ООО " ЦЕНТР ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ"

УТВЕРЖДАЮ:
Директор "Центра экологических
исследований"
А.М. Царев

"_____"_____2004г.
Методика действительна только с оригинальной печатью разработчика

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЖЕЛЕЗА (Fe^{+3}) В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

№ МВИ-07-04

Санкт-Петербург
2004

gost.e-ecolog.ru

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации железа (Fe^{+3}) фотометрическим методом в организованных выбросах металлургического и химического производств, при механической обработке металлов, сварочных работах.

Диапазон измерений массовой концентрации Fe^{+3} от 1,0 до 1500 мг/м^3.

Определению Fe^{+3} мешают: хром шестивалентный, окрашенные вещества (н.р. смолистые). Определению Fe^{+3} не мешают: кобальт, никель, цинк. Марганец, медь, алюминий до двукратного избытка не мешают определению.

1. Характеристики погрешности измерений

Расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата 2)*: **0,25 С**, где **С** – результат измерений суммарной массовой концентрации железа и его соединений, мг/м^3.

**) Соответствует границам абсолютной суммарной погрешности (± Δ) при доверительной вероятности 0,95*

Область применения градуировочной характеристики от 0,15 до 0,7 мг Fe^{+3} в 100 см^3 раствора.

2. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

2.1. Средства измерения

Наименование, марка	Нормативные документы
Фотоэлектроколориметр КФК-3	ГОСТ 12085-78
Электроаспиратор М-822	ГОСТ 13478-75
Пневмометрические трубки	ГОСТ 17.2.4.06-90
Микроманометр	ГОСТ 2405-88
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2 цена деления 1 °С, 0-55 °С	ГОСТ 28498-90
Барометр-анероид М – 67	ГОСТ 23696-79
Секундомер, класс 3, цена деления секундной шкалы 0,2 с	ГОСТ 5072-79
Весы лабораторные специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой деления 0,1 мг, ВЛР-200-М	ГОСТ 24104-2001
Меры массы	ГОСТ 7328-82
Колбы мерные 2-50-2 2-100-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770-74
Пипетки 4-2-1, 4-2-2, 5-2-10	ГОСТ 29227-91
Цилиндр мерный вместимостью 100 см^3	ГОСТ 1770-74
ГСО состава водных растворов ионов железа, ГСО 7450 - 98	ГОСТ 8.315-97
Счетчик газа объемный диафрагменный СГК – 1,6 Государственный реестр № 17493-98	

2.2. Вспомогательные устройства

ПЗ ЭПМ ‘Атмосфера’ или ПТ ЭПМ ‘Смог’ (пробоотборные зонды с набором наконечников)	ГОСТ Р 50820-95
Стекловолокно	ОСТ 6-11-81-77
Стекловата	ГОСТ 5679-74
Фильтры АФА-ХП-10, АФА-ХП-20	ТУ 95-743-80

Силикагель марки КСМГ	ГОСТ 3956-78
Стаканы термостойкие В-1-100 ТС	ГОСТ 25336-82Е
Трубка резиновая полувакуумная, тип 1	ГОСТ 5496-77
Эксикатор	ГОСТ 6371-73
Электроплитка	
Песочная баня	
Фильтр стеклянный	ГОСТ 9775-69
Воронки для фильтрования, стеклянные В-25-50- ХС	ГОСТ 25336-82

2.3. Реактивы

Железо металлическое восстановленное	ТУ 6-09-2227-72
Кислота соляная, х.ч. (ρ = 1,19 г/см^3)	ГОСТ 3118-77
Аммиак водный, ч.д.а. 25%	ГОСТ 3760-79
Кислота азотная, х.ч. (ρ = 1,4 г/см^3)	ГОСТ 4461-77
Кислота сульфосалициловая, ч.д.а.	ГОСТ 4478-78
Аммоний хлористый, х.ч.	ТУ 6-09-587-75
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72

Примечание: могут быть использованы средства измерений, оборудование и реактивы, не уступающие по своим характеристикам вышеперечисленным.

2. Метод измерения

Метод основан на:

- отборе соединений железа в фильтрующий патрон со стекловатой и стекловолокном или на фильтры АФА-ХП-10, АФА-ХП-20, с помощью электроаспиратора;
- переводе отобранной пробы в раствор;
- взаимодействии Fe^{+3} с сульфосалициловой кислотой в щелочной среде;
- измерении оптической плотности раствора фотоэлектроколориметром при длине волны 430 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

4. Требования безопасности

При отборе проб, выполнении измерений массовой концентрации Fe^{+3} необходимо соблюдение требований техники безопасности (ТБ) при работе с химическими реактивами по ГОСТ12.1.018-86 и ГОСТ12.1.007-76, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79. Работы на высоте следует проводить в соответствии с СНиПШ - 4-80. При отборе проб все исполнители должны быть проинструктированы по условиям безопасной работы на предприятии.

5. Требования к квалификации оператора

К отбору проб и выполнению измерений и обработке результатов допускаются лица, имеющие высшее или среднее специальное химическое образование и опыт работы в химической лаборатории, прошедшие соответствующий инструктаж, освоившие метод в процессе тренировки и уложившиеся в нормативы при выполнении процедур контроля точности результатов измерений

6. Условия измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха (20 ±5) °С,

атмосферное давление (84,0-106,7) кПа, (630-800) мм рт.ст.,
влажность воздуха не более 80 % при температуре 25 °С,
напряжение в сети (220±10) В.

При отборе проб должны выполняться следующие требования:

Метод внутренней фильтрации:
температура газа в газоходе до 300 °С,
избыточное давление (разрежение) ± 10 кПа,
влажность газа в газоходе до 100%.

Метод внешней фильтрации:
температура газа в газоходе до 60 °С,
избыточное давление (разрежение) ± 10 кПа,
влажность газа в газоходе до 30 %.
газовоздушная смесь, поступающая на газовый счетчик, должна соответствовать температуре 20±10°С.
Примечание: метод внутренней фильтрации является приоритетным.

7. Подготовка к выполнению измерения

7.1. Подготовка фильтров АФА-ХП к измерениям

Каждому фильтру присваивают номер и помещают его в отдельный конверт. Параллельно приготавливают холостой фильтр для серии измерений.

7.2. Подготовка патрона со стекловолокном и стекловатой к измерениям

7.2.1. Подготовка стекловаты и стекловолокна

Необходимое количество стекловолокна и стекловаты для нескольких серий измерений помещают в термостойкие стаканы, заливают содержимое стаканов разбавленной соляной кислотой (1:1) и кипятят в течение 5 минут. Раствор кислоты выливают из стаканчиков и процедуру повторяют. Затем содержимое стаканчиков промывают дистиллированной водой до нейтральной среды и переносят в стеклянные воронки с пористым фильтром, после того как вода стечет, стекловату и стекловолокно сушат в сушильном шкафу до постоянного веса. Хранят в эксикаторе.

7.2.2. Перед отбором проб патроны подготавливают в соответствии с ГОСТ Р 50820-95.

Сухие и чистые стальные патроны сначала плотно набивают стекловатой (~40-50 мг), а затем, не очень плотно, стекловолокном (~0,4-0,5 г). Патроны набивают так, чтобы разрежение, создаваемое сопротивлением стекловолокна и стекловаты, находилось в интервале 300 ÷ 400 мм вод. ст.

7.2.3. Для проверки разрежения в лаборатории собирают установку в соответствии с рис 1. Вход на U-манометр закрыт зажимом. Включают аспиратор и устанавливают объемный расход 15 $дм^3$/мин. Зажим с U-манометра снимают и измеряют разницу между высотами воды в коленах манометра ($\Delta P_{установка}$, мм вод.ст.). Измерения проводят не менее трех раз, затем результаты усредняют. Значение разрежения записывают в журнале. Для перевода мм вод. ст. в мм рт. ст. измеренное значение разрежения делят на коэффициент 13,5.

7.2.4. Каждому патрону присваивают номер и помещают его в отдельный контейнер вертикально, закрыв пробкой. Аналогично готовят холостой патрон для серии измерений.

7.3. Приготовление раствора хлорида аммония 2 моль/$дм^3$ (2 н.)

В колбе вместимостью 100 $см^3$, в дистиллированной воде растворяют навеску NH_4Cl 10,7 г, доводят до метки. Срок хранения один месяц в колбе с притертой пробкой.

7.4. Приготовление 20% -ного раствора сульфосалициловой кислоты

20 г сульфосалициловой кислоты растворяют в 80 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения один месяц в колбе с притертой пробкой.

7.5.Приготовление раствора азотной кислоты, разбавленной 1:1

В колбу с 50 $см^3$ дистиллированной воды медленно вносят 50 $см^3$ концентрированной азотной кислоты. Срок хранения неограничен в колбе с притертой пробкой.

7.6.Приготовление раствора соляной кислоты, разбавленной 1:1

В колбу с 50 $см^3$ дистиллированной воды медленно вносят 50 $см^3$ концентрированной соляной кислоты. Срок хранения неограничен в колбе с притертой пробкой.

7.7.Приготовление поглотительного раствора, для отбора мелкодисперсного аэрозоля соединений железа (н.р. мартеновские печи)

В колбу вместимостью 100 $см^3$, с 50 $см^3$ дистиллированной воды, внести 0,9 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и 0,1 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, довести до метки дистиллированной водой. Срок хранения шесть месяцев в колбе с притертой пробкой.

7.8 Приготовление растворов для построения градуировочной характеристики

7.8.1. Раствор А (исходный)

0,5 г железа металлического восстановленного, помещают в термостойкий стакан, осторожно приливают 10 $см^3$ раствора, состоящего из 9 $см^3$ разбавленной соляной кислоты (1:1) и 1 $см^3$ разбавленной азотной кислоты (1:1), устанавливают на песочную баню при t ~100°С (следить, чтобы раствор не выплеснуло), выпаривают, почти, досуха. Снимают стаканчик с бани, остужают. Содержимое стаканчика количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ раствором соляной кислоты, разбавленной (1:1). Массовая концентрация Fe^{+3} в исходном растворе А составляет 10 мг/$см^3$. Срок хранения раствора 6 месяцев в колбе с притертой пробкой в холодильнике. Исходный раствор можно приготовить путем разбавления, используя ГСО 7450 – 98.

7.8.2. Раствор Б (рабочий)

1,00 $см^3$ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают до метки дистиллированной водой. Массовая концентрация Fe^{+3} в рабочем растворе Б составляет 0,10 мг/$см^3$. Раствор готовить перед использованием.

7.9. Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы с массой Fe^{+3} от 0,1 до 0,7 мг готовят в мерных колбах вместимостью 100 $см^3$ в соответствии с табл.1. Используют для этого рабочий раствор Б.

Приготовление градуировочных растворов (ГР) с массой Fe^{+3} от 0,1 до 0,7 мг

Таблица 1

Номер ГР	Хол.	1	2	3	4	5	6	7
Объём раствора Б, $см^3$	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
Масса Fe^{+3}, мг	0	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70
Объём дистиллированной воды, $см^3$	До 80 $см^3$							
Объём раствора NH_4 CL, $см^3$	По 2,0 $см^3$							
Объём раствора сульфосалициловой к-ты, $см^3$	По 2,0 $см^3$							
Объём аммиака, $см^3$	По 2,0 $см^3$							

Содержимое колб доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Оптическую плотность градуировочных растворов измеряют при длине волны 430 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм через 10 мин после их приготовления.

7.10. Градуировку проводят по трем сериям градуировочных растворов, приготовленных по п.7.9. Каждый раствор заливают в кювету и фотометрируют относительно холостого раствора. Результаты для трех серий измерений оптических плотностей растворов усредняют. Получают значение оптической плотности ($\overline{D}_i$), где индекс i соответствует номеру градуировочного раствора по таблице 1.

Проводят проверку приемлемости (контроль сходимости) результатов измерений оптической плотности.

Результаты признают приемлемыми при выполнении для каждого раствора условия:

$$100\,(D_{max} - D_{min})/\,\overline{D} \le r_{D,n} \qquad (1)$$

где $r_{D,n}$ - норматив (допускаемое расхождение результатов n измерений) для доверительной вероятности 0,95.

При градуировке n=3 и $r_{D,3} = 7$ %.

Если результаты измерений не удовлетворяют указанному условию, то необходимо проверить чистоту посуды и реактивов, а так же исправность прибора.

Градуировочную характеристику представляют в виде линейного уравнения:

$$D = A + Bm\,, \qquad (2)$$

где D- оптическая плотность раствора, измеренная относительно холостого раствора, е. о. п.

m - масса Fe^{+3} в 100 $см^3$ раствора, мг,

A и B - коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов по формулам 3 и 4:

$$A = \frac{\sum m_i^2 \sum \overline{D}_i - \sum m_i \sum m_i \overline{D}_i}{n\sum m_i^2 - \left(\sum m_i\right)^2} \qquad (3)$$

где $\overline{D}_i$ - оптическая плотность i-го градуировочного раствора (среднее арифметическое по трем сериям градуировочных растворов), е.о.п.;

i – номер градуировочного раствора;

m_i - масса Fe^{+3} i-го градуировочного раствора, мг.

n - количество градуировочных растворов, n =7

$$B = \frac{n\sum m_i \overline{D}_i - \sum m_i \sum \overline{D}_i}{n\sum m_i^2 - \left(\sum m_i\right)^2} \qquad (4)$$

Проводят проверку приемлемости градуировочной характеристики.

Градуировочную характеристику признают приемлемой при выполнении условия:

$$\sqrt{\frac{\sum\left[\overline{D}_i - (A + Bm_i)\right]^2 \times 100^2}{(n-2)\times\left(\frac{\sum \overline{D}_i}{n}\right)^2}} \le K_r \qquad (5)$$

где $К_г$ – норматив контроля, %,

$\overline{D_i}$ - оптическая плотность i- го градуировочного раствора, е.о.п.,

(среднее арифметическое результатов по трем сериям измерений)

n - количество градуировочных растворов; n=7,

$К_г$ = 3 %.

8. Выполнение измерений

8.1 Отбор проб

Отбор проб следует проводить в соответствии с ГОСТ Р 50820-95 при установившемся технологическом режиме работы обследуемого источника выделения загрязняющих веществ в атмосферу. Место для отбора проб выбирают на прямолинейном участке газохода. Прямолинейный участок должен иметь длину не менее 5-6 диаметров газохода до места отбора проб и 3-4 диаметров после места отбора проб. Не следует выбирать место отбора проб вблизи задвижек, дросселей, диффузоров, колен и вентиляторов.

Условия отбора проб при разных ожидаемых массовых концентрациях соединений железа (Fe^{+3})

Таблица 2

Ожидаемая массовая концентрация Fe^{+3} в газопылевом потоки, мг/м^3	от 1 до 8	от 8 до 100	от 100 до 1500
Ориентировочные условия отбора: объемный расход, дм^3/мин., время отбора, мин.	15 20		
Ожидаемая накопленная масса Fe^{+3}, мг	от 0,3 до 2,4	от 2,4 до 30	от 30 до 450

8.1.1. В случае, когда из источника загрязнения атмосферы (ИЗА) летит фракция соединений железа, которая улавливается фильтром или патроном (нет проскока), собирают установку в соответствии с рис.2

8.1.2. В случае, когда из ИЗА летит мелкодисперсная фракция соединений железа, которая не полностью улавливается фильтром или патроном (мартеновские печи), собирают установку для отбора пробы в соответствии с рис.3. В этом случае, посте фильтра или патрона устанавливают большой поглотитель Рыхтера с 20 см^3 поглотительного раствора, приготовленного по п.7.7.

8.1.3. Проверяют схему на герметичность: включают электроаспиратор, устанавливают расход газового потока примерно 15 дм^3/мин, закрывают входное отверстие пробоотборного зонда, при этом создается разрежение в установке. Если в течение 0,5 мин поплавок ротаметра достигает нулевой отметки, установка считается герметичной. Отбор проб проводят при соблюдении правила изокинетичности во входном сечении пробоотборного зонда. Скорость газовоздушной смеси в газоходе определяют в соответствии ГОСТ 17.2.4.06-90.

Расчёт необходимого объёмного расхода газа при отборе пробы проводят на основе формулы (6).

$$V_г = \frac{3.14 \cdot d^2 \cdot 10^{-4} \cdot W_г \cdot 10 \cdot 60}{4} = 4{,}71 \cdot 10^{-2} \cdot d^2 \cdot W_г \qquad (6)$$

где $V_г$ - необходимый объёмный расход газа при отборе из газохода,

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

$W_г$ - скорость газа в газоходе, м/с.

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

$$V_p = \frac{V_г(273 + t_p)(P \pm \Delta P_г)}{(273 + t_г)\left[P - (\Delta P_{установки} \pm \Delta P_г\right]} \qquad (7)$$

где V_p - объёмный расход газа, проходящий через счетчик и ротаметр, дм^3/мин,

t_p - температура газа у ротаметра, °С,

P - атмосферное давление, мм рт. ст.,

$\Delta P_г$ - избыточное давление (+), разрежение (-) в газоходе, мм рт. ст.,

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

$\Delta P_{установка}$- разрежение, измеренное в условиях лаборатории, мм рт. ст.

Время отбора пробы в соответствии с ГОСТ 17.2.3.02-78, должно составлять 20 минут, объём отобранной пробы, примерно, составлял 300 дм^3. Объёмный расход газа у ротаметра необходимо поддерживать постоянным в течение всего времени отбора. Затем установку отключают. Осторожно извлекают патрон или фильтр и помещают в отдельный контейнер или конверт. Пробу передают в лабораторию для анализа.

8.1.4. После отбора пробы на фильтр (метод внешней фильтрации) или мелкодисперсного аэрозоля (в схему отбора пробы включен поглотитель) пробоотборный зонд промывают 10÷20 см^3 раствора соляной кислоты (1 см^3 концентрированной HCL в 100 см^3 дистиллированной воды). Смыв помещают в стеклянную склянку и передают в лабораторию для анализа.

8.2. Анализ проб

Перевод определяемого вещества в раствор

8.2.1. Если отбор пробы проводился на фильтр, то осторожно освобождают его от фильтродержателя, разворачивают и переносят в термостойкий стаканчик вместимостью 100 - 150 см^3. Количественно переносят в него смыв с зонда и ставят на песочную баню для выпаривания. Затем заливают 10 см^3 раствора, состоящего из 9 см^3 разбавленной соляной кислоты (1:1) и 1 см^3 разбавленной азотной кислоты (1:1), ставят на песочную баню (~t =100°С) и выпаривают, почти, досуха. Стаканчик остужают и количественно переносят содержимое в мерную колбу в соответствии с табл.3, раствором соляной кислоты (1 см^3 концентрированной соляной кислоты в 100 см^3 дистиллированной воды) фильтруя через стеклянный фильтр. Доводят раствором соляной кислоты до метки, полученный раствор перемешивают. Раствор устойчив в течение месяца в стеклянной посуде с притертой пробкой в холодильнике.

8.2.2. Если отбор пробы проводился в соответствии с рис. 3 (с поглотителем Рыхтера), то в термостойкий стаканчик количественно переносят так же содержимое поглотителя, ополаскивая его раствором соляной кислоты. Затем поступают в соответствии с п. 8.2.1.

8.2.3. Если отбор пробы проводился в патроны, осторожно извлекают пинцетом стекловолокно и стекловату над термостойким стаканчиком и помещают её в этот стаканчик. Ополаскивают патрон 10 см^3 раствора, состоящего из 9 см^3 разбавленной соляной кислоты (1:1) и 1 см^3 разбавленной азотной кислоты (1:1), и ставят на песочную баню. Затем поступают как в п. 8.2.1.

8.2.4. Холостой фильтр (холостой патрон) обрабатывают аналогичным образом.

Условия подготовки пробы для выполнения анализа

Таблица 3

Ожидаемая массовая концентрация Fe^{+3} в газопылевом потоке, мг/м^3	от 1 до 8	от 8 до 100	от 100 до 1500
Вместимость мерной колбы, $V_{колба\ 1}$, см^3	50	100	100 (из этой колбы взять 15,0 см^3 ($V_{аликвота\ 2}$) и поместить в колбу ($V_{колба2}$) вместимостью 100 см^3, довести до метки дистиллированной водой)
Аликвота на анализ, $V_{аликвота\ 1}$ см^3	от 25 до 15	от 5 до 2	от 3,0 до 1,0
Ожидаемый диапазон масс Fe^{+3} в анализируемом растворе, мг	от 0,15 до 0,72	от 0,12 до 0,6	от 0,14 до 0,68

Для анализа готовят две параллельные пробы раствора. Каждую аликвоту, в соответствии с табл. 3, помещают в мерную колбу. Затем в соответствии с п.7.9 и фотометрируют относительно холостого раствора при длине волны 430 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм через 10 мин после их приготовления.

9. Обработка результатов измерений

9.1. Вычисляют среднее значение оптической плотности анализируемого раствора по формуле

$$D = \frac{(D' + D'')}{2} \qquad (8)$$

где D' и D'' - результаты параллельных измерений оптической плотности анализируемого раствора, измеренные относительно холостого раствора, е.о.п.

Проверяют приемлемость результатов измерений оптической плотности по формуле (1) при n=2 и $r_{D,2}$ = 6 % - норматив при анализе.

9.2. Вычисляют массу Fe^{+3} в 100 см^3 анализируемого раствора (m, мг) по формуле:

$$m = \frac{D - A}{B} \qquad (9)$$

где A и B - коэффициенты, найденные по формулам (3) и (4).

9.3. По показаниям газового счетчика находят значение объема отобранной пробы, $V_{счетчик}$, м^3.

Объем отобранной пробы газа приводят к нормальным условиям (V_0, м^3) по формуле:

$$V_0 = \frac{273 \times V_{счетчик} \left[P - (\Delta P_{установки} \pm \Delta P_г)\right]}{760 \times (273 + t_p)} \qquad (10)$$

где P - атмосферное давление, мм рт. ст.,

$\Delta P_г$ - разрежение (-), давление (+) в газоходе, мм рт.ст.,

t_p- температура газовой пробы перед ротаметром, ^{0}C,

$\Delta P_{установки}$ – разрежение в установке, мм рт. ст. (рис. 1).

9.4. Массовую концентрацию Fe^{+3} (С, мг/м^3) в отобранной пробе в диапазоне от 1,0 до 100 мг/м^3 рассчитывают по формуле (11), в диапазоне от 100 до 1500 мг/м^3 по формуле (12):

$$C = \frac{m \times V_{колба1}}{V_{аликвота1} \times V_0} \qquad (11)$$

где $V_{колба1}$ - объем колбы для первичного разбавления солей Fe^{+3}, $см^3$,

$V_{аликвота1}$ - объем аликвоты для анализа, $см^3$.

$$C = \frac{m \times V_{колба1} \times V_{колба2}}{V_{аликвота1} \times V_{аликвота2} \times V_0} \qquad (12)$$

где $V_{колба2}$ - объем колбы для вторичного разбавления растворов солей Fe^{+3},$см^3$,

$V_{аликвота2}$ - объем аликвоты для вторичного разбавления раствора солей Fe^{+3}, $см^3$.

($V_{колба1}$= 50 или 100 $см^3$, $V_{колба2}$= 100 $см^3$, $V_{аликвота1}$ - от 1 до 25 $см^3$, $V_{аликвота2}$= 15 $см^3$).

10. Контроль точности измерений

10.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводится при постоянной работе не реже одного раза в квартал, а так же при смене реактивов, места положения фотоэлектроколориметра. Контроль проводится по градуировочному раствору, приготовленному в соответствии с п. 7.9; 7.10. Для проведения контроля используется контрольный раствор, идентичный градуировочному раствору 3 по табл. 1. Раствор готовится три раза. Результат контроля признается положительным при выполнении условий (1) и (13):

$$\frac{|m_k - m_i|}{m_i} \cdot 100 \le K_p \qquad (13)$$

где K_p - норматив контроля, %.

m_i - масса Fe^{+3} в 100 $см^3$ градуировочного раствора 3 (m_3= 0,30 мг),

m_k - масса Fe^{+3}, (мг) в 100 $см^3$ контрольного раствора, рассчитанная по формуле:

$$m_k = \frac{D_k - A}{B} \qquad (14)$$

где D_k - оптическая плотность контрольного раствора (среднее арифметическое результатов трёх измерений) относительно холостой пробы, приготовленного в соответствии с п.7.9 табл.1 (градуировочный раствор 3)),

A,B - коэффициенты по формулам (3) и (4),

K_p= 10 %.

10. 2 Контроль правильности результатов измерений массы железа, нанесенной в патрон

Данная контрольная операция позволяет выявить значимые систематические погрешности, возникающие на стадиях, следующих за отбором пробы. Контроль осуществляют на этапе освоения МВИ, при оценке пригодности методики для конкретного источника загрязнений, а также по требованию организации, осуществляющей контроль за деятельностью лаборатории.

Добавка железа на патрон осуществляется весовым методом. В табл.3 приведены ориентировочные массы железа, которые могут быть накоплены при отборе пробы (от 0,3

до 450 мг). Взвешивают навеску железа в соответствие с приведенным диапазоном ($m_{взвеш.}$) с погрешностью не более ± 0,2 мг.

Пробоподготовку и анализ проводят с соответствии с п. 8.2.

Массу железа в контрольном образце ($m_{k\,1}$, мг) определяют по формулам (15) или (16):

$$m_{k1} = \frac{m \times V_{колба1}}{V_{аликвота1}} \qquad (15)$$

$$m_{k1} = \frac{m \times V_{колба1} \times V_{колба2}}{V_{аликвота1} \times V_{аликвота2}} \qquad (16)$$

Результат признается положительным при выполнении условия (17).

$$\frac{|m_{k1} - m_{взвеш}|}{m_{взвеш}} \cdot 100 \le K_n \qquad (17)$$

где $К_п$ – норматив контроля;

$К_п$ = 15 %.

Примечание:

При постоянной работе рекомендуется регистрировать результаты контроля на контрольных картах (карте средних значений для m_i и карте размахов для D), руководствуясь ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. В этом случае нормативы, указанные в МВИ, используют в качестве первоначальных пределов действия, которые затем корректируют по накопленным в лаборатории данным.

11. Оформление результатов измерений

Результат измерения записывается в виде:

$$(C \pm 0{,}25C)\ мг/м^3 \quad (P = 0{,}95) \qquad (18)$$

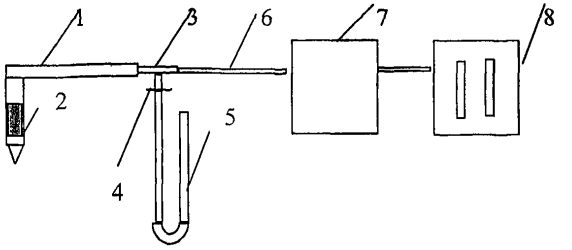

Рис 1. Схема установки для измерения $\Delta P_{установка}$ в условиях лаборатории

1 – пробоотборный зонд, 2 – патрон, 3 -тройник, 4 – зажим, 5 – манометр, 6 - резиновый шланг, 7 – газовый счетчик, 8 – аспиратор

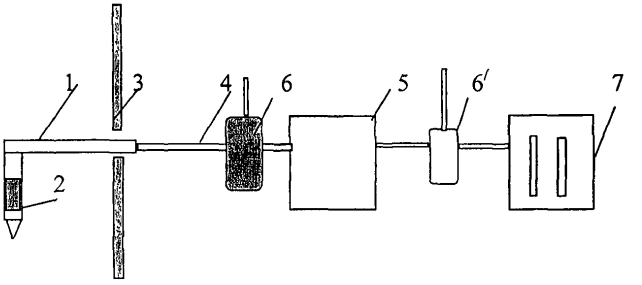

Рис 2. Схема отбора проб

1 – пробоотборный зонд, 2 – патрон, 3 -газоход, 4 – резиновый шланг, 5 – газовый счетчик, 6, – сосуды с термометром и силикагелем, 6' - сосуд с термометром, 7 - аспиратор

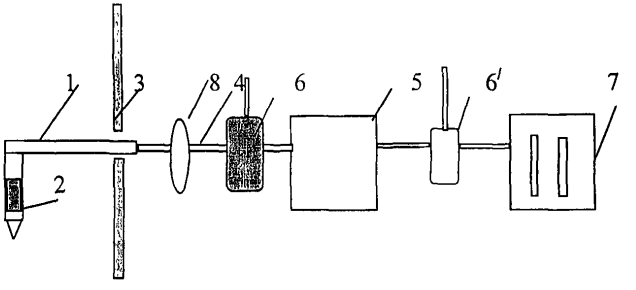

Рис 3. Схема отбора проб

1 – пробоотборный зонд, 2 – патрон, 3 -газоход, 4 – резиновый шланг, 5 – газовый счетчик, 6, – сосуды с термометром и силикагелем, 6' - сосуд с термометром, 7 - аспиратор, 8 - поглотитель Рыхтера.

КОМИТЕТ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ

D.I.MENDELEYEV INSTITUTE FOR METROLOGY (VNIIM)

State Centre for Measuring Instrument Testing and Certification

9 Moskovsky pr.
t.Petersburg
98005, Russia

Fax (812) 113 01 14
Phone (812) 251 76 01
(812) 259 97 59
E-mail hal@emti.vniim.spb.su

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

Государственный сертификационный испытательный центр средств измерений

198005
Санкт-Петербург
Московский пр., 19

Факс (812) 113 01 14
Телефон (812) 251 76 01
(812) 259 97 59
Телеграф 824 789
E-mail hal@emti.vniim.spb.su

СВИДЕТЕЛЬСТВО
CERTIFICATE OF COMPLIANCE

№ _____

об аттестации МВИ

№ 242/75 - 2004

Методика выполнения измерений массовой концентрации железа (Fe^{3+}) в промышленных выбросах, разработанная ООО «Центр экологических исследований» (194021 Санкт-Петербург, ул. Карбышева, д. 7,) и регламентированная в документе МВИ.07-04 (Санкт-Петербург, 2004), аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563 - 96.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ.

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

Дата выдачи свидетельства 23 июля 2004 г.

Руководитель научно-исследовательского
отдела государственных эталонов в
области физико-химических измерений _____ И.А.Конопелько

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ
РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**Научно-исследовательский
институт охраны
атмосферного воздуха
НИИ Атмосфера**

194021, С.-Петербург,
ул.Карбышева, д.7
Тел.: (812) 2478662
Факс: (812) 2478661. Телекс: 122612

RUSSIAN FEDERATION
MINISTRY OF NATURAL RESOURCES

**Scientific Research Institute
for Atmospheric Air
Protection
SRI Atmosphere**

194021, St.-Petersburg, Russia
Karbyshev st., 7.
Phone: (812) 2478662
Fax: (812) 2478661

ЭКСПЕРТНОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

№ 229/33-09
от 23.07.2004 г.

В НИИ Атмосфера рассмотрена «Методика выполнения измерений массовой концентрации железа (Fe^{+3}) в промышленных выбросах фотометрическим методом», № МИ-07-04, представленная ООО «Центром экологических исследований».

По результатам экспертизы методика соответствует требованиям действующих государственных стандартов и других нормативных документов в области охраны атмосферного воздуха и может быть использована для выполнения измерений массовой концентрации железа (Fe^{+3}) в промышленных выбросах фотометрическим методом в диапазоне от 1,0 до 1500 мг/ $м^3$.

Срок действия методики 5 лет.

Директор В.Б. Миляев

Звягина Н.Н.
(812) 2473424

Метрологические характеристики МВИ:

Диапазон измерений массовой концентрации железа (Fe^{+3}): от 1.0 до 1500 мг/м^3.

Расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата 2)* 0,25 C_x где C_x – результат измерений суммарной массовой концентрации железа (Fe^{+3}), мг/м^3.

*) *Соответствует границам абсолютной погрешности (± Δ) при доверительной вероятности 0,95.*

Нормативы контроля точности результатов измерений:

Наименование операции	№ пункта в документе на МВИ	Контролируемая характеристика	Норматив
Проверка приемлемости результатов измерений оптической плотности раствора	7.10-9.1	Размах n результатов измерений оптической плотности раствора, отнесенный к среднему арифметическому • при градуировке и контроле (n=3) • при анализе (n=2)	(для $P = 0,95$) $r_{0,3} = 7$ % $r_{0,2} = 6$ %
Проверка приемлемости градуировочной характеристики	7.10-9.1	Вычисляется по формуле (5) МВИ	$K_r = 4$ %
Контроль стабильности градуировочной характеристики	10.1.	Модуль относительного отклонения результата измерений массы Fe^{+3} в 100 см^3 контрольного раствора от значения массы, приписанного раствору	$K_K = 10$ %
Контроль правильности измерений массы железа, нанесённой на фильтр	10.2.	Модуль относительного отклонения результата измерений массы Fe^{+3}, нанесённой на фильтр, от значения массы навески	$K_K = 15$ %

Руководитель лаборатории, к.т.н. Г.Р.Нежиховский

Тел.812-3239640

Методика прошла с положительным результатом экспертизу в НПП "АТМОСФЕРА" Минприроды РФ (Экспертное заключение №229/33-09 от 23.07.2004 г.).

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

Федеральное государственное унитарное предприятие "Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха" ФГУП "НИИ Атмосфера"

194021, г.Санкт-Петербург,
ул.Карбышева, 7
тел.: (812) 297-8662
факс: (812) 297-8662
E-mail: gost.e-ecolog.ru
ОКПО: 23126426 ОКОГУ: 13376
ОГРН: 1027801575724 ИНН: 7802038234

Federal State Unitary Enterprise "Scientific Research Institute of Atmospheric Air Protection" FSUE "SRI Atmosphere"

194021, St.Petersburg, Russia,
Karbyshev st, 7
Phone.: (812) 297-8662
Fax (812) 297-8662
E-mail: gost.e-ecolog.ru

Исх. № 09-2-422/09-0 от 08.06.09
На № 24 от 18.05.09

Генеральному директору
ООО «ЦЭИ»
А.М. Царёву

194021, г. Санкт-Петербург
ул. Карбышева, 7

О продлении срока действия экспертного заключения на МВИ

Настоящим письмом срок действия экспертного заключения НИИ Атмосфера №229/33-09 от 23.07.2004 года на «Методику выполнения измерений массовой концентрации железа (Fe+3) в промышленных выбросах фотометрическим методом (МВИ-07-04)» продлен до 23.07.2014 года.

И.о. директора А.Ю. Недрс

Исп. Цибульский В.В.
Тел/факс (812) 333-12-25

НИИ АТМОСФЕРА

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

194021, г.Санкт-Петербург, ул.Карбышева, 7, тел./факс: (812) 297-86-62
E-mail: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
ОКПО: 23126426, ОГРН: 1097847184555, ИНН/КПП: 7802474128 / 780201001

Исх № 09-2-36/140 от 06.02.2014 г.

Руководителю предприяти
(организации
.....

О продлении срока

Настоящим письмом срок действия «Методика выполнения измерений массовой концентрации **железа** (Fe^{+3}) в промышленных выбросах фотометрическим методом (МВИ-07-04)» (свидетельство о метрологической аттестации № 242/75-2004 от 23.07.2004 г.) продлен до **23.07.2019** года.

И.О. генерального директора **С.Э. Левен**

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

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

gost.e-ecolog.ru