта берут чистый фильтр АФА-ХА (или АФА-ВП) и проводят через весь ход анализа.

10.1.5 Подготовка проб, отобранных методом внутренней фильтрации с использованием стекловолокна или волокна фторин

Осторожно извлечь пинцетом фильтрующий материал над стаканчиком и поместить его в этот же стаканчик. Ополоснуть патрон 5-ю см^3 бидистиллированной воды. Убедиться в том, что в патроне не осталось взвешенных частиц. Залить в стаканчик примерно 10 см^3 смеси кислот, приготовленной по п. 8.5.2.4 и нагреть на электроплитке до 50-70 ^{0}С. Отделить раствор от фильтрующего материала декантацией и промыть материал фильтра не менее трех раз бидистиллированной водой. Растворы из стаканчика перенести в платиновую или кварцевую чашку, раствор упарить до сухого остатка. Далее пробу (сухой остаток) подвергнуть сухому или мокрому озолению по п.п. 10.1.1 или 10.1.2, в зависимости от того, какие элементы подлежат определению.

Параллельно проводят «холостой» опыт с использованием чистого фильтрующего материала и всех реактивов.

10.1.6 Подготовка проб, отобранных методом внутренней фильтрации с использованием стекловолокна или волокна фторин, для определения содержания ртути

Осторожно извлекают пинцетом фильтрующий материал над стаканом вместимостью 50-100 см^3 и помещают его в этот же стакан. Переносят в стакан остатки пробы из патрона. Ополаскивают патрон примерно 2 см^3 деионизированной воды.

Приливают в стакан 5 см^3 азотной кислоты (1:1) и 5 см^3 серной кислоты (1:1), закрывают и выдерживают не менее 24 часов при комнатной температуре. Затем в мерную

колбу вместимостью 100 $см^3$, в которой находится 30 $см^3$ деионизированной воды, осторожно переносят содержимое стакана. Добавляют 1 $см^3$ раствора гидроксиламина гидрохлорида (20%). Затем фильтрующий материал в стакане несколько раз ополаскивают деионизированной водой, отжимают его о стенку стакана и раствор переносят в мерную колбу. Раствор доводят до метки деионизированной водой, хорошо перемешивают.

Параллельно проводят «холостой» опыт с использованием чистого фильтрующего материала и всех реактивов.

10.2 Подготовка спектрофотометра к работе

Атомно-абсорбционный спектрофотометр готовят к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

Для определения ртути вместе с атомно-абсорбционным спектрофотометром готовят к работе специализированную приставку или ртутный анализатор типа «Юлия-2» согласно инструкции по эксплуатации.

Настраивают прибор на режим измерения абсорбции или интенсивности излучения согласно таблице 5.

Рекомендуемые условия проведения измерений на атомно-абсорбционном спектрофотометре

Таблица 5

Определяемый элемент	*Длина волны, нм*	*СПП, нм*	*Пламя*	*ПО (мкг/мл.1)*
1	*2*	*3*	*4*	*5*
Алюминий	309,3	0,2-0,5	C_2H_2/N_2O	0,9
Барий	553,6	0,2-0,7	C_2H_2/N_2O	0,3
Бериллий	234,9	0,2-0,7	C_2H_2/N_2O	0,03
Ванадий	318,4	0,2-0,7	C_2H_2/N_2O	1,5
Висмут	306,7	0,4-1,3	C_2H_2/возд	0,8
Вольфрам	255,1	0,2-0,7	C_2H_2/N_2O	20
Железо	248,3	0,2-0,5	C_2H_2/возд	0,1
Кадмий	226,8	0,4-1,3	C_2H_2/возд	0,05
Кальций	422,7	0,2-0,5	C_2H_2/возд	0,07
Калий*	766,5	1,0	C_2H_2/возд	0,2
Кобальт	240,7	0,2-0,4	C_2H_2/возд	0,05
Кремний	251,6	0,4-0,7	C_2H_2/N_2O	2,0
Магний	285,2	0,5	C_2H_2/возд	0,007
Марганец	279,5	0,2-0,5	C_2H_2/возд	0,05
Медь	324,8	0,2-0,5	C_2H_2/возд	0,1
Молибден	313,3	0,4-0,7	C_2H_2/N_2O	0,6
Мышьяк	193,7	0,7-2,0	C_2H_2/возд	2,0
Натрий*	589,0	0,2-0,5	C_2H_2/возд	0,01
Никель	232,0	0,2	C_2H_2/возд	0,1

Олово	286,3	0,4-1,3	C_2H_2/N_2O	3,0
Ртуть**	253,7	0,5	-	0,005
Свинец	283,3	0,5	C_2H_2/возд	0,05
Селен	196,0	0,7-2,0	C_2H_2/возд	2,0
Сурьма	217,6	0,4-0,7	C_2H_2/возд	0,6
Титан	365,3	0,4-0,7	C_2H_2/N_2O	5,0
Теллур	214,3	0,2	C_2H_2/возд	0,1
Хром	357,9	0,2-0,5	C_2H_2/возд	0,1
Цинк	213,9	0,2-0,5	C_2H_2/возд	0,01

* - измеряются в атомно-эмиссионном режиме

**– измеряются по методу «холодного пара»

10.3 Установление градуировочных характеристик

10.3.1 Градуировочная характеристика представляет собой зависимость аналитического сигнала от элемента (разность интенсивности излучения (поглощения) градуировочного и нулевого растворов) от массовой концентрации этого элемента в растворе.

Градуировочная характеристика описывается уравнениями:

$A = aC$ (в случае линейной функции) и

$$A = a_1C + a_2C \quad \text{(парабола)} \qquad (4)$$

где A – аналитический сигнал абсорбции (эмиссии) при измерении градуировочного раствора, у.е;

C – массовая концентрация элемента в градуировочном растворе, мг/дм^3;

a, a_1, a_2 – градуировочные коэффициенты.

Для установления градуировочной характеристики для каждого элемента в прибор вводят нулевой раствор, затем градуировочный раствор в порядке возрастания массовых концентраций определяемого элемента. Каждый градуировочный раствор вводят в прибор два раза.

Проверяют приемлемость сигналов при градуировке прибора.

Аналитические сигналы признаются приемлемыми при выполнении условия:

$$\frac{\left| A_{kj_1} - A_{kj_2} \right|}{\overline{A}_{kj}} \cdot 100 \le g_1 \qquad (5)$$

где $A_{kj_1}, A_{kj_2}, \overline{A}_{kj}$ – аналитический сигнал от k- го элемента j-ого градуировочного раствора, первое, второе и среднее арифметическое значение, у.е.;

g_1 – норматив, при P = 0,95, n = 2, %; g_1 = 20 %.

Если условие (5) не выполняется, делают дополнительный ввод раствора в прибор и проверяют приемлемость аналитических сигналов по формуле:

$$\frac{A_{kj_{max}} - A_{kj_{min}}}{\overline{A}_{kj}} \cdot 100 \le g_1 \qquad (6)$$

где $A_{kj_{max}}, A_{kj_{min}}, \overline{A}_{kj}$ – максимальный, минимальный и средний аналитический сигнал от k- го элемента j-ого градуировочного раствора (среднее арифметическое двух значений), у.е.;

g_1 – норматив, при P = 0,95, n = 3, %;

$g_1 = 24$ %.

10.3.2 Проверка приемлемости градуировочной характеристики

Проверку осуществляют при каждой градуировке для каждого элемента по величине относительного отклонения среднего аналитического сигнала для граду-ировочного раствора от соответствующего значения по градуировочной характеристике.

$$\frac{\left|\overline{A}_{kj} - A^*_{kj}\right|}{A^*_{kj}} \cdot 100 \le g_2 \qquad (7)$$

где $\overline{A}_{kj}$ – аналитический сигнал от k- го элемента j-ого градуировочного раствора (среднее арифметическое из двух значений), у.е.;

A^*_{kj} – аналитический сигнал от k - го элемента j- ого градуировочного раствора по градуировочной характеристике, у.е.;

g_2 – норматив, %;

$g_2 = 10$ %.

При невыполнении условия (7), градуировку устанавливают заново.

10.3.3 Периодичность установления градуировочной характеристики

Построение градуировочных характеристик выполняется по п. 10.3.1;10.3.2 (или корректируется по п.14.1.2) автоматически с помощью компьютера в соответствии с программным обеспечением каждый раз перед анализом серии растворов. Контроль стабильности градуировочных характеристик осуществляют через каждые 15 анализируемых проб (см. п. 14.1.1).

Примечание: Под серией принимается совокупность растворов, анализируемых в течение одного дня.

11 ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ В ЛАБОРАТОРИИ

11.1 Настраивают прибор на режим измерений при условиях указанных в табл. 5. При выполнении измерений следует:

- распылить дистиллированную воду;
- установить «нуль» показаний по шкале абсорбции при распылении 0,3 моль/дм^3 раствора азотной кислоты;
- произвести градуировку спектрофотометра, распыляя градуировочные растворы в соответствии с п. 10.3 или откорректировать градуировочную характеристику по п.14.1.2;
- произвести распыление раствора, полученного в «холостом» опыте, снять показания прибора;
- произвести распыление раствора пробы подготовленного к измерениям два раза (провести два параллельных измерения), снять показания прибора. После каждого ввода анализируемого раствора контролируют нулевой сигнал, распыляя дистиллированную воду;
- при помощи программного обеспечения рассчитать массовую концентрацию каждого элемента в анализируемом растворе пробы и в растворе «холостого» опыта по градуировочной характеристики для каждого ввода раствора в прибор;
- провести проверку приемлемости результатов измерений;
- рассчитать массовую концентрация элемента в растворе пробы как разность массовой концентрации элемента в анализируемом растворе и растворе «холостого» опыта.

11.2 В случае если выходной сигнал подготовленного к измерениям раствора пробы находится выше верхней границы градуировочной характеристики, раствор разбавляют 0,3 моль/дм^3 раствором азотной кислоты. Степень разбавления не должна превышать 100. Повторить измерения по п.11.1.

11.3 Рассчитать массовую концентрацию элемента в отобранной пробе промышленных выбросов в атмосферу или в воздухе рабочей зоны.

12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Расчет массовой концентрации определяемых элементов в растворе

По установленным при помощи программного обеспечения градуировочным характеристикам, автоматически вычисляют массовую концентрацию каждого элемента в анализируемом растворе каждого ввода раствора в спектрофотометр (C_a^I, C_a^{II}, мкг/см^3) и

массовую концентрацию каждого элемента в растворе «холостого» опыта (C_x^I, C_x^{II} мкг/см^3).

Результатом измерения массовой концентрации каждого элемента в анализируемом растворе является среднее арифметическое значение (C_a, мкг/см^3) при выполнении условия:

$$\frac{\left|C_a^I - C_a^{II}\right|}{C_a} \cdot 100 \le g_3 \qquad (8)$$

где g_3 – норматив (предел сходимости результатов измерений),

при Р = 0,95, %; g_3 = 20 %.

Массовая концентрация каждого элемента в растворе пробы ($C_{пр}$, мкг/см^3) рассчитывается по формуле:

$$C_{пр} = C_a - C_x \qquad (9)$$

где:

C_x – массовая концентрация «холостого» опыта, среднее арифметическое двух параллельных измерений, мкг/см^3.

12.2 Расчет массовой концентрации определяемых элементов в пробе газа или воздуха

Массовую концентрацию каждого элемента в пробе газа или воздуха (Х, мг/м^3) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C_{пр} \cdot V_a}{V_0} \qquad (10)$$

для разбавленных растворов: $X = \frac{(C_{пр} \cdot K_p) \cdot V_a}{V_0}$ (11)

где:

V_a – объем анализируемого раствора, см^3;

K_p – коэффициент разбавления исходного раствора, рассчитывают как:

$$K_p = \frac{V_к}{V_{ал}} \qquad (12)$$

где:

$V_к$ – объем мерной колбы, взятой для приготовления анализируемого раствора, см^3;

$V_{ал}$ – объем аликвоты исходного раствора, см^3.

V_0 – отобранный объем газа (м^3), приведенный к соответствующим условиям рас-

считываю по формулам (13) и (14).

Для промышленных выбросов в атмосферу

Нормальные условия: 0°С, 101,3 кПа

$$V_0 = Q_p \cdot \tau \cdot \frac{273 \cdot (P \pm \Delta P_p)}{101{,}3 \cdot (273 + t_p)} \qquad (13)$$

Для воздуха рабочей зоны

Условиям: 20°С, 101,3 кПа

$$V_0 = Q_p \cdot \tau \cdot \frac{293 \cdot P}{101{,}3 \cdot (273 + t_p)} \qquad (14)$$

где:

Q_p – объемный расход отбираемого газа (показания ротаметра), дм^3/мин.;

τ - время отбора одной пробы, мин.;

t_P – температура газа у ротаметра, °С;

Р – атмосферное давление в момент отбора пробы, кПа;

ΔP_p – избыточное давление (разрежение) газа перед ротаметром, кПа.

(Измененная редакция, изм. №1)

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений массовой концентрации элемента в пробах анализируемого объекта в полной форме представляют как:

$$(X \pm \Delta),\ мг/м^3\ (P = 0{,}95)$$

где:

$\pm \Delta$ - границы абсолютной суммарной погрешности измерений массовой концентрации элемента, мг/м^3, при доверительной вероятности Р = 0,95.

Значение $\pm \Delta$ рассчитывается по формуле:

$$\Delta = \frac{X}{100} \cdot \delta$$

где:

$\pm \delta$ - границы относительной суммарной погрешности измерений, %, при Р = 0,95.

Примеры записи:

(0,00095 ± 0,00023); (0,0088 ± 0,0021); (0,018 ± 0,004); (0,17 ± 0,04); (1,25 ± 0,30); (11,8 ± 2,8); (56 ± 13) мг/м^3 .

14 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

14.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики

14.1.1 Контроль стабильности ГХ для определяемого(ых) элемента(ов) проводят через каждые 15 растворов проб и в конце работы.

Для контроля стабильности ГХ элемента(ов) используют один градуировочный раствор с массовой концентрацией близкой к массовой концентрации анализируемых растворов, который вводят в спектрофотометр два раза.

Результаты контроля признаются удовлетворительными при выполнении условий (15) и (16) для каждого элемента:

$$\frac{\left|C_j^{I} - C_j^{II}\right|}{\overline{C}_j} \cdot 100 \le g_4 \qquad (15)$$

$$\frac{\left|\overline{C}_j - C_j^{*}\right|}{C_j^{*}} \cdot 100 \le K_c \qquad (16)$$

где:

g_4 – норматив, при P = 0,95, %; g_4 =20 %;

K_C - норматив контроля, %; K_C = 12 %;

C_j^{*} - массовой концентрации элемента в градуировочном растворе, приписанное значение, мкг/см^3 (см. по табл. 3);

$\overline{C}_j$ – массовой концентрации элемента в j – ом градуировочном растворе, среднее арифметическое двух параллельных измерений (C_j^{I}, C_j^{II}), мкг/см^3.

При невыполнении условия (15) находят причину, устраняют ее и повторяют процедуру контроля. При повторном неудовлетворительном результате градуировочную характеристику устанавливают заново.

14.1.2 Если программное обеспечение позволяет корректировать угол наклона ГХ и ноль (например, программное обеспечение ААС «КВАНТ-2А»), градуировочную характеристику (линейную) не устанавливают заново, а корректируют в соответствии с Руководством пользователя по программному обеспечению соответствующей программы. Корректировку проводят по нулевому раствору и одному градуировочному раствору с массовой концентрацией близкой к массовой концентрации анализируемых растворов, которые вводят в спектрофотометр по два раза.

14.2 Контроль правильности измерений массы элемента нанесенного на фильтр

14.2.1 Обязательный контроль проводят при освоении методики для каждого определяемого элемента, и периодический контроль проводят в соответствии с внутрилабораторным планом для элементов, выбранных лабораторией. Для контроля используют контрольный образец, приготовленный по п.14.2.2.

14.2.2 Контрольный образец (КО) готовят следующим образом: в химический стакан помещают чистый фильтр АФА-ВП (или АФА-ХА), смоченный этиловым спиртом, добавляют 1,0 см^3 контрольного раствора, приготовленного из ГСО 7272-96, РМ -2 (5,0 см^3 ГСО поместить в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доливают до метки 0,3 моль/дм^3 раствором азотной кислоты), высушивают под инфракрасной лампой. Далее контрольный образец готовят к измерению, выполняя все процедуры согласно п.10.1. Аналогичные процедуры проводят с чистым фильтром – «холостой» образец. Массу каждого элемента ($m^*_{ко}$, мкг), нанесенную на фильтр (приписанное значение) вычисляют по формуле:

$$m^*_{ко} = C_k \cdot V_{ал.} \qquad (17)$$

где:

C_k – массовая концентрация каждого элемента в контрольном растворе, используемом для приготовления контрольного образца, мкг/см^3;

$V_{ал}$ – объем аликвоты контрольного раствора, см^3; $V_{ал}$ = 1,0 см^3.

14.2.3 Подготовленный к измерениям раствор контрольного образца вводят в спектрофотометр два раза. При помощи градуировочной характеристики и программного обеспечения рассчитывают массовую концентрацию элемента каждого ввода раствора и среднее арифметическое значение ($C_{a_{ко}}$, мкг/см^3), проверяют приемлемость полученных результатов измерений по формуле (8).

Массу каждого элемента ($m_{ко}$, мкг), измеренную в контрольном образце рассчитывают по формуле:

$$m_{ко} = C_{a_{ко}} \cdot V_a \qquad (18)$$

Результаты контроля признаются удовлетворительными при выполнении условия для каждого элемента:

$$\frac{|m_{ко} - m^*_{ко}|}{m^*_{ко}} \cdot 100 \le K \qquad (19)$$

где:

K - норматив контроля, при Р = 0,90, %; K = 18%

15 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

1. ГОСТ 8.315-97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.
2. ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.
3. ГОСТ 5456-79 Реактивы. Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия.
4. ГОСТ 5457-75 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия.
5. ГОСТ 9293-74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия.
6. ГОСТ 14261-77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия.
7. ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия.
8. ГОСТ 14919-83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия.
9. ГОСТ 17443-80 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности.
10. ГОСТ 20490-75 Реактивы. Калий марганцевокислый. Технические условия.
11. ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.
12. ГОСТ 28498-90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний.
13. ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть1. Общие требования.
14. ТУ 6-09-5393-88 Олово (II) хлорид 2-водное (олово двухлористое), чистый для анализа, чистый.
15. ГОСТ 33007-2014 Оборудование газоочистное и пылеулавливающее. Методы определения запыленности газовых потоков. Общие технические требования и методы контроля.
16. ГОСТ Р 51999-2002 Спирт этиловый технический синтетический ректификованный и денатурированный. Технические условия
17. ГОСТ 17.2.4.06-90 Охрана природы. Атмосфера. Методы определения скорости и расхода газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения.
18. ГОСТ 8.423-81 Государственная система обеспечения единства измерений. Секундомеры механические. Методы и средства поверки.
19. ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

20. ГОСТ OIML R 111-1-2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Гири классов точности Е (индекс 1), Е (индекс 2), F (индекс 1), F (индекса 2), М (индекс 1), М (индекс 1-2), М (индекс 2), М (индекс 2-3) и М (индекс 3). Часть 1. Метрологические и технические требования.
21. ТУ 6-09-1678-95 Фильтры обеззоленные медленной фильтрации. Синяя лента.
22. ГОСТ 5556-81 Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия.
23. ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия.
24. ГОСТ 6563-75 Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия.
25. ГОСТ 3399-76 Трубки медицинские резиновые. Технические условия.
26. ГОСТ 18599 -2001 Трубы напорные из полиэтилена. Технические условия.
27. ГОСТ 11125-84 Кислота азотная особой чистоты.
28. ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия.
29. ГОСТ 177-88 Водорода перекись. Технические условия.
30. ГОСТ 6552-80 Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технические условия.
31. ГОСТ 4329-77 Реактивы. Квасцы алюмокалиевые. Технические условия.
32. ГОСТ 7172-76 Реактивы. Калий пиросернокислый.
33. ГОСТ 10484-78 Реактивы. Кислота фтористоводородная. Технические условия.
34. ГОСТ 4220-75 Реактивы. Калий двухромовокислый. Технические условия
35. ГОСТ 12.0.004-90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.
36. ГОСТ 12.1.019-2009 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.
37. ГОСТ 12.4.021-75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования.
38. ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования.
39. ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.
40. ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
41. ГОСТ 12.1.006-84 Система стандартов безопасности труда. Электромагнитные поля радиочастот. Допустимые уровни на рабочих местах и требования к проведению контроля.
42. ГОСТ 12.2.032-78 Система стандартов безопасности труда. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования.

43. ГОСТ 12.2.033-78 Система стандартов безопасности труда. Рабочее место при выполнении работ стоя. Общие эргономические требования.
44. РД 52.04.59-85 Охрана природы. Атмосфера. Требования к точности контроля промышленных выбросов. Методические указания.
45. ГОСТ 17.2.3.02 -2014 Правила установления допустимых выбросов загрязняющих веществ промышленными предприятиями.
46. ГОСТ 17.2.4.07-90 Охрана природы. Атмосфера. Методы определения давления и температуры газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения.
47. ГОСТ 380-2005 Сталь углеродистая обыкновенного качества. Марки.
48. ГОСТ 18599 -2001 Трубы напорные из полиэтилена. Технические условия.
49. ГОСТ 949-73 Баллоны стальные малого и среднего объема для газов на Рр<=19,6 МПа (200 кгс/см кв.). Технические условия.

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"

00529

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:// gost.e-ecolog.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
gost.e-ecolog.ru

КОПИЯ ВЕРНА

СВИДЕТЕЛЬСТВО
CERTIFICATE

об аттестации методики (метода) измерений

№ 114/242-(01.00250-2008)-2011

Методика измерений массовой концентрации алюминия, бария, бериллия, ванадия, висмута, вольфрама, железа, кадмия, кальция, кобальта, магния, марганца, меди, молибдена, никеля, олова, свинца, титана, хрома, цинка, кремния, мышьяка, селена, теллура методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС); калия и натрия методом эмиссионной пламенной фотометрии, а также ртути методом ААС с использованием техники холодных паров в пробах промышленных выбросов в атмосферу и воздуха рабочей зоны, разработанная ОАО «ТОИР» (190020, г. Санкт-Петербург, Рижский проспект, дом 23, литер А) и регламентированная в документе М-01В/2011 «Методика измерений массовой концентрации металлов в выбросах загрязняющих веществ в атмосферу и воздухе рабочей зоны промышленных предприятий» (Санкт-Петербург, 2011 г., 36 стр., взамен М-01В/2001), 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 17.05.2011

Заместитель директора
по научной работе и инновациям В.С. Александров

Генеральный директор ОАО «ТОИР» Рязанов В.С.

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству об аттестации № 114/242- (01.00250-2008)-2011 от 17.03.2011

(на двух листах), лист 1

Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации элементов в пробах промышленных выбросов в атмосферу и воздуха рабочей зоны методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС); калия и натрия методом эмиссионной пламенной фотометрии, а также ртути методом ААС с использованием техники холодных паров

Уравнения для определения массовой концентрации (X) элементов в пробах газа или воздуха: $X = \frac{(C_{пр} \cdot K_p) \cdot V_a}{V_0}$

$$C_{пр} = C_a - C_x \; ; \; C_a = \frac{C_a^I + C_a^{II}}{2} \; ; \; C_{a(x)} = f(A) \; ; \; K_p = \frac{V_к}{V_{ал}} \; ;$$

$$V_0 = Q_p \cdot \tau \cdot \frac{273 \cdot (P \pm \Delta P_p)}{101{,}3(273 + t_p)} \text{ или } V_0 = Q_p \cdot \tau \cdot \frac{293 \cdot P}{101{,}3 \cdot (273 + t_p)}$$

где $C_{пр}, C_x$ – массовая концентрация элемента в анализируемом растворе пробы и в растворе «холостого» опыта, мкг/см^3; C_a^I, C_a^{II}, C_a – массовая концентрация элемента в анализируемом растворе (два параллельных измерения и среднее арифметическое), мкг/см^3; A – аналитический сигнал элемента, у.е.; K_p – коэффициент разбавления исходного раствора; $V_к, V_{ал}$ – объем мерной колбы, взятой для приготовления анализируемого раствора и объем аликвоты исходного раствора, см^3; V_a – объем анализируемого раствора, см^3; V_0 – объем газа отобранной пробы, приведенный к нормальным условиям, дм^3; Q_p – объемный расход отбираемого газа, дм^3/мин.; τ - время отбора одной пробы, мин.; t_P – температура газа у ротаметра, °С; Р – атмосферное давление в момент отбора пробы, кПа; ΔP_p – избыточное давление (разрежение) газа перед ротаметром, кПа.

Расчет расширенной неопределённости измерений проводился в соответствии с Руководством ЕВРАХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях», СПб 2002 г., второе издание.

Формула для расчёта относительной расширенной неопределённости измерений в долях единицы:

$$U^0 = 2 \cdot u^0$$

$$u^0 = \sqrt{u_{C_{пр}}^2 + u_{K_p}^2 + u_{V_a}^2 + u_{V_0}^2 + \sigma_X^2} =$$

$$\sqrt{(u_{C_{пр}}^2 + u_{ГХ}^2 + \sigma_{C_a}^2) + (u_{V_к}^2 + u_{V_{ал}}^2) + u_{V_a}^2 + (u_Q^2 + u_\tau^2 + u_P^2 + u_{\Delta P}^2 + u_t^2) + \sigma_X^2}$$

где $u_{ГХ} = \frac{K_c}{\sqrt{3}}$; $\sigma_C = \frac{g_3}{2{,}8 \cdot \sqrt{2}}$; σ_X – относительное стандартное отклонение результатов измерений, полученное экспериментальным путем, при отборе двух параллельных проб. Расшифровка составляющих приведена в таблице 1

Приложение к свидетельству
об аттестации № 114/242- (01.00250-2008)-2011
(на двух листах), лист 2

Составляющие неопределённости измерений массовой концентрации элементов

Таблица 1

Источник неопределенности		Тип оценки*	Относительная стандартная неопределенность, %	
			AL, Fe, Cd, Ca, K, Co, Mg, Cu, As, Na, Zn	Ba, Be, V, Bi, W, Si, Mn Mo, Ni, Sn, Hg, Pb, Se
Измерение массовой концентрации в растворе пробы, $u_{C_{пр}}$	приготовление ГР, $u_{C_{ГР}}$	B	2,9	2,9
	построение ГХ, $u_{ГХ}$	B	4,0	6,9
	разброс экспериментальных данных, σ_C	A	4,0	5,0
Коэффициент разбавления, $u_{K_р}$	объем колбы, $u_{V_к}$	B	0,58	0,58
	объем аликвоты, $u_{V_{ал}}$	B	0,58	0,58
Объем анализируемого раствора, $u_{V_а}$		B	0,58	0,58
Возможные потери при переводе пробы в раствор**, $u_п$		B	2,9	2,9
Объем газа, прошедший через фильтрующий материал, приведенный к нормальным условиям, u_{V_0}	объемный расход, u_Q	B	3,8	3,8
	измерение время отбора пробы $u_т$	B	0,05	0,05
	измерение давления, u_P	B	0,08	0,08
	измерение разряжения (давления), $u_{\Delta P}$	B	1,0	1,0
	измерение температуры, u_t	B	0,21	0,21
Относительное стандартное отклонение результатов измерений		A	6,0	6,0
Относительная суммарная стандартная неопределенность, u^0			10,1	11,9
Относительная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата k=2, U^0			20,2	23,8
Принято:			24	

Примечание

**) Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений. Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.*

***) Экспертная оценка.*

Ведущий специалист Звягина Н.Н.

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Диапазон измерений массовой концентрации элементов в пробах промышленных выбросов в атмосферу и воздуха рабочей зоны указан в табл.1. Границы относительной суммарной погрешности измерений для всех определяемых элементов: $\delta = \pm 24$ %*, при P=0,95.

Таблица 1

Промышленные выбросы в атмосферу				Воздух рабочей зоны			
Элемент	Диапазон измерений массовой концентрации элемента, мг/м^3	Элемент	Диапазон измерений массовой концентрации элемента, мг/м^3	Элемент	Диапазон измерений массовой концентрации элемента, мг/м^3	Элемент	Диапазон измерений массовой концентрации элемента, мг/м^3
Алюминий	от 0,050 до 50	Медь	от 0,015 до 30	Алюминий	от 0,050 до 50	Медь	от 0,030 до 5,0
Барий	от 0,040 до 8,0	Молибден	от 0,10 до 10	Барий	от 0,030 до 1,0	Молибден	от 0,50 до 20
Бериллий	от 0,00080 до 0,16	Мышьяк	от 0,10 до 10	Бериллий	от 0,00050 до 0,10	Мышьяк	от 0,20 до 0,80
Ванадий	от 0,20 до 20	Натрий	от 0,10 до 30	Ванадий	от 0,0010 до 0,10	Натрий	от 0,50 до 20
Висмут	от 0,10 до 10	Никель	от 0,0020 до 10	Висмут	от 0,25 до 10	Никель	от 0,020 до 5,0
Вольфрам	от 0,20 до 20	Олово	от 0,20 до 30	Вольфрам	от 0,0010 до 0,10	Олово	от 0,20 до 20
Железо	от 0,010 до 100	Ртуть	от 0,00030 до 0,50	Железо	от 0,010 до 20	Ртуть	от 0,0050 до 0,50
Кадмий	от 0,0030 до 6,0	Свинец	от 0,0010 до 10	Кадмий	от 0,010 до 4,0	Свинец	от 0,0050 до 1,0
Кальций	от 0,10 до 40	Селен	от 0,050 до 10	Кальций	от 0,10 до 20	Селен	от 0,050 до 1,0
Калий	от 0,10 до 10	Сурьма	от 0,10 до 10	Калий	от 0,10 до 10	Сурьма	от 0,20 до 5,0
Кобальт	от 0,010 до 20	Титан	от 0,30 до 20	Кобальт	от 0,010 до 5,0	Титан	от 1,0 до 20
Кремний	от 0,20 до 30	Теллур	0,0050 до 10	Кремний	от 0,20 до 30	Теллур	0,0050 до 5,0
Магний	от 0,050 до 10	Хром	от 0,00150 до 15	Магний	от 0,50 до 5,0	Хром	от 0,0150 до 10
Марганец	от 0,010 до 20	Цинк	от 0,0080 до 20	Марганец	от 0,010 до 5,0	Цинк	от 0,080 до 10

Примечания:

*1) * - Соответствуют расширенной неопределенности измерений (U, %) при коэффициенте охвата k = 2*

2) Бюджет неопределённости измерений приведен в Приложении к настоящему свидетельству на 2 листах.

3) Метрологические характеристики методики соответствуют требованиям РД 52.04.59-85 «Охрана природы. Атмосфера. Требования к точности контроля промышленных выбросов»; ГОСТ 12.1.005-88 «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны».

Нормативы

Таблица 2

Наименование операции	№ пункта в методике измерений	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Норматив
Проверка приемлемости аналитических сигналов при градуировке спектрометра	10.3.1	Модуль разности двух аналитических сигналов, отнесенный к среднему арифметическому	(при P = 0,95) g_1 = 20 %
Проверка приемлемости градуировочной характеристики (ГХ)	10.3.2	Модуль относительного отклонения среднего значения аналитического сигнала для элемента в ГР, от соответствующего значения по ГХ	g_2 = 10 %
Проверка приемлемости результатов двух параллельных измерений	12.1	Модуль разности двух результатов измерений массовой концентрации элемента в анализируемом растворе, отнесенный к среднему арифметическому	(при P = 0,95) g_3 =20 %
Контроль стабильности градуировочной характеристики	14.1	Модуль разности двух результатов измерений массовой концентрации элемента в ГР, отнесенный к среднему арифметическому	(при P = 0,95) g_4 = 20 %
		Модуль относительного отклонения измеренного значения массовой концентрации элемента в ГР от приписанного значения	K_c = 12 %
Контроль правильности измерений массы элемента нанесенной на фильтр	14.2	Модуль относительного отклонения измеренного значения массы элемента на фильтре от приписанного значения	(при P = 0,90) K = 18 %

ГР – градуировочный раствор

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

Ведущий специалист — Н.Н.Звягина

НИИ АТМОСФЕРА

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

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

КОПИЯ ВЕРНА

Исх. № 09-2-252/11-0 от 31.03.2011 г.

На № 70 от 03.03.2011 г

О сроках действия

Генеральному директору
ОАО "ТОИР"
В.С. Рязанову

190020, г. Санкт-Петербург,
Рижский проспект, дом 23, литер А
Факс: (812) 251-42-71, 251-52-94

ЭКСПЕРТНОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

№ 09-2/268
от 29.03.2011 г.

В ОАО «НИИ Атмосфера» рассмотрена ««Методика измерений массовой концентрации **металлов** в выбросах загрязняющих веществ в атмосферу и в воздухе рабочей зоны промышленных предприятий М-01В/2011»», разработанная ОАО «ТОИР».

По результатам экспертизы методика соответствует требованиям действующих государственных стандартов и других нормативных документов в области охраны атмосферного воздуха и может быть использована для измерения массовой концентрации 28 металлов и неметаллов* в диапазонах, указанных в таблице.

№	Определяемый элемент	Диапазон измерений массовой концентрации элемента (мг/м^3)	
		Промышленные выбросы в атмосферу	Воздух рабочей зоны
1	2	3	4
1	Алюминий	от 0,050 до 50	от 0,050 до 50
2	Барий	от 0,040 до 8,0	от 0,030 до 1,0
3	Бериллий	от 0,00080 до 0,16	от 0,00050 до 0,10
4	Ванадий	от 0,20 до 20	от 0,0010 до 0,10
5	Висмут	от 0,10 до 10	от 0,25 до 10
6	Вольфрам	от 0,20 до 20	от 0,0010 до 0,10
7	Железо	от 0,010 до 100	от 0,010 до 20
8	Кадмий	от 0,0030 до 6,0	от 0,010 до 4,0
9	Кальций	от 0,10 до 40	от 0,10 до 20
10	Калий	от 0,10 до 10	от 0,10 до 10
11	Кобальт	от 0,010 до 20	от 0,010 до 5,0
12	Кремний*	от 0,20 до 30	от 0,20 до 30
13	Магний	от 0,050 до 10	от 0,50 до 5,0
14	Марганец	от 0,010 до 20	от 0,010 до 5,0
15	Медь	от 0,015 до 30	от 0,030 до 5,0
16	Молибден	от 0,10 до 10	от 0,50 до 20

17	Мышьяк*	от 0,10 до 10	от 0,20 до 0,80
18	Натрий	от 0,10 до 30	от 0,50 до 20
19	Никель	от 0,0020 до 10	от 0,020 до 5,0
20	Олово	от 0,20 до 30	от 0,20 до 20
21	Ртуть	от 0,00030 до 0,50	от 0,0050 до 0,50
22	Свинец	от 0,0010 до 10	от 0,0050 до 1,0
23	Селен*	от 0,050 до 10	от 0,050 до 1,0
24	Сурьма	от 0,10 до 10	от 0,20 до 5,0
25	Титан	от 0,30 до 20	от 1,0 до 20
26	Теллур*	0,0050 до 10	0,0050 до 5,0
27	Хром	от 0,00150 до 15	от 0,0150 до 10
28	Цинк	от 0,0080 до 20	от 0,080 до 10

Примечание: * - неметаллы.

Срок действия экспертного заключения на методику 5 лет.

Генеральный директор А.Ю. Недре

Открытое акционерное общество Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха Санкт-Петербург

КОПИЯ ВЕРНА

Генеральный директор Открытое акционерное общество "НИИ Атмосфера" Санкт-Петербург

Исп. Л.И.Короленко
Тел/факс: (812) 380-92-41

КОПИЯ ВЕРНА

НИИ АТМОСФЕРА

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

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

Исх. № 1-2615/15-0-1 от 21.12.2015 г.

На № 420 от 10.12.2015 г.

Генеральному директору
ОАО «ТОИР»
В.С. Рязанову

190020, г. Санкт-Петербург,
Рижский проспект, дом 23, литер А

О продлении срока действия экспертного заключения на МИ

Настоящим письмом срок действия экспертного заключения НИИ Атмосфера № 09-2/268 от 29.03.2011 года на «Методику измерений массовой концентрации **металлов** в выбросах загрязняющих веществ в атмосферу и в воздухе рабочей зоны промышленных предприятий М-01В/2011» продлен до **29.03.2021 года**.

Генеральный директор **С.Э.Левен**

Генеральный директор ОАО «ТОИР» Рязанов В.С.

Исп. Л.И. Короленко
gost.e-ecolog.ru 2) 372-57-82
akpv.atm@gmail.com