ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»



И.Л.Феофанов

«10» февраля 2009 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СОЛЕЙ ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ В ПЕРЕСЧЕТЕ НА ФТОРИД-ИОН В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ В АТМОСФЕРУ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 13.1.69-09

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2009 г.

gost.e-ecolog.ru

Методика рассмотрена и одобрена ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГУ «ФЦАО»).

Директор ФГУ «ФЦАО»  И.Л.Феофанов

Разработчики:
ФГУ «ФЦАО»
Адрес: 125080, г. Москва, п/о № 80, а/я № 86
Телефон/факс: (495) 781-64-95; факс: (495) 781-64-96
Телефон: (495) 943-29-44
E-mail: info@fcao.ru;
gost.e-ecolog.ru

МУ «Городское управление аналитического и оперативного контроля качества окружающей природной среды»
Адрес: 400001, г. Волгоград, ул. Ковровская, д.16а
Телефон/факс: (8442) 94 33 17.

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика измерений предназначена для определения массовой концентрации солей фтористоводородной кислоты в пересчете на фторид-ион в промышленных выбросах в атмосферу фотометрическим методом.

Диапазон измерений массовой концентрации фторид-ионов от 0,15 до 25 мг/м^3. Возможно применение методики при аварийных выбросах с концентрацией до 2000 мг/м^3.

Определению фторидов не мешает пятнадцатикратный кратный избыток сульфатов, пятикратный избыток карбонатов магния, кальция, железа, алюминия.

В присутствии фосфатов измерение следует производить в течение 15 минут после добавления реагентов.

1 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Таблица 1 - Диапазон измерений, значения показателей повторяемости, правильности и точности

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
От 0,15 до 25 включ.	9	17	25

[1] Соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k = 2

Примечания.

1 Значение показателя правильности установлено расчетно-экспериментальным методом.

2 При расчете показателя правильности учтены погрешности:

- используемых средств отбора проб;
- установления градуировочной характеристики;
- используемого метода измерений;
- обусловленные процедурой приготовления растворов, необходимых для проведения анализа отобранных проб.

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

2 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, ПОСУДА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

2.1 Средства измерения

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны 590 нм	
Кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 и 20 мм	
- Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г	ГОСТ 24104-2001
Гири	ГОСТ 7328-2001
Электроаспиратор	ТУ 25-11-1414-78
Реометр с градуированной диафрагмой	ГОСТ 9932-75
Вакуумметр	ГОСТ 2405-88
Термометр лабораторный, диапазон измерений 0-250°С	ГОСТ 13646-68 ТУ 2504-1797-75
Барометр-анероид	
Секундомер, класс 3, цена деления секундной шкалы 0,2 с	

Колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 50, 100, 500, 1000 $см^3$	ГОСТ 1770-74
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$	ГОСТ 29227-91
ГСО с аттестованным содержанием фторид-ионов 1 $мг/см^3$ и погрешностью аттестованного значения не более 1% при Р=0,95	ГСО 7188-95

2.2 Вспомогательные устройства, посуда, материалы

Патрон для внутренней фильтрации из полиэтилена или фторопласта	
Патронодержатель	
Пробоотборные трубки из меди, фторопласта и полиэтилена	
Волокно фторин	
Фторопластовая стружка, ширина 0,5 мм, толщина не более 0,1 мм	
Песчаная баня любого типа	
Чашка выпарительная с носиком	ГОСТ 9147-80
Двухходовые краны	ГОСТ 7995-80
Зажимы	
Стаканы химические термостойкие	ГОСТ 25336-82
Стаканы для взвешивания (бюксы)	ГОСТ 25336-82
Воронки конусообразные диаметром 35 мм	ГОСТ 25336-82
Эксикатор	ГОСТ 25336-82
Фильтры обеззоленные «синяя лента»	ТУ 6-09-1678-86

2.3 Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
Кислота соляная	ГОСТ 3116-77
Циркония хлорокись шестиводная	
Натрия гидроокись	ГОСТ 4328-77
Натрий фтористый	ГОСТ 4463-76
Метилтимоловый синий индикатор	
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ 18300-72
Фенолфталеин	
Бензол (трихлорэтилен)	ГОСТ 5955-75

Примечания.

1 Допускается использование средств измерения, оборудования и материалов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

2 Все реактивы, используемые для анализа, должны иметь квалификацию «хч» или «чда».

3 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Твердофазные компоненты отходящих газов, отобранные в газоходе на фторопластовую стружку, подвергаются щелочной обработке при нагревании на песчаной бане до 150°С, затем определяют фторид-ионы фотометрическим методом по реакции обесцвечивания комплекса циркония с индикатором метилтимоловым синим. Интенсивность окраски последнего измеряют при длине волны 590 нм.

4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

4.1 При выполнении необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76 и ПОТ Р М-004-97.

4.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

4.3 Организация обучения работников безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

4.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

4.5 Работы на высоте следует проводить в соответствии со СНиП III - 4-80.

При отборе проб все исполнители должны быть проинструктированы по условиям безопасной работы на предприятии.

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалиста, имеющего высшее или среднее специальное химическое образование, опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответ-

ствующий инструктаж, освоившего метод в процессе тренировки и уложившегося в нормативы при выполнении процедур контроля погрешности.

6 УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	(20 ± 5) °С;
атмосферное давление	(84-106) кПа;
влажность воздуха	не более 80 % при температуре 25°С;
частота переменного тока	(50±1) Гц;
напряжение в сети	(220±22) В.

7 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1 Подготовка прибора

Подготовку спектрофотометра или фотоэлектроколориметра к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

7.2 Приготовление растворов

7.2.1 Приготовление раствора циркония хлорокиси 0,00064 моль/дм^3

Навеску 0,206 г циркония хлорокиси растворяют в 30-50 см^3 дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 1000 см^3 и сразу приливают 700 см^3 концентрированной соляной кислоты (ρ=1,19). После охлаждения до комнатной температуры раствор доводят до метки дистиллированной водой.

7.2.2 Приготовление раствора метилтимолового синего 0,00065 моль/дм^3

Точную навеску для приготовления раствора метилтимолового синего с концентрацией 0,00065 моль/дм^3 находят экспериментально по кривой насыщения (см. Приложение Б).

Навеску метилтимолового синего растворяют в 500 см^3 концентрированной соляной кислоты (ρ=1,19) в мерной колбе вместимостью 1000 см^3, доводят до метки дистиллированной водой. Отфильтровывают!

7.2.3 Приготовление фотометрического реагента

Для приготовления фотометрического реагента смешивают раствор циркония хлорокиси 0,00064 моль/дм^3 и раствор метилтимолового синего 0,00065 моль/дм^3 в соотношении 1:1.

Реагент смешивают перед анализом.

7.2.4 Приготовление раствора соляной кислоты 1 моль/дм^3

В мерную колбу на 1000 см^3 наливают 500 см^3 дистиллированной воды, добавляют 82 см^3 концентрированной соляной кислоты (ρ=1,19) и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения 6 месяцев.

7.2.5 Приготовление раствора соляной кислоты 2 моль/дм^3

В мерную колбу на 1000 см^3 наливают 500 см^3 дистиллированной воды, добавляют 165 см^3 концентрированной соляной кислоты (ρ=1,19) и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения 6 месяцев.

7.2.6 Приготовление 4% раствора гидроксида натрия

Навеску 4 г гидроксида натрия помещают в коническую колбу и растворяют в 96 см^3 дистиллированной воды.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в течение 3х месяцев.

7.2.7 Приготовление раствора гидроксида натрия 1 моль/дм^3

Навеску 40 г гидроксида натрия помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в течение 3х месяцев.

7.2.9 Приготовление раствора гидроксида натрия 2 моль/дм^3

Навеску 80 г гидроксида натрия помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят дистиллированной водой до метки.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в течение 3-х месяцев.

7.3 Приготовление градуировочных растворов

7.3.1 Приготовление основного градуировочного раствора (А) фторид-ионов с концентрацией 0,1 мг/см^3

В качестве основного градуировочного раствора используют ГСО с аттестованным содержанием фторид-ионов 1 мг/см^3. Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией.

1 см^3 раствора должен содержать 0,1 мг фторид-иона.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в течение 3-х месяцев.

7.3.2 Приготовление рабочих градуировочных растворов (Б) фторид-ионов с концентрацией 0,01 мг/см^3

Раствор готовят путем разбавления основного градуировочного раствора. Помещают 10 см^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор используют свежеприготовленный.

7.4 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки соответствующие содержанию фторид-ионов от 0,005 до 0,06 мг в пробе (50 см^3) .

Градуировочные растворы готовят в мерных колбах в соответствии с таблицей 2.

Условия анализа должны соответствовать п.6.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

Номер образца	Аликвотная часть рабочего градуировочного раствора С=0,01 мг/см^3, помещаемая в мерную колбу вместимостью 50 см^3, см^3	Содержание фторид-ионов в градуировочных растворах, мг/50 см^3
1	0	0
2	0,5	0,005
3	1,0	0,01
4	1,5	0,015
5	2,0	0,02
6	3,0	0,03
7	4,0	0,04
8	5,0	0,05
9	6,0	0,06

Далее в колбы добавляют 5 см^3 раствора соляной кислоты 2 моль/дм^3, 10 см^3 раствора гидроокиси натрия 2 моль/дм^3 и 5 см^3 раствора фотометрического реагента. Раствор доводят до метки дистиллированной водой. Измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 590 нм в кювете с толщиной оптического слоя 10 или 20 мм.

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

По полученным результатам строят градуировочнй график, откладывая на оси абсцисс содержание фторид-ионов в пробе (мг), а на оси ординат – значения оптической плотности соответствующих градуировочных растворов. Градуировочную зависимость строят методом наименьших квадратов.

7.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал, а также при смене партий основных реактивов, после ремонта и поверки прибора. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в таблице 2).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца для градуировки следующего условия:

$$|X - C| \le K_{гр}, \qquad (1)$$

где X – результат контрольного измерения содержания фторид-ионов в образце для градуировки, мг;

C – аттестованное содержание массовой концентрации фторид-ионов в образце для градуировки, мг;

$K_{гр}$ – норматив оперативного контроля градуировочной характеристики при P=0,95 ($K_{гр}$= 0,19C), мг.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины ее нестабильности и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

8 ОТБОР ПРОБ

Отбор проб следует проводить в соответствии с ГОСТ Р 50820-95 «Оборудование газоочистное и пылеулавливающее. Методы определения запыленности газопылевых потоков», ПНД Ф 12.1.1-99 «Методические рекомендации по отбору проб при определении концентрации вредных веществ (газов и паров) в выбросах промышленных предприятий» и ПНД Ф 12.1.2-99 «Методические рекомендации по отбору проб при определении концентрации взвешенных частиц (пыли) в выбросах промышленных

предприятий» при установившемся технологическом режиме работы обследуемого источника выделения загрязняющих веществ в атмосферу.

Объем газа, проходящего через газоход при рабочих и нормальных условиях, определяют согласно ГОСТ 17.2.4.06-90 «Охрана природы. Атмосфера. Методы определения скорости и расхода газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения».

Место для отбора проб выбирают на прямолинейном участке газохода на достаточном удалении от вентиляторов, задвижек, отводов и других подобных устройств.

Для отбора проб газа собирают установку по схеме, представленной в Приложении А.

Для сухих газов с температурой менее 80°С используют полиэтеленовые патроны, более 80°С – фторопластовые патроны. Патрон предварительно набивают фторопластовой стружкой. Проверяют герметичность собранной схемы следующим образом: устанавливают скорость газа около 5 $см^3$/мин и плотно закрывают носик патрона. Если схема герметична, то уровень жидкости по шкале реометра должен опуститься до 0 в течение 1 мин.

Рассчитывают требуемую объемную скорость изокинетического отбора пробы по формуле (ГОСТ Р 50820-95 «Оборудование газоочистное и пылеулавливающее. Методы определения запыленности газопылевых потоков»):

$$V_p = 2{,}45 \times 10^{-3} \times d^2 \times v_t \frac{Б \pm Pr}{(273 + t_r)} \sqrt{\frac{\rho_0 \times (273 + t_p)}{\rho_p (з - m_p)}},$$ где

d – диаметр входного сечения наконечника, мм;

Б – атмосферное давление воздуха, Па;

P_r – давление (+) или разрежение (-) газа в месте отбора пробы, Па;

t_r – температура газа в месте отбора пробы, °С;

ρ_0 – плотность газа при нормальных условиях, кг/$м^3$;

ρ_p – плотность газа, принятая при калибровке диафрагмы реометра, кг/$м^3$;

t_p – температура газа у реометра, °С;

P_p – разрежение газа у диафрагмы реометра, Па.

Объемный расход не должен превышать 15 $дм^3$/мин. Продолжительность отбора проб не менее 10 мин, исходя из того, чтобы привес был не

менее 10 мг. Патронодержатель с патроном вводится в газоход так, чтобы носик патрона находился на оси газохода и был направлен навстречу газовому потоку. Устанавливается расчетная скорость отбора проб, включается секундомер и поддерживается давление около 33,1 кПа (250 мм рт. ст.).

В процессе отбора проб сопротивление системы (равное перепаду на реометре) поддерживается постоянным. В связи с тем, что сопротивление патрона по мере забивания пылью растет, зажимом, установленным перед реометром, в начале отбора создается дополнительное сопротивление, уменьшением которого в процессе отбора компенсируется рост сопротивления патрона, и общее сопротивление системы поддерживается постоянным.

Патрон предварительно набивают фторпластовой стружкой, а затем вставляют тампон из волокна фторин, таким образом чтобы при прокачивании воздуха с расходом 12-16 дм^3/ мин сопротивление патрона составляло 10,6-13,3 кПа (80-100 мм рт. ст.) Перед отбором подготовленные патроны доводят до постоянной массы в эксикаторах над серной кислотой.

Патрон после отбора доводят до постоянной массы в эксикаторе и определяют привес пыли.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Фторопластовую стружку извлекают из патрона и помещают в выпарительную чашку. В патрон пробоотборника наливают небольшое количество 1 моль/дм^3 соляной кислоты (не более 5 см^3) и внутренние стенки протирают ватным тампоном, смоченным в этой кислоте.

Содержимое патрона и тампон переносят в ту же фарфоровую чашку. Отмеряют 50 см^3 4%-ого раствора гидроокиси натрия и этим раствором еще промывают патрон. Щелочной раствор собирают в чашку с фильтром.

Если анализируется электролизная пыль с высоким содержанием смолистых веществ (20% и более), то перед определением содержания фторидов необходимо сначала выделить смолистые вещества. Для этого отобранную пробу заливают органическим растворителем (бензолом и трихлорэтиленом) Через 12 ч пробу отфильтровывают, и фильтр с осадком анализируют.

Чашку помещают на песчаную баню и раствор выпаривают до влажных солей. Затем соли осторожно подсушивают, не допуская разбрызгивания. (Ватный тампон лучше поместить на стружку, так как при выпарива-

нии он может обуглиться на дне чашки и окрасить раствор). Сухой остаток солей выдерживают в течение 10-20 мин на песчаной бане. Затем соли растворяют в дистиллированной воде (для лучшего растворения осадка раствор нагревают) и после охлаждения переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$. Раствор сливают через воронку, чтобы предотвратить попадание фильтрующего материала в колбу.

Фильтр, тампон, стенки чашки промывают небольшими порциями воды (50 $см^3$) 5-6 раз, после чего объем раствора доводят дистиллированной водой до метки. Раствор перемешивают и после отстаивания нерастворимого остатка пробы отфильтровывают. Первые порции фильтрата отбрасывают. Для дальнейшего анализа отбирают аликвоту раствора в зависимости от навески отобранной пыли. При количестве пыли в патроне до 0,01 г отбирают 5-10 $см^3$ раствора, при количестве пыли в патроне от 0,01 до 0,03 г и от 0,03 г и больше необходимо произвести соответственно 200- и 500- кратное разведение раствора.

Аликвотную часть фильтрата 10 $см^3$ помещают в стакан вместимостью 100 $см^3$. Прибавляют 2-3 капли фенолфталеина, 5 $см^3$ раствора соляной кислоты 2 моль/$дм^3$. Раствор кипятят 2-3 мин для разрушения карбонатов и удаления углекислоты. Раствор титруют до появления малиновой окраски фенолфталеина раствором гидроокиси натрия 2 моль/$дм^3$, и затем пипеткой или бюреткой отмеряют 5 $см^3$ избытка гидроокиси натрия. Полученный раствор переливают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$. Стенки стакана смывают водой. При перемешивании прибавляют точно отмеренные 5 $см^3$ раствора фотометрического реагента. Раствор доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и фотометрируют при длине волны 590 нм в кювете с толщиной оптического слоя 1 или 2 см. Раствором сравнения служит дистиллированная вода. Одновременно с анализом пробы проводят контрольный опыт. Вычисляют разность между оптическими плотностями контрольного и анализируемого растворов. Содержание фторид-ионов (мг) в анализируемом растворе находят по градуировочному графику.

10 ОБРАБОТКА (ВЫЧИСЛЕНИЕ) РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Объем отобранной пробы газа (V_o, $дм^3$) приводят к нормальным условиям по формуле:

$$V_0 = V \cdot \tau \cdot \frac{273 \cdot (P \pm \Delta P)}{101{,}3 \cdot (273 + t)}, \qquad (2)$$

где V – объемный расход по шкале реометра, дм^3/мин;

τ – время отбора пробы, мин;

P – атмосферное давление во время отбора пробы, кПа;

ΔP – избыточное давление (разрежение), кПа;

t – температура газа у реометра,°С.

Массу солей фтористоводородной кислоты в пересчете на фторид-ион (m, мг) находят по формуле:

$$m = \frac{a \cdot K}{1000}, \qquad (3)$$

где a – масса фторид-ионов, найденная по градуировочному графику, мг;

K – коэффициент разведения раствора.

Массовая концентрации фторидов (X, мг/м^3):

$$X = \frac{m}{V_o} \qquad (4)$$

где m – масса фторидов в отобранной пробе газа; мг;

V_o – объем отобранной пробы газа при нормальных условиях, м^3.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения $\overline{X}$ в документах, выдаваемых лабораторией, может быть представлен в виде:

$\overline{X} \pm \Delta$, P=0,95, Δ - показатель точности методики;

$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{X}$

Значения δ приведены в таблице 1.

Допустимо представлять результат в виде:

$\overline{X} \pm \Delta л$, P=0,95, при условии $\Delta л < \Delta$,

где Δл - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Примечание. Допустимо показатель точности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: Δл = 0,84 Δ, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

12 ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют в соответствии с требованиями раздела 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725-6. Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела повторяемости (r). Значение r приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Диапазон измерений, значения предела повторяемости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/м^3	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Значение норматива при вероятности P=0,95
От 0,15 до 25 включ.	Модуль разности двух результатов параллельных определений массовой концентрации фторид-ионов в отобранной пробе газа (образце для контроля), отнесенный к среднему арифметическому значению	r, % 25

При превышении предела повторяемости могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

13.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Контроль стабильности результатов измерений организуют и проводят в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Периодичность получения результатов контрольных процедур и формы их регистрации приводят в документах лаборатории, устанавливающих порядок и содержание работ по организации методов контроля стабильности результатов измерений в пределах лаборатории.

13.2 Контроль процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля.

Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

Таблица 4 - Диапазон измерений, значение коэффициента контроля процедуры выполнения измерений при доверительной вероятности Р=0,95

Диапазон измерений, мг/м^3	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Значение норматива при вероятности Р=0,95
От 0,15 до 25 включ.	Модуль отклонения результата измерений массовой концентрации фторид-ионов в образце для контроля от аттестованного значения, отнесенный к аттестованному значению	К, % 25

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, при выполнении условия:

$$K_K \leq K$$

При невыполнении данного условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении - выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Приложение А

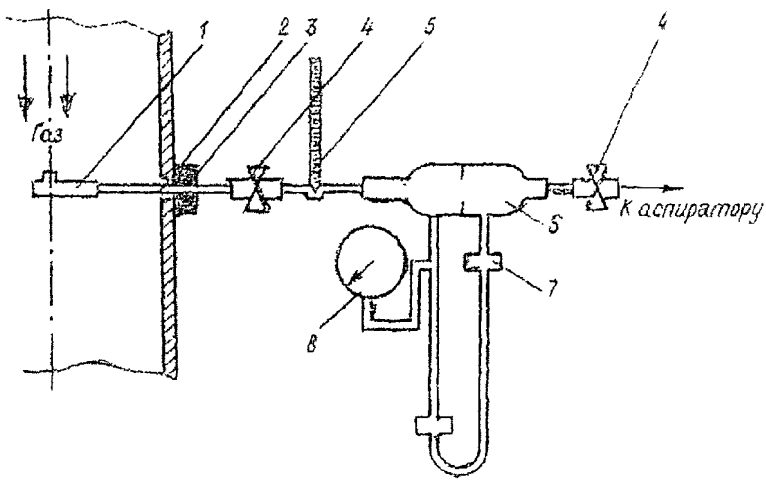

Рис. 1

Схема отбора проб

1 – фильтрующий патрон, 2 – пробоотборная трубка, 3 – пробка,
4 – регулирующие зажимы, 5 – термометр, 6 – диафрагма, 7 – реометр,
8 – вакуумметр.

Приложение Б

Расчет точной навески метилтимолового синего по кривой насыщения для приготовления раствора 0,00065 моль/дм^3

Для построения кривой насыщения готовят 0,03% раствор метилтимолового синего. Для этого навеску 0,03 г метилтимолового синего растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 см^3.

Раствор устойчив в течение 6-8 час, поэтому готовить его необходимо перед проведением анализа.

В 8 мерных колб вместимостью 50 см^3 помещают по 2,5 см^3 раствора хлорокиси циркония и затем добавляют 2; 3; 4; 5,5; 6; 6,5; 7; 7,5 см^3 0,03% водного раствора метилтимолового синего. Раствор доводят до метки дистиллированной водой и фотометрируют относительно воды при длине волны 580 нм. Строят зависимость оптической плотности от количества прибавленного раствора метилтимолового синего (см^3).

По графику определяют количество метилтимолового синего, при котором достигается предельная оптическая плотность, т.е. не наблюдается повышения оптической плотности раствора комплекса с увеличением концентрации.

Пример Допустим, что предельная оптическая плотность достигается при прибавлении 5,4 см^3 раствора метилтимолового синего что соответствует 0,00162 г реактива (5,4 ×0,0003) = 0,00162 г.

Для приготовления раствора фотометрического реагента требуется, чтобы найденное количество граммов индикатора метилтимолового синего содержалось в 2,5 см^3 этого раствора. Поэтому для приготовления 1000 см^3 раствора индикатора навеска реагента должна составлять:

$$0{,}00162 \cdot 1000/2{,}5 = 0{,}65 \text{ г.}$$

2755

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.02.11.157/2009

Методика выполнения измерений массовой концентрации солей фтористоводородной
наименование измеряемой величины; объекта
кислоты в пересчете на фторид-ион в промышленных выбросах в атмосферу
фотометрическим методом,
и метода измерений
разработанная МУ «ГУАОККОПС» (г Волгоград),
наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.
Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов
вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ,
по разработке методики выполнения измерений
теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе С.В. Медведевских

Зав. лабораторией М.Г. Терентьев

Дата выдачи: 24.11.2009

Срок действия: _____

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская,4
тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: uniim@uniim.ru

МЕТРОН

Приложение к свидетельству № 223.1.02.11.157/2009
об аттестации методики выполнения измерений массовой концентрации солей фтористоводородной кислоты в пересчете на фторид-ион в промышленных выбросах в атмосферу фотометрическим методом

Таблица 1 - Наименование определяемого компонента, диапазон измерений, значения показателей точности, правильности и повторяемости

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r,%	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности [1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
Фториды	от 0,15 до 25 включ.	9	17	25

Примечания.
1 Значение показателя правильности установлено расчетно-экспериментальным методом.
2 При расчете показателя правильности учтены погрешности:
- используемых средств отбора проб;
- установления градуировочной характеристики;
- используемого метода измерений;
- обусловленные процедурой приготовления растворов, необходимых для проведения анализа отобранных проб

Таблица 2 – Нормативы

Наименование операции	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Значение норматива при вероятности P=0,95
1 Проверка приемлемости результатов параллельных определений, полученных в условиях повторяемости	Модуль разности двух результатов параллельных определений массовой концентрации фторидов в отобранной пробе газа (образце для контроля), отнесенный к среднему арифметическому значению	r, % 25
2 Проверка стабильности градуировочного графика	Модуль отклонения результата контрольного измерения массовой концентрации фторид-ионов в образце для градуировки от заданного (аттестованного) значения	$K_{гр}$, мг 0,19·C
3 Контроль процедуры выполнения измерений	Модуль отклонения результата измерений массовой концентрации фторид-ионов в образце для контроля от аттестованного значения, отнесенный к аттестованному значению	K, % 21

Контроль стабильности результатов измерений организуют и проводят в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Периодичность получения результатов контрольных процедур и формы их регистрации приводят в документах лаборатории, устанавливающих порядок и содержание работ по организации методов контроля стабильности результатов измерений в пределах лаборатории.

Старший научный сотрудник
лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ» Кочергина О.В. Кочергина

---

[1] ет относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k = 2.

gost.e-ecolog.ru