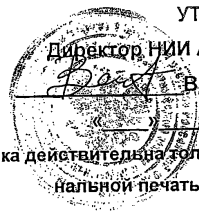
Министерство природных ресурсов Российской Федерации
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ОХРАНЫ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА
(НИИ Атмосфера)



УТВЕРЖДАЮ
Директор НИИ Атмосфера
_____ В. Б. Миляев
«___» _____2001 г.
Методика действительна только с оригинальной печатью института

Методика выполнения измерений массовой концентрации паров и летучих соединений ртути в источниках загрязнения атмосферы фотометрическим методом

М-О-10/01

(ПНД Ф 13.1.57-07)

Санкт-Петербург
2001 г.

gost.e-ecolog.ru

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации паров и летучих соединений ртути в источниках загрязнения атмосферы фотометрическим методом.

Диапазон измеряемых концентраций : от 0,14 до 0,54 мг /м^3.

Определению мешают пары свинца.

2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Границы относительной погрешности при измерении массовой концентрации паров и летучих соединений ртути в выбросах предприятий ± 25 % при доверительной вероятности 0,95.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1. Средства измерений и стандартные образцы

Фотоэлектроколориметр КФК-3	ГОСТ12085-78
Весы лабораторные 2-го класса точности (ВЛР-200, ВЛА-200)	ГОСТ 24104 - 88
Меры массы	ГОСТ 7328 - 82
Барометр-анероид М-67	ГОСТ 23696-79
Термометр ртутный лабораторный ТЛ-2; цена деления 0,5°С, пределы измерения 0-100°С	ГОСТ 215 - 73
Электроаспиратор Модель 822	ГОСТ 13478-75
Колбы мерные 2-1000-2, 2-250-2, 2-100-2, 2-50-2	ГОСТ 1770-74
Пипетки 4-2-1, 1-1-1, 4-2-2, 6-2-5, 6-2-10, 4-2-10,	ГОСТ 29227-91
3-2-25, 3-2-50	ГОСТ 29169-91
Цилиндры вместимостью 10, 100 и 500 см^3	ГОСТ 1770-74
Государственный стандартный образец состава раствора ионов ртути (II) (0,95 – 1,05 мг/ см^3) ГСО 7343-96	ГОСТ 8.315-97
Газовый счетчик бытовой Галлус –2000 (ШЛЮМБЕРЖЕ ИНДАСТРИЗ) сертификат № 940/1 от 20.12.96 г. Государственный реестр - №13750-96	
Секундомер	ГОСТ 5072-79
Микроманометр	ГОСТ 2405-88
Бюретка 2-1-1	ГОСТ 29251 - 91
Бюретка 3-2-5	ГОСТ 29251 - 91
Бюретка 1-2-25	ГОСТ 29251 - 91

3.2. Вспомогательное оборудование

Поглотительные сосуды Рыхтера	ТУ 25-11-1136-75
Воронка делительная грушевидная, вместимостью 250 см^3	ГОСТ 25336-82
Стаканы химические термостойкие, вместимостью 100 см^3	ГОСТ 25336-82
Пробоотборный зонд	Рис.1 Приложения 1
Трубка резиновая полувакуумная, тип 1	ГОСТ 5496-77
Сушильный шкаф	ТУ 79 РСФСР 335-77

Лента ФУМ	
Воронка для фильтрования ВФ-1-32-ПОР 40 ХС	ГОСТ 25336-82
Бюкс СВ – 14/8	ГОСТ 25336-82

3.3. Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709 – 72
Дитизон, ч. д. а.	ГОСТ 10165-82
Хлороформ, ч. д. а.	ТУ 2631-020-11291058-96
Кислота азотная, 0,1н (стандарт-титр)	ТУ 6-09-2540-72
Кислота азотная, х. ч.	ГОСТ 4461 – 77
Ртуть окись желтая, ч. д. а.	ГОСТ 5230 – 74
Калия гидроокись, осч 18-3, 45%, (плотность 1,46 г/см^3)	ОСТ 6-01-301-74
Универсальная индикаторная бумага pH 0 –12 ПНД 50-975-84 ХЕМАПОЛ Прага или pH 0 – 10	ТУ 6-09-1181-76
Силикагель марки КСМГ	ГОСТ 3956 – 76

Могут быть использованы средства измерения, оборудование и реактивы, не уступающие по своим характеристикам вышеперечисленным.

4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Метод измерения массовой концентрации паров и летучих соединений ртути основан на поглощении их 36 % раствором азотной кислотой, экстрагировании образовавшейся соли ртути (II) раствором дитизона в хлороформе, а затем измерении интенсивности окраски дитизоната ртути. Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре при длине волны 490 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм.

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При отборе проб для определения массовой концентрации паров и летучих соединений ртути в выбросах в атмосферу должны соблюдаться общие правила техники безопасности.

Участки газоходов, на которых проводится отбор проб, должны быть изолированы, если температура стенок выше 45 ^{0}С.

Площадки для проведения замеров должны быть ограждены перилами и бортовыми листами согласно требованиям ГОСТ 12.2.062-81.

Работы на высоте следует проводить в соответствии с СНиП Ш-4-80.

Производственные помещения, в которых выполняется анализ, должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией. При выполнении измерений необходимо выполнять Правила по охране труда при использовании химических веществ – ПОТ РМ-004-97, а также требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

Работу с растворами соединений ртути следует проводить в вытяжном шкафу, при экстракции дитизонатов ртути хлороформом необходимо пользоваться резиновыми перчатками.

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают инженера, техника или лаборанта не ниже 6 разряда, имеющего высшее или среднее специ-

альное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод в процессе тренировки и уложившегося в нормативы оперативного контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

7. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории согласно ГОСТ 15150-69 должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	20±5 ^{0}С;
атмосферное давление	84,0-106,7 кПа ;
влажность воздуха	не более 80% при температуре 25°С;
напряжение в сети	220±22в

При отборе проб должны соблюдаться следующие условия в газоходе

температура	до 300^0 С
избыточное давление (разрежение)	± 10 кПа
запыленность	до 100 мг/м^3

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Приготовление растворов

Все растворы готовят на свежеперегнанной дистиллированной воде.

8.1.1. Раствор азотной кислоты молярной концентрации 0,01 моль/дм^3 готовят из фиксанала в соответствии с инструкцией, приложенной к набору. Раствор храниться в течение 6 месяцев.

8.1.2. Раствор азотной кислоты, молярная концентрация 0,01 моль/дм^3.

100 см^3 раствора, приготовленного по п.8.1.1 помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят водой до метки. Раствор храниться в течение 6 месяцев.

8.1.3. Раствор азотной кислоты, , молярная концентрация 1,56 моль/дм^3.

Смешивают 28,4 см^3 концентрированной кислоты (плотностью 1,4 г/см^3), и 220 см^3 дистиллированной воды. Раствор храниться в течение 6 месяцев.

8.1.4. Раствор гидроксида калия, массовая доля 26%.

Смешивают 25 см^3 раствора гидроокиси калия (плотностью 1,46 г/см^3), и 25 см^3 дистиллированной воды, хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения - 6 месяцев.

8.1.5. Раствор соли ртути, массовая концентрация ионов ртути 100 мг/дм^3.

5 см^3 ГСО с концентрацией 1 г/дм^3 помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки раствором азотной кислоты, приготовленной по п. 8.1.2. Раствор храниться в течение 1 месяца в холодильнике.

8.1.6. Раствор соли ртути, массовая концентрация ионов ртути 250 мг/дм^3.

Желтую окись ртути высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105 – 115 ^{0}С (в тяге !). Хранят в эксикаторе, плотно закрыв крышкой, в темном месте.

0,270 г окиси ртути желтой взвешивают в бюксе, переносят количественно в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 , растворяют в 10 см^3 10% азотной кислоты (по п.8.1.3) и доводят до метки раствором азотной кислоты, приготовленной по п. 8.1.2. Раствор храниться в течение 4 месяцев в холодильнике.

8.1.7. Раствор соли ртути, массовая концентрация ионов ртути 25 мг/дм^3.

10 см^3 раствора по п. 8.1.6 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки азотной кислотой, приготовленной по п. 8.1.2. Раствор используют свежеприготовленным.

8.1.8. Раствор соли ртути, массовая концентрация ионов ртути 10 мг/дм^3.

10 см^3 раствора по п. 8.1.6 помещают в мерную колбу вместимостью 250 см^3 и доводят до метки приготовленной по п. 8.1.2 азотной кислотой. Раствор используют свежеприготовленным.

Для контроля погрешности определения массы ионов ртути в растворе (см.п. 11.3), раствор соли ртути с концентрацией ионов ртути 10 мг/дм^3 готовят следующим образом.

10 см^3 раствора по п. 8.1.5 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки приготовленной по п. 8.1.2 азотной кислотой. Раствор используют свежеприготовленным.

8.1.9. Раствор азотной кислоты, массовая доля 36%.

Смешивают 290 см^3 концентрированной кислоты (плотностью 1,4 г/см^3) и 290 см^3 дистиллированной воды. Раствор храниться плотно закрытым в течение 3 месяцев.

8.1.10. Раствор дитизона

Для приготовления раствора дитизона хлороформ фильтруют через воронку для фильтрования, на 2/3 по высоте заполненную силикагелем марки КСМГ, предварительно высушенным в сушильном шкафу при температуре 100 ^{0} С в течение часа.

49 мг дитизона взвешивают в бюксе, переносят количественно в мерную колбу вместимостью 50 см^3, заполняют колбу на 2/3 хлороформом, растворяют дитизон при постоянном перемешивании и доводят до метки хлороформом. Отбирают 5 см^3 полученного раствора, вносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки хлороформом. Далее измеряют оптическую плотность полученного раствора следующим образом.

В стаканчик на 50 см^3 помещают 1 см^3 приготовленного раствора дитизона и 9 см^3 хлороформа, перемешивают и измеряют оптическую плотность ($D_{исх,1}$)с помощью фотоэлектроколориметра при длине волны 490 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм относительно дистиллированной воды. Раствор дитизона в хлороформе запечатывают лентой ФУМ в мерной колбе и помещают в холодильник. Срок хранения – 10 дней. Для каждого вновь приготовленного раствора дитизона в хлороформе необходимо определять оптическую плотность($D_{исх.2}$ и т.д.) и сравнивать с ($D_{исх,1}$). Относительное отклонение двух значений оптических плотностей не должно превышать 11% (формула 1)

$$\frac{|D_{исх.1} - D_{исх.2}|}{D_{исх.1}} \cdot 100 \le 11\% , \qquad (1)$$

где: $D_{исх.1}$ – оптическая плотность 1-ого раствора дитизона, е.о.п.
$D_{исх.2}$ - оптическая плотность 2-ого раствора дитизона, е.о.п.

8.2. Построение градуировочной характеристики

Зависимость оптической плотности от концентрации ртути в градуировочных растворах строят по 4 сериям измерений. Каждая серия состоит из 6 градуировочных растворов.

Чтобы убедиться в стабильности приготовленного раствора дитизона, необходимо определить оптическую плотность раствора дитизона ($D^*_{исх,1}$) на день измерений. Определение проводят по стандартной схеме, (1 см^3 раствора +9 см^3 хлороформа), при длине волны 490 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм относительно дистиллированной воды. Относительное отклонение двух значений оптических плотностей не должно превышать 10% (формула 2)

$$\frac{\left|D_{исх.1} - D^{*}_{исх.1}\right|}{D_{исх.1}} \cdot 100 \le 10\% \ , \quad (2)$$

где: $D_{исх.1}$ – оптическая плотность 1(2 и т.д.)-ого раствора дитизона, определенная в соответствии с п. 8.1.10, е.о.п.

$D^{*}_{исх.1}$ - оптическая плотность 1(2 и т.д.)-ого раствора дитизона, определенная в день измерений, е.о.п.

После определения оптической плотности дитизона ($D^{*}_{исх,1}$), проводят определение оптической плотности "холостой" пробы ($D_{хол}$).

Сначала определяют объем раствора гидроокиси калия, необходимый для нейтрализации используемой при анализе азотной кислоты.

Для этого в химический стаканчик на 100 см^3 помещают 3,4 см^3 (используя бюретку на 5см ^{3})36 % азотной кислоты по п. 8.1.9, 22 см^3 дистиллированной воды, перемешивают, вносят 1,8 см^3 концентрированного раствора гидроокиси калия (с помощью бюретки на 5см ^{3}). Затем определяют объем раствора гидроокиси калия ($V_{нейт.}$), необходимый для доведения pH раствора в стаканчике до 4-5 (контроль по индикаторной бумаге). Для этого используют бюретку на 1 см^3, заполненную раствором гидроокиси калия по 8.1.4.

Далее непосредственно приступают к определению оптической плотности "холостой" пробы ($D_{хол}$). В химический стаканчик на 100 см^3 помещают 3,4 см^3 36 % раствора азотной кислоты (по п. 8.1.9), 22 см^3 дистиллированной воды, перемешивают, вносят 1,8 см^3 концентрированного раствора гидроокиси калия (с помощью бюретки на 5см ^{3}). Затем, используя бюретку на 1 см^3, заполненную раствором гидроокиси калия по 8.1.4, вносят точный объем раствора гидроокиси калия ($V_{нейт.}$). Раствор в стаканчике аккуратно перемешивают в течение одной минуты, охлаждая его до температуры примерно 27 ° С и переносят в делительную воронку. Для крана делительной воронки не должна использоваться смазка, рекомендуется использование ленты ФУМ. В делительную воронку после внесения раствора, добавляют 1 см^3 раствора дитизона по п. 8.1.10 и 5 см^3 хлороформа. Экстракцию проводят в течение 2 минут, аккуратно стравливая давление, особенно в первые секунды*).

Далее дают возможность смеси расслоиться в течение 1 минуты и 5 см^3 хлороформенного слоя сливают в мерный цилиндр на 10 см^3. К оставшемуся в делительной воронке водному слою добавляют 7 см^3 хлороформа и вновь встряхивают в течение 1 минуты. Дают смеси расслоиться в течение 1 минуты и 5 см^3 хлороформенного слоя сливают в тот же самый мерный цилиндр на 10 см^3. Раствор из цилиндра переносят в кювету КФК и проводят измерение.

---

*)Работа с "холостой" пробой в начале освоения методики позволит выработать оптимальный режим экстракции, что облегчит работу с использованием растворов ртути.

Относительное отклонение двух значений ($D^*_{исх.1}$) и ($D_{хол}$) не должно превышать 10% (формула 3), в противном случае процесс определения оптической плотности "холостой" пробы необходимо повторить.

$$\frac{\left|D'_{исх.1} - D_{хол}\right|}{D'_{исх.1}} \cdot 100 \le K_{хол} \ , \qquad (3)$$

где: $K_{хол}$ - норматив контроля, %,

$D'_{исх.1}$ – оптическая плотность дитизона, определенная в день измерений , е.о.п.

$D_{хол}$ - оптическая плотность "холостой" пробы, е.о.п.

$K_{хол}$=10 %.

Аналогичным способом проводят определение оптических плотностей градуировочных растворов, внося в стаканчики растворы ртути в количествах, указанных в табл. 1.

Таблица 1

Приготовление градуировочных растворов

Реактивы	Номер градуировочного раствора						
	0	1	2	3	4	5	6
Азотная кислота по п. 8.1.9, $см^3$	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
Раствор ртути по п.8.1.8, $см^3$	-	1	1,3	1,6	1,9	-	-
Раствор ртути по п.8.1.7, $см^3$	-	-	-	-	-	0,88	1
Вода дистиллированная, $см^3$	22	22	22	22	22	22	22
Раствор гидроокиси калия (плотность 1,46 $г/см^3$), $см^3$	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Раствор гидроокиси калия по 8.1.4., $см^3$	$V_{нейт}$	$V_{нейт}$	$V_{нейт}$	$V_{нейт}$	$V_{нейт}$	$V_{нейт}$	$V_{нейт}$
	Обработка по вышеприведенной схеме						
Масса ртути в градуировочном растворе (m_i), мкг	0	10	13	16	19	22	25

Оптическую плотность растворов измеряют относительно дистиллированной воды. Из значения оптической плотности i-ого градуировочного раствора вычитают значение оптической плотности холостой пробы, находят среднее по сериям. Размах значений оптических плотностей по сериям не должен превышать 0,05 е.о.п. На основании полученных данных вычисляют градуировочную характеристику (ГХ).

8.2.1. Градуировочная характеристика описывается линейным уравнением:

$$D = A + Bm \qquad (4)$$

где: D - оптическая плотность, соответствующая массе ртути в градуировочном растворе, е.о.п.

m - масса ртути в градуировочном растворе, мкг,

А и В - коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов по формулам:

$$A = \frac{\sum m_i^2 \cdot \sum \overline{D_i} - \sum m_i \cdot \sum \left(m_i \cdot \overline{D_i}\right)}{n \cdot \sum m_i^2 - \left(\sum m_i\right)^2} \qquad (5)$$

где: $\overline{D}i$ - оптическая плотность i-го градуировочного раствора относительно холостой пробы (среднее по 4 сериям).

n = 6 количество градуировочных растворов.

$$B = \frac{n \cdot \sum m_i \cdot \overline{D_i} - \sum m_i \cdot \sum \overline{D_i}}{n \cdot \sum m_i^2 - \left(\sum m_i\right)^2} \qquad (6)$$

Контроль погрешности построения градуировочной характеристики проводят в соответствии с п.11.1.

8.3. Подготовка поглотителей

Для каждой из двух установок параллельного отбора проб готовят по 3 поглотителя. В первый заливают 10 см^3 36% азотной кислоты, приготовленной в соответствии с п. 8.1.9, во второй – 5 см^3 36% азотной кислоты, приготовленной в соответствии с п. 8.1.9, третий оставляют пустым. Поглотители закрывают заглушками и транспортируют к месту отбора.

8.4. Отбор проб

Выбирают прямолинейный участок газохода, удаленный от мест возмущения газового потока. На выбранном месте приваривают штуцера с внутренним диаметром 35-50 мм, с навинчивающейся крышкой. На расстоянии 30 - 70 мм выше штуцера приваривают пруток диаметром 10 мм и длиной около 1 м для крепления оборудования. К месту отбора должен быть подведен источник электропитания.

Собирают две установки для параллельного отбора проб в соответствии с рис.2 Приложения 1, поглотители Рыхтера соединяются в следующей последовательности: после зонда поглотитель с 10 см^3 азотной кислоты, далее – поглотитель с 5 см^3 азотной кислоты, 3 – пустой поглотитель. Соединение частей схемы следует производить встык. (Не допускается контакт отбираемой пробы с резиновыми деталями.) Проверяют герметичность каждой собранной установки. Для этого включают электроаспиратор 6, создают разрежение в установке, перекрывая вход. Если в течение 0.5 мин поплавок ротаметра достигает нулевой отметки, установка считается герметичной.

После сборки и проверки установок на герметичность, пробоотборные зонды помещают в газоход. Анализируемый газ пропускают через обе системы со скоростью 5 дм^3/мин, отбирая газовую пробу объемом 315 дм^3, если концентрация ртути находится в интервале от 0,14 до 0,28 мг/м^3 и объемом 160 дм^3, если концентрация ртути находится в интервале от 0,28 до 0,54 мг/м^3.

В процессе отбора измеряются температура и давление (разрежение) газовой пробы у газовых счетчиков и в газоходе.

Поглотительные сосуды с отобранными пробами закрывают заглушками, устанавливают в штатив и транспортируют к месту проведения анализа. Срок хранения отобранных проб – не более четырех часов.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Для каждой из параллельных систем выполняется следующее.

(Если источник исследуется впервые, то уточняют объем раствора гидроокиси калия, необходимый для доведения pH раствора до величины 4-5).

Поглотительные растворы с отобранной пробой переливют в мерную колбу объемом 50 см^3, затем поглотительные сосуды аккуратно обмывют дистиллировнной водой: первый поглотительный сосуд - два раза по10 см^3 дистиллированной воды, второй и третий – по одному разу 5 см^3. Промывные воды помещют в ту же колбу на 50 см^3, раствор доводят дистиллированной водой до метки.

Пробу тщательно перемешивют и отбирают аликвоту 11,4 см^3, которую помещают в стаканчик на 100 см^3, туда же вносят 15 см^3 дистиллированной воды.

Пробу нейтрализуют и все прочие операции проводят, как при построении градуировочной характеристики (п.8.2).

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Для каждой из параллельных систем выполняют следующее.
Находят массу (М, мкг) ртути в проанализированной пробе по ГХ.
Затем рассчитывают ее массу в общем объеме отобранной пробы (M_1 мкг):

$$M_1 = M \bullet 50/11,4 \qquad (7)$$

где 50 - объем раствора в мерной колбе, см^3;
11,4 – объем аликвоты проанализированной пробы, см^3.

Массовую концентрацию ртути в газовых выбросах для каждой параллельной системы,($C_{1(2)}$, мг/м^3), рассчитывают по формуле:

$$C_{1(2)} = \frac{M_{1(2)}}{V_{0(1,2)}} \qquad (8)$$

где $V_{0\,(1,2)}$ - объем отобранной пробы (дм^3), приведенный к нормальным условиям (101,3 кПа, 0 ^{0}С) по формуле:

$$V_0 = \frac{273,2 \cdot (P \pm \Delta P)}{101,3 \cdot (273,2 + t)} \cdot u \cdot \tau \ , \qquad (9)$$

где t - температура газовой пробы перед счетчиком,°С,
P - атмосферное давление при отборе пробы, кПа,
ΔР- избыточное давление (разрежение) газа перед счетчиком, кПа,
u - скорость отбора проб, дм^3/мин,
τ - длительность отбора пробы, мин,
101,3 – давление в кПа,
273,2 – температура ^{0}К.

Концентрацию паров и летучих соединений ртути (в пересчете на ртуть) в газовых выбросах, (C, мг/м^3), рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{C_1 + C_2}{2} \qquad (10)$$

11. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1.Контроль погрешности построения градуировочной характеристики
Результат контроля признается положительным при выполнении условия:

$$\sqrt{\frac{\sum\left(D_i^* - \overline{D_i}\right)^2 \cdot 100^2}{(n-2)\cdot \overline{D_{cp}}^2}} \le K_z, \qquad (11)$$

где K_z - норматив контроля, %,

$$\overline{D_{cp}} = \frac{\sum \overline{D_i}}{n} \qquad (12)$$

D_i^* - оптическая плотность i-го градуировочного раствора, рассчитанная по градуировочной характеристике,

$\overline{D_i}$ - оптическая плотность i-го градуировочного раствора (среднее арифметическое результатов четырех измерений) относительно холостой пробы,

n - количество градуировочных растворов, = 6,

K_z = 5 %.

11.2. Периодический контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводится не реже одного раза в квартал, а так же при смене реактивов, места положения фотоэлектроколориметра. Контроль проводится по растворам, приготовленным в соответствии с п.8.2. Для проведения контроля используются два контрольных раствора, идентичных градуировочным растворам 2 и 5 (таблица 1 п. 8.2). Результат контроля признается положительным при выполнении условия:

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

где: K_p - норматив контроля, %,

m_i - масса ртути в контрольном растворе, (i-ом градуировочном растворе),

для i = 2, m = 13 мкг

для i = 5, m = 22 мкг,

m_k - масса ртути в контрольном растворе, вычисленная по формуле:

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

где: D_k - оптическая плотность контрольного раствора (результат измерения), е.о.п.,

A, B - коэффициенты градуировочной характеристики, вычисленные по формулам (5) и (6),

K_p= 12 %.

11.3. Контроль погрешности измерения массы ионов ртути в растворе

Контроль осуществляется при смене реактивов, на этапе освоения МВИ, по требованию организации, осуществляющей надзор за аттестованными МВИ. Контроль проводится по ГСО водного раствора ртути в точке, соответствующей началу градуировочной характеристики. Раствор готовят из ГСО путем разбавления (см. п.8.1.8).

Результат контроля считается положительным при выполнении условия:

$$\frac{|m_k - m^*|}{m^*} \cdot 100 \le K_u \qquad (15)$$

где K_u - норматив контроля, %,

m^* - масса ртути в контрольном растворе, приготовленном путем разбавления ГСО,

m_k - масса ртути в контрольном растворе, вычисленная по результатам измерений оптической плотности (см. п. 11.2),

$K_д$=18 %.

11.7. Контроль сходимости результатов измерений массовой концентрации ртути в параллельно отобранных пробах

Контроль осуществляется при каждом анализе параллельных проб.

Результат контроля считается положительным при выполнении условия:

$$\frac{|C_1 - C_2|}{C} \le 30\%, \quad (16)$$

12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения округляется до 2-х значащих цифр и записывается в виде

$$(C \pm 0{,}25C)\ мг/м^3 \quad (17)$$

Приложение 1

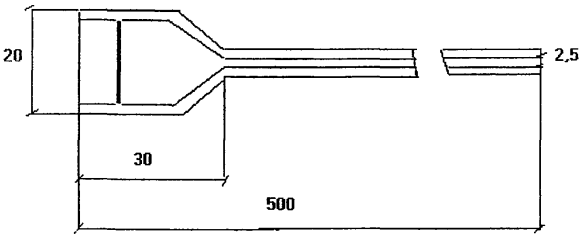


Рис.1

Зонд пробоотборный из стекла с фильтром из стеклянной пористой пластинки. Размеры приведены ориентировочные.

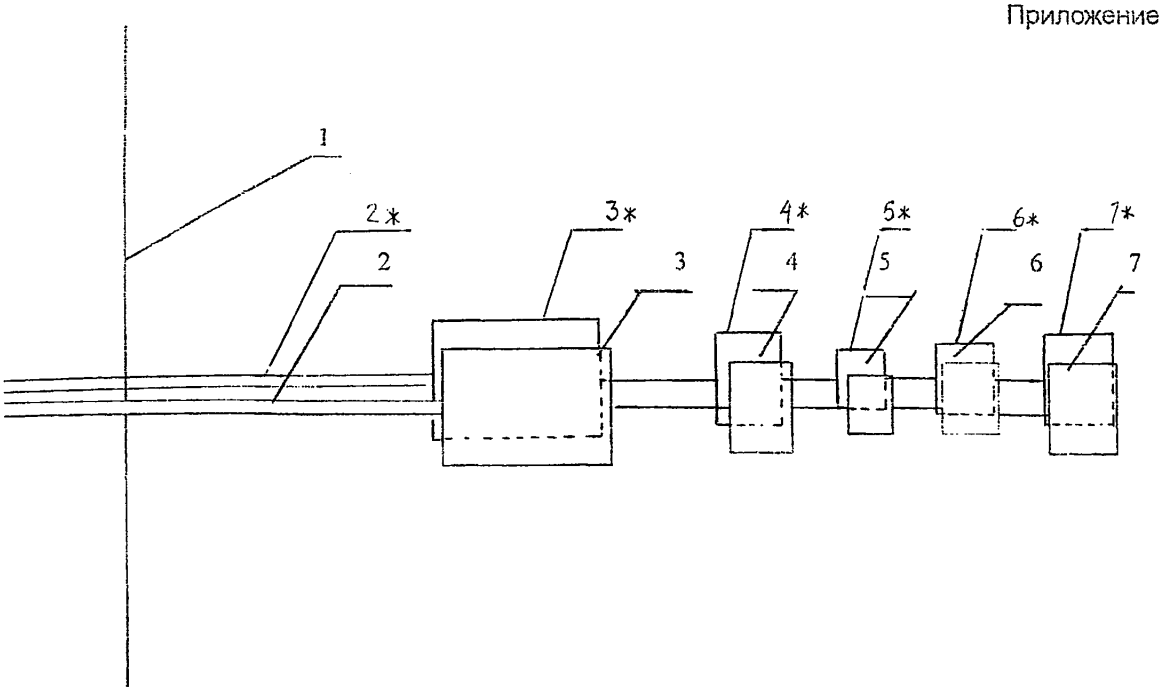


Рис. 2

1-ая установка для параллельного отбора проб:

1 - газоход; 2 - зонд; 3 - три поглотителя; 4 - аспиратор; 5 - термометр; 6 - манометр; 7 - газовый счетчик

2-ая установка для параллельного отбора проб:

2*- зонд; 3* - три поглотителя; 4* - аспиратор; 5* - термометр; 6* - манометр; 7* - газовый счетчик

(В случае, когда температура в газоходе выше 150^0 С, поглотители следует поместить в ванну со льдом)

Зонды устанавливают в один и тот же штуцер. Входные отверстия зондов должны быть смещены относительно друг друга на несколько сантиметров.

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха НИИ Атмосфера

УТВЕРЖДАЮ:
Директор
НИИ Атмосфера
В.Б. Миляев
14 октября 2009 г.

Дополнения и изменения

к «Методике выполнения измерений массовой концентрации паров и летучих соединений ртути в источниках загрязнения атмосферы фотометрическим методом»

В соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725 - 2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений» ниже перечисленные разделы методики читать в следующей редакции:

1. Характеристики погрешности измерений

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

Примечание: указанная неопределенность измерений соответствует границам относительной погрешности ±25 % при доверительной вероятности 0,95.

10. Контроль точности результатов измерений

10.1 Проверка приемлемости градуировочной характеристики, полученной в условиях повторяемости

Градуировочная характеристика признаётся приемлемой при выполнении условия:

$$\sqrt{\frac{\sum\left(D_i^* - \overline{D_i}\right)^2 \cdot 100^2}{(n-2)\cdot \overline{D_{ср}}^2}} \le K_г, \qquad (11)$$

где: $K_г$ - норматив в относительной форме (стандартное отклонение результатов измерений оптической плотности растворов в середине шкалы), соответствующий вероятности 0,95,

$K_г$ = 5 %.

$$\overline{D_{ср}} = \frac{\sum \overline{D_i}}{n} \qquad (12)$$

D_i^* - оптическая плотность i-го градуировочного раствора, рассчитанная по градуировочной характеристике,

$\overline{D_i}$ - оптическая плотность i-го градуировочного раствора (среднее арифметическое результатов четырех измерений) относительно холостой пробы,

n - количество градуировочных растворов, n = 6.

Если результаты измерений не удовлетворяют указанному условию, то необходимо проверить чистоту посуды и соответствие посуды и реактивов стандартам или техническим условиям. Затем готовят дополнительно две серии градуировочных растворов, проводят измерения и проверяют приемлемость градуировочной характеристики.

10.2. Периодический контроль градуировочной характеристики

Контроль градуировочной характеристики проводится не реже одного раза в квартал, а так же при смене реактивов, места положения фотоэлектроколориметра. Контроль проводится по градуировочным растворам, приготовленным в соответствии с п.8.2.. Для проведения контроля используются два контрольных раствора, идентичных градуировочным растворам 2 и 5 в соответствии с табл.1. Результат контроля признаётся приемлемым при выполнении условия:

$$\frac{|m_к - m_i|}{m_i} \times 100 \le K_р \qquad (13)$$

где: $K_р$ - норматив контроля в относительной форме (допустимое расхождение результата измерения с опорным значением), соответствующий вероятности 0,95;

m_i - масса ртути в контрольном растворе (i –ом градуировочном растворе),

для i = 2, m = 13 мкг,

для i = 5, m = 22 мкг,

m_k - масса ртути в контрольном растворе, вычисленная по формуле:

$$m_к = \frac{D_к - A}{B} \qquad (14)$$

где: D_k–оптическая плотность контрольного раствора (результат измерения), е.о.п.,

A,B – коэффициенты градуировочной характеристики, вычисленные по формулам (5) и (6),

$K_р$ = 12 %.

Если результаты измерений не удовлетворяют указанному условию, то необходимо проверить чистоту посуды и соответствие посуды и реактивов стандартам или техническим условиям, затем приготовить дополнительно по два контрольных раствора и повторить контроль.

10.3. Контроль правильности измерения массы ионов ртути в растворе

Контроль правильности измерения массы ртути в растворе осуществляется при смене реактивов, на этапе освоения МВИ, по требованию организации, осуществляющей надзор за аттестованными МВИ. Контроль проводится по ГСО состава веществ в растворах (в водном растворе) в точке, соответствующей началу градуировочной характеристики. Раствор готовят путем разбавления (см. п.8.1.8.)

Результат контроля признаётся правильным при выполнении условия:

$$\frac{|m_k - m^*|}{m^*} \times 100 \le K_и \qquad (15)$$

где: $К_н$ - норматив контроля в относительной форме (допустимое расхождение результатов измерений с опорным значением), соответствующий вероятности 0,95,

m^* - масса ртути в контрольном растворе, приготовленном путем разбавления ГСО,

$m_к$ - масса ртути в контрольном растворе, вычисленная по результатам измерений оптической плотности (см. п. 11.2),

$К_н = 18$ %.

Если результаты измерений не удовлетворяют указанному условию, то необходимо проверить чистоту посуды и соответствие посуды и реактивов стандартам или техническим условиям, затем приготовить дополнительно контрольный раствор и контроль повторить.

10.4. Проверка приемлемости полученных значений массовой концентрации ртути в параллельных пробах.

Проверкой приемлемости является относительный размах результатов параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому (С). Проверка проводится при выполнении каждого измерения. Результат проверки признается удовлетворительным при выполнении условия:

$$\frac{|C_1 - C_2|}{C} \cdot 100 \le K_{ск} \qquad (16)$$

где: $С_1$ и $С_2$- - значения массовой концентрации в параллельных определениях, мг/м^3,

С- среднее арифметическое значение двух параллельных определений, мг/м^3,

$К_{ск} = 30\%$.

При постоянной работе рекомендуется регистрировать результаты контроля на контрольных картах, 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.

КОМИТЕТ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ

D.I.MENDELEYEV INSTITUTE FOR METROLOGY (VNIIM)

State Centre for Measuring Instrument Testing and Certification

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

Государственный сертификационный испытательный центр средств измерен

19 Moskovsky pr.
St.Petersburg
198005, Russia

Fax (812) 113 01 14
Phone (812) 251 76 01
(812) 259 97 59
E-mail gost.e-ecolog.ru

198005
Санкт-Петербург
Московский пр., 19

Факс (812) 113 01
Телефон (812) 251 76
(812) 259 97
Телетайп 821 788
E-mail gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

SERTIFICATE

OF COMPLIANCE

об аттестации МВИ

№ _____ № 2420/126 - 2001

Методика выполнения измерений массовой концентрации паров и летучих соединений ртути в источниках загрязнения атмосферы, разработанная НИИ Атмосфера (194021, г. Санкт-Петербург, ул. Карбышева, 7) и регламентированная в документе М-О-10/01 «Методика выполнения измерений массовой концентрации паров и летучих соединений ртути в источниках загрязнений атмосферы фотометрическим методом» 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 5 декабря 2001 г.

Руководитель лаборатории государственных эталонов в области аналитических измерений _____ Л. А. Конопелько

тел. (812) 315-11-45

Метрологические характеристики МВИ:

Диапазон измерений массовой концентрации паров и летучих соединений ртути: **от 0,14 до 0,54 мг/м^3**

Границы относительной погрешности результата измерений (при доверительной вероятности 0,95): **± 25 %**

Нормативы контроля погрешности измерений

Наименование операции	№ пункта в документе на МВИ	Контролируемая характеристика	Норматив контроля
Контроль погрешности построения градуировочной характеристики	11.1	Вычисляется по п. 11.1 МВИ	5 %
Контроль стабильности градуировочной характеристики	11.2	Модуль относительного отклонения результата измерений массы ионов ртути в контрольном растворе от приписанного значения	$К_р$ = 12 %
Контроль погрешности измерений массы ионов ртути в растворе	11.3	Модуль относительного отклонения результата измерений массы ионов ртути в растворе от заданного значения (для Р=0,95)	$К_н$ = 18 %
Контроль сходимости результатов параллельных определений массовой концентрации ртути	11.4	Размах двух результатов, отнесенный к среднему арифметическому (для Р=0,95)	$К_{сх}$=30 %

Ведущий научный сотрудник О. А. Пинчук

gost.e-ecolog.ru