

Утверждаю
Генеральный директор
ООО "Мониторинг"
_____Королева Т.М.
_____2004 г.

МЕТОДИКА

ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАЛЛОВ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ И ВЫБРОСАХ В АТМОСФЕРУ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ

МВИ-М-34-04
(взамен МВИ-М-34-98)

ФР.1.31.2004.01258

Санкт-Петербург

2004

gost.e-ecolog.ru

1. РАЗРАБОТАНА: ООО «Мониторинг»

2. ИСПОЛНИТЕЛИ:

Руководитель разработки:
Руководитель сектора, н.с. Максакова И.Б.

Инженер Кузнецова С.Б.

3. МВИ аттестована ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
Свидетельство № 242/140-2004 от 08.12.2004
МВИ прошла экспертизу в НИИ Атмосфера
Экспертное заключение № 87/33-09 от 23.09.1998,
(Письмо о продлении срока действия экспертного заключения 915/33-09 от 19.11.2002)

СОДЕРЖАНИЕ

	НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МВИ	4
1	ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ	5
2	МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ	5
3	СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ	5
4	ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ	7
5	ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА	7
6	ПОДГОТОВКА К ОТБОРУ	8
7	УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ	11
8	ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ	11
9	ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ	21
10	ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ	21
11	КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ	23
12	ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ	25

Настоящая методика предназначена для измерения массовой концентрации элементов: Al, Ba, Be, V, Bi, W, Fe, Ca, Cd, K, Co, Si, Mg, Mn, Cu, Mo, As, Na, Ni, Sn, Hg, Pb, Se, Sb, Ti, Cr, Zn атомно-абсорбционным спектрометрическим методом в воздухе рабочей зоны и выбросах в атмосферу промышленных предприятий.

Диапазоны измерений массовых концентраций элементов приведены в таблице 1 .

Таблица 1

Наименование элементов	Диапазон измерений массовой концентрации элементов, мг/м^3	ПДК, мг/м^3 ГН 2.2.5.1313-03 ГН 2.2.5.1314-03	Диапазон измерений массовой концентрации элементов, мг/м^3
	Воздух рабочей зоны		Выбросы промышленных предприятий
Алюминий	от 0,07 до 350	6/2	от 0,03 до 4000
Барий	от 0,043 до 85	1,5/0,5	от 0,10 до 2550
Бериллий	от 0,0009 до 0,9	0.003/0,001	от 0,0020 до 40
Ванадий	от 0,030 до 86	0.1	от 0,22 до 4250
Висмут	от 0,10 до 200	0,5	от 0,13 до 1200
Вольфрам	от 1,30 до 1000	-/6	от 0,60 до 10000
Железо	от 0,01 до 20	-/10	от 0,013 до 1200
Кадмий	от 0,0025 до 5	0,05/0,01	от 0,0025 до 500
Кальций	от 0,05 до 100	1,0	от 0,06 до 1200
Калий	от 0,025 до 20	5,0	от 0,06 до 250
Кобальт	от 0,03 до 70	0.05/0,01	от 0,009 до 1600
Кремний	от 0,17 до 330	3/1	от 0,13 до 5000
Магний	от 0,20 до 400	4,0	от 0.03 до 67
Марганец	от 0,007 до 13	0,05	от 0.013 до 500
Медь	от 0,015 до 30	1/0.5	от 0.009 до 1600
Молибден	от 0,10 до 20	3/0,5	от 0,13 до 1200
Мышьяк	от 0,01 до 80	0,04/0.01	от 1,0 до 8000
Натрий	от 0,05 до 40	0.2	от 0.06 до 250
Никель	от 0,01 до 20	0,005	от 0.0025 до 500
Олово	от 0,02 до 50	1/0,2	от 0,25 до 6000
Ртуть	от 0,001 до 0.8	0.01/0.005	от 0,0003 до 1.0
Селен	от 0,02 до 100	-/2	от 0.06 до 1200
Свинец	от 0,002 до 10	-/0,05	от 0.005 до 1200
Сурьма	от 0.07 до 170	0.5/0.2	от 0.13 до 1200
Титан	от 0.30 до 830	-/10	от 0.17 до 1800
Хром	от 0.0017 до 20	0.03/0.01	от 0.0025 до 250
Цинк	от 0,01 до 20	1.5/0.5	от 0.006 до 500

Примечание: Значения ПДК представлены для воздуха рабочей зоны.
Если приведено два норматива то это значит, что в числителе значение максимальноразовой ПДК, в знаменателе среднесменное значение, прочерк обозначает, что норматив установлен в виде средней сменной ПДК. Если приведено одно значение, то это означает, что оно установлено как максимальноразовая ПДК.

1. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Расширенная неопределенность результатов измерений массовой концентрации элементов 0,20Х, мг/м^3 (при коэффициенте охвата 2), где Х – результат измерения, мг/м^3.

Примечание: Соответствует границам относительной погрешности результата измерения массовой концентрации элементов ± 20 %, (при доверительной вероятности Р=0,95).

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод измерений заключается в отборе металлосодержащих аэрозолей из газовой фазы способом внешней фильтрации на фильтры АФА-ХА, АФА-ВП или внутренней фильтрации в фильтровальные патроны с набивкой из асбеста и стеклоткани, с последующим переводом проб в раствор и определением Al, Ba, Be, V, Bi, W, Fe, Ca, Cd, Co, Si, Mg, Mn, Cu, Mo, Ni, Sn, Pb, Ti, Cr, Zn в растворе атомно-абсорбционным спектрометрическим методом с электротермической атомизацией.

В основе метода ААС лежит измерение степени поглощения резонансного светового излучения атомами определяемого элемента в высокотемпературной зоне (электротермическая атомизация).

Для измерений концентрации Hg, Se, Sb, As, применяют атомно-абсорбционный спектрометрический метод холодного пара.

Для измерений концентрации К и Na применяют атомно-эмиссионный метод с возбуждением в пламени.

Выбор способа перевода пробы в раствор зависит от вида фильтровального материала и определяемого элемента.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерений

Спектрометр атомно-абсорбционный фирмы "Perkin Elmer" модель 2380 с дейтериевым корректором фона, автоматическим дозированием проб (автодозатор AS-40) и гидридной приставкой (MHS-20).

Допускается использование других моделей с характеристиками, не уступающими вышеуказанной.

Весы аналитические лабораторные типа ВЛР-200. ГОСТ 24104-2001.

Меры массы Г 4-110, ГОСТ 7328-2001.

Аспиратор для отбора проб воздуха, обеспечивающий расход воздуха не менее 20 дм^3/мин и погрешность измерения расхода, не превышающую 1.0 дм^3/мин, при разрежении до 5 кПа.

Анемометр крыльчатый по ТУ 25-7664.0003-87.

Колбы мерные 2-1000-2; 2-500-2; 2-200-2; 2-100-2 ; 2-50-2; 2-25-2; 1-10-2 по

ГОСТ 1770-74.

Пипетки с одной отметкой (1-2-1; 1-2-2; 2-2-5; 2-2-10; 2-2-20; 2-2-25) по ГОСТ 29169-91.

Пипетки градуированные (1-1-2-1; 1-1-2-2; 1-1-2-5) по ГОСТ 29227-91.

Цилиндры 3-100, 3-25 по ГОСТ 1770-74.

Дозатор пипеточный ДП-1-1000, ДП-1-500 по ТУ 64-16-78-91.

Секундомер по ТУ 25-1819.0021-90;

Барометр класса точности не ниже 1, ГОСТ 23696-79.

U-образные жидкостные манометры по ТД и дифференциальные манометры, ГОСТ 2405-88

Термометры, шкала 0-250 ^{0}С по ГОСТ 28498-90.

Вакуумметр типа ВО-250-1, класс 0,4 по ГОСТ 2405-88.

Государственные стандартные образцы растворов ионов металлов:

ГСО 2293-89П ГСОРМ-1 (Hg-1000 мкг/см^3, Cd-1000 мкг/см^3, Mn-1000 мкг/см^3, Zn-2000 мкг/см^3, РЬ-2000 мкг/см^3)

ГСО 2294-89П ГСОРМ-2 (Cu-1000 мкг/см^3, Co-1000 мкг/см^3, Ni-1000 мкг/см^3, Sr-1000 мкг/см^3, Cr-1000 мкг/см^3, Fe-1000 мкг/см^3)

ГСО 2295-89П ГСОРМ-3 (V-1000 мкг/см^3, Sb-1000 мкг/см^3 , Mo-1000 мкг/см^3, Bi-1000 мкг/см^3,Ti-2000 мкг/см^3, Sn-2000 мкг/см^3)

ГСО 2297-89 ГСОРМ-5 (Si-1000 мкг/см^3)

ГСО 4483-89 ГСОРМ-30 (Na-1000 мкг/см^3, K-1000 мкг/см^3, Mg-1000 мкг/см^3, Ca-1000 мкг/см^3, Al-1000 мкг/см^3)

ГСО 5216 (барий - 1000 мкг/см^3)

ГСО 5217 (бериллий - 100 мкг/см^3)

ГСО 6068 (вольфрам - 1000 мкг/см^3)

ГСО 7143-95/7144-95 (мышьяк - 100 мкг/см^3)

ГСО 6076-91 (селен -1000 мкг/см^3)

ГСО 6083 (титан -1000 мкг/см^3)

Комплексный раствор ионов металлов КС-1 ГСО 7330-96

Стандартный образец ОС254877 (23 элемента) фирмы Merck.

3.2. Вспомогательные устройства

Спектральные лампы на элементы: Al, Ba, Be,V, Bi, W. Fe, Ca, Cd, Co, Si. Mg. Mn, Cu, Mo, As, Ni, Sn, Hg, PЬ, Se, Sb, Ti, Cr, Zn, любого типа.

Стаканы химические термостойкие вместимостью 100 см^3, типа ВН, НН. или по ТУ 25.1101 074-83.

Воронки для фильтрования, стеклянные В-25-50-ХС, ГОСТ 25336-82.

Плитка электрическая, любого типа.

Печь муфельная любого типа, поддерживающая температуру 1000 ^{0}С.

Сушильный шкаф, диапазон температур от 20 ^{0}С до 200 ^{0}С.

Пробоотборный зонд фирмы ЗАО «Экотехсервис», ТУ 3646-001-46963637 – 98 ПЗ БМ «Атмосфера» или ПТ "Смог" (пробоотборные зонды с набором наконечников) по ГОСТ Р 50820 – 95.

Счетчик газа объемный диафрагменный СГК – 1,6, Государственный реестр № 17493-98.

Аналитические аэрозольные фильтры типа АФА-ХА, АФА-ХП, АФА-ВП по

ТУ 95-743-80.

Фильтровальные патроны с набивкой из асбеста, стеклоткани, волокна фторин, тефлон или аналогичный материал (ГОСТ 5679-91).

Тигли фарфоровые по ГОСТ 9147-80.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563-75.

Чашки стеклянные лабораторные (Петри) по ГОСТ 25336-82.

Лампа накаливания зеркальная ЗК 215-225-500-1 по ТУ 16-87.

Фильтры обеззоленные («синяя лента») по ТУ 6-09-1678-95.

3.3. Реактивы

Кислота азотная по ГОСТ 4461-77, хч.

Перекись водорода по ГОСТ 10929-76, хч.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Кислота серная по ГОСТ 4204-77, хч.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 – 77, х.ч.

Олово двухлористое, ГОСТ 36-78, ч.

Калий марганцевокислый по ГОСТ 20490-75, хч.

Калий хлористый по ТУ 6-09-3678-74, осч.

Натрий хлористый по ТУ 6-09-3658-74, осч.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328-77, хч.

Кислота фтористоводородная, ч.д.а., ГОСТ 10484-78.

Кислота ортофосфорная, х.ч., ГОСТ 6552-80.

Квасцы алюмокалиевые (калий-алюминий сернокислый 12-водный), ч.д.а., ГОСТ 4329-77.

Пиросульфат калия (безводный), ч.д.а., ГОСТ 7172-76.

Кислота хлорная, х.ч., ТУ 6-09-2878-84.

Аргон газообразный ГОСТ 9293-74, высшего сорта.

Примечание:

Допускается применение других средств измерений и оборудования с метрологическими и техническими характеристиками не хуже, а также реактивов по квалификации не ниже вышеуказанных.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При проведении работ по отбору и анализу проб следует руководствоваться требованиями безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.007-76, ГОСТ 12.1.019-79 и РД 52.04.186-89 и «Методические указания по оборудованию мест отбора проб при экоаналитическом контроле промышленных выбросов в атмосферу» разработанные НИИ Атмосфера, 1999.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

Анализ и отбор проб выполняется лаборантом-химиком, прошедшим проверку знаний по технике безопасности, в том числе по правилам безопасности при работе в химической лаборатории, включая общие правила работы с кислотами, газовыми баллонами и электроустановками с напряжением до 1000 В, пожарной безопасности и промышленной санитарии и сдавшим экзамен на право самостоятельной работы.

6. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

6.1. Отбор проб воздуха рабочей зоны

Отбор проб воздуха рабочей зоны производят с помощью аспиратора, согласно его техническому описанию, в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88. Через аэрозольный фильтр в течение времени прокачивают воздух с соответствующей скоростью для определяемого металла (параметры приведены в таблице 2).

После отбора пробы фильтр с держателем помещают в предварительно подготовленную чашку Петри, чашку запечатывают скотчем, наклеивают этикетку и в таком виде пробы транспортируют в лабораторию и хранят при комнатной температуре до начала анализа не более одного месяца.

6.2. Отбор проб выбросов промышленных предприятий

6.2.1 Отбор проб с помощью фильтрующего патрона

Подготовка фильтрующего патрона.

Перед отбором проб патроны подготавливают в соответствии с ГОСТ Р 50820-95. Асбест и стеклоткань, которыми набивают стальные патроны, должны быть сухими и чистыми. Патроны набивают фильтрующим материалом так, чтобы высота набивки была примерно 30 мм, разряжение, создаваемое сопротивлением асбеста или стеклоткани, было (150±30) мм рт. ст. Каждому патрону присваивают номер и помещают его в отдельный контейнер вертикально и закрывают пробкой. Параллельно готовят контрольный патрон для холостой пробы.

Для проверки разрежения в лаборатории собирают установку в соответствии с рисунком 1. Вход на U-манометр 5 закрывают зажимом 4. Включают аспиратор 8 и устанавливают объемный расход 15 или 5 дм^3/мин. Зажим с U-манометра осторожно снимают и измеряют разницу между высотами воды в коленах манометра ($\Delta P_{установки}$, мм вод.ст.). Значения разрежения фиксируют. Для перевода мм вод. ст. в мм рт. ст. измеренное значение делят на 13,5.

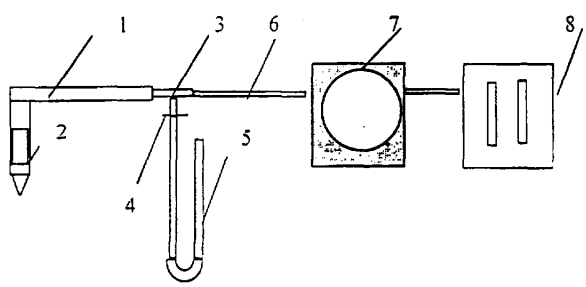

Рисунок 1. Схема установки для измерения разряжения ($\Delta P_{установка}$) в условиях лаборатории

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

Отбор

Выбирают прямолинейный участок газохода, удаленный от мест возмущения га-

зового потока на расстояние не менее 6 диаметров после препятствия и не менее трех диаметров до препятствия. На выбранном месте приваривают штуцера. 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 установку пробоотбора по схеме (рисунок 2).

Проверяют герметичность собранной установки, для чего до ввода патрона с патронодержателем в газоход устанавливают расход газа 2-5 дм^3/мин по ротаметру и закрывают носик патрона - если через некоторое время (1-2 мин) расход снизится до нуля, система герметична. Отбор проб осуществляют при соблюдении условия изокинетичности.

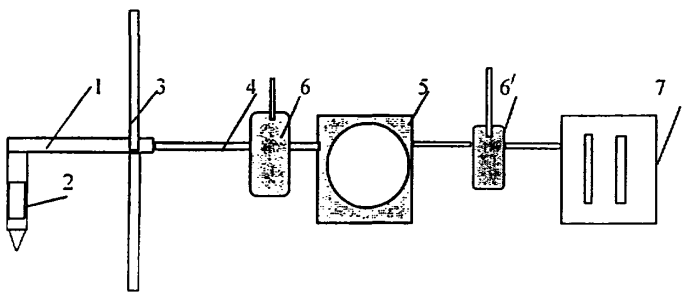

Рис 2. Схема отбора проб

1 – пробоотборный зонд, 2 – патрон, 3 -газоход, 4 – резиновый шланг,

5 – газовый счетчик, 6, 6 – сосуды с термометром и силикагелем, 7 - аспиратор

Перед отбором проб определяют параметры газового потока в газоходе в соответствии с ГОСТ 17.2.4.06-90 и ГОСТ 17.2.4.07-90. Отбор проб из газохода следует производить при следующих условиях:

Метод внутренней фильтрации:

- температура газа в газоходе до 300 °С,
- избыточное давление/разрежение ± 10 кПа,
- влажность газа в газоходе не более 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 преопочтительным.

При отборе проб фиксируют давление, температуру отбираемого газа, скорость прокачивания воздуха через патрон с фильтрующим материалом, время начала и конца отбора проб. Скорость прокачивания в зависимости от ожидаемых концентраций должна быть 15-30 дм^3/мин. Время отбора 20 мин.

После отбора пробы патрон с фильтрующим материалом транспортируют в лабораторию в неразобранном виде и хранят при комнатой температуре до начала анализа. Срок хранения проб не должен превышать одного месяца.

6.2.2. Отбор проб с помощью фильтра АФА-ХА, АФА-ХП, АФА-ВП

Отбор проб проводят также, как в п.6.2.1. При отборе проб газа из газохода с помощью фильтра, температура газового потока в газоходе должна быть не более 40 ^{0}С при влажности не выше 80 %. Время отбора проб составляет 20 мин. Скорость прокачивания воздуха 15-30 дм^3/мин. Привес фильтра должен быть не менее 0,001 г.

После отбора пробы фильтр с держателем помещают в предварительно подготовленную чашку Петри, чашку запечатывают скотчем, наклеивают этикетку и в таком виде пробы транспортируют в лабораторию и хранят при комнатной температуре до начала анализа не более месяца.

Таблица 2

Рекомендуемые объемы воздуха при отборе проб и объемы получаемых растворов для анализа воздуха рабочей зоны.

Элемент	Скорость прокачивания, дм^3/мин u	Время прокачивания, мин τ	Объем полученного раствора, V_1, см^3	Элемент	Скорость прокачивания, дм^3/мин u	Время прокачивания, мин τ	Объем полученного раствора, V_1, см^3
Al	10	15	25	Cu	10	15	25
Ba	20	30	10	Mo	20	30	25
Be	20	30	10	As	20	30	10
V	20	30	10	Na	20	20	10
Bi	20	30	25	Ni	10	20	25
W	20	15	25	Sn	20	30	10
Fe	20	30	25	Hg	20	20	100
Cd	20	30	25	Se	20	30	25
Ca	20	15	25	Pb	20	30	10
K	20	20	10	Sb	20	15	10
Co	10	15	25	Ti	10	15	25
Si	20	15	25	Cr	20	30	10
Mg	10	15	25	Zn	10	20	25
Mn	10	20	25				

Таблица 3

Диапазон массовых концентраций при отборе проб и объемы получаемых растворов для анализа выбросов промышленных предприятий.

Элемент	Диапазон массовых концентраций, мг/м^3	Объем полученного раствора, V_1, см^3	Элемент	Диапазон массовых концентраций, мг/м^3	Объем полученного раствора, V_1, см^3
1	2	3	4	5	6
Al	0.03-2.5	25	Cu	0.009-0.025	10
	2.5-60	500		0.025-2.5	100
Ba	0.10-1.2	10		2.5-25	1000
	1.2-15	500	Mo	0.13-2.5	10
Be	0.002-0.012	10		0.6-12	50
	0.012-0.12	100	As	1.0-5.0	25
	0.12-0.24	200		5.0-50	100

1	2	3	4	5	6
V	0.22-3.0	25	Na	0.06-0.5	100
	3.0-25	200		0.5-2.5	500
Bi	0.13-2.5	10	Ni	0.0025-0.05	100
	2.5-12	50		0.05-0.25	50
W	0.6-5.0	10		0.25-5.0	1000
	5.0-50	25	Sn	0.25-6.0	50
	50-500	200		6.0-60	500
Fe	0.013-0.25	10	Hg	0.0003-0.003	200
	0.25-1.2	50		0.003-0.03	1000
	1.2-12	500	Pb	0.005-0.25	10
Cd	0.0025-0.05	10		0.25-1.2	50
	0.05-0.25	50		1.2-12	500
	0.25-5	1000	Se	0.06-0.6	25
K	0.06-0.5	100		0.6-6.0	100
	0.5-2.5	500	Sb	0.13-3.0	25
Ca	0.06-1.2	50		0.3-12	100
	1.2-12	500	Ti	0.17-6.0	50
Co	0.009- 0.025	10		6.0-30	200
	0.025-0.25	100	Cr	0.0025-0.035	10
	0.25-5.0	1000		0.035-0.12	25
Si	0.13-2.5	10		0.12-2.5	500
	2.5-50	50	Zn	0.006-0.05	25
Mg	0.03-1.0	50		0.05-1.0	200
Mn	0.013-0.25	50		1.0-10	1000
	0.25-5	1000			

7. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке проб и выполнении измерений должны быть соблюдены следующие условия:

температура окружающего воздуха должна быть (20±5) °С,
атмосферное давление 84,0 - 106,7 кПа (630 - 800 мм рт.ст.),
влажность воздуха не более 80 % при температуре 25 °С.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка растворов

8.1.1. Приготовление смеси азотной и серной кислот (2:1)

Смешивают 100 см^3 концентрированной азотной и 50 см^3 концентрированной серной кислот, раствор тщательно перемешивают и охлаждают до комнатной температуры. Используют свежеприготовленным.

8.1.2. Приготовление смеси соляной и азотной кислот (3:1)

Смешивают 90 см^3 концентрированной соляной и 30 см^3 концентрированной соляной кислот, раствор осторожно перемешивают и охлаждают до комнатной тем-

пературы. Используют свежеприготовленным.

8.1.3. Приготовление 5 % раствора перманганата калия

Навеску калия марганцовокислого (перманганат калия) массой 5.0 г растворяют в 95 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения раствора 1 месяц в посуде из темного стекла.

8.1.4. Приготовление разбавленной серной кислоты(1:2)

В 100 см^3 дистиллированной воды осторожно растворяют 50 см^3 концентрированной серной кислоты. Раствор охлаждают до комнатной температуры. Срок хранения раствора 1 год.

8.1.5. Приготовление разбавленной соляной кислоты(1:2)

В 100 см^3 дистиллированной воды осторожно растворяют 50 см^3 концентрированной соляной кислоты. Раствор охлаждают до комнатной температуры. Срок хранения раствора 1 год.

8.1.6. Приготовление разбавленной азотной кислоты (1:1)

В 50 см^3 дистиллированной воды растворяют 50 см^3 концентрированной азотной кислоты. Раствор охлаждают до комнатной температуры. Срок хранения раствора 1 год.

8.1.7. Приготовление раствора восстановителя

Навеску двухлористого олова массой 6,0 г растворяют в 20 см^3 разбавленной серной кислоты (1:2) и добавляют 40 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения раствора 1 месяц.

8.1.8. Приготовление 1% раствора хлористого натрия

Навеску хлористого натрия массой 1,00 г растворяют в 99 см^3 дистиллированной воды.

Проверяется раствор в режиме эмиссии на спектрофотометре. Массовая концентрация калия в полученном растворе не должна превышать 0,05 мкг/см^3, т.к. превышение содержания калия в растворе мешает определению. Срок хранения раствора 1 год.

8.1.9. Приготовление 1% раствора хлористого калия

Навеску хлористого калия массой 1,00 г растворяют в 99 см^3 дистиллированной воды.

Проверяется раствор в режиме эмиссии на спектрофотометре. Массовая концентрация натрия в полученном растворе не должна превышать 0,05 мкг/см^3, т.к.

превышение содержания натрия растворе мешает определению. Срок хранения раствора 1 год.

8.1.10. Приготовление азотной кислоты с концентрацией 0,1 моль/дм^3

7 см^3 концентрированной азотной кислоты растворяют в дистиллированной воде и доводят объем полученного раствора до 1 дм^3. Срок хранения раствора 6 месяцев.

8.1.11. Приготовление 1% раствора алюмокалиевых квасцов

Навеску алюмокалиевых квасцов массой 1,0 г помещают в мерную колбу на 100 см^3 и доводят объем до метки дистиллированной воды.

Срок хранения раствора 3 месяца.

8.1.12. Приготовление 5 %-ного раствора серной кислоты

14,6 см^3 концентрированной серной кислоты растворяют в дистиллированной воде и доводят объем полученного раствора до 500 см^3. Срок хранения раствора 6 месяцев.

8.2. Подготовка проб

8.2.1 Подготовка проб отобранных на фильтры АФА-ХА

При определении Al, Ba, Be, V, Bi, W, Fe, Ca, Cd, Co, Mg, Mn, K, Cu, Mo, As, Na, Ni, Pb, Ti, Cr, Zn – «мокрое озоление»

Фильтр пластмассовым пинцетом извлекают из держателя и помещают в химический стакан вместимостью 100 см^3. Фильтр заливают 5 см^3 концентрированной азотной кислоты, выдерживают 30 мин, нагревают раствор и выдерживают при температуре 50-60 ^{0}С до полного растворения фильтра и уменьшения объема жидкости до 1 см^3 (до влажных солей). Раствор охлаждают до комнатной температуры. Затем приливают 0,5 см^3 перекиси водорода, выдерживают 30 мин. и осторожно нагревают раствор до прекращения вспенивания. Раствор медленно упаривают до объема 0.5-1,0 см^3, охлаждают, количественно переносят в мерную колбу для соответствующего элемента и доводят объем до метки азотной кислотой с концентрацией 0.1 моль/дм^3. Требуемые объемы мерных колб представлены в таблицах 2.3.

При определении K раствор доводят до метки 1 % раствором хлористого натрия. При определении Na раствор доводят до метки 1 % раствором хлористого калия.

Одновременно готовят холостую пробу, повторяя всю процедуру пробоподготовки с чистым фильтром.

Подготовка проб для определения Sn и Sb

Фильтр пластмассовым пинцетом извлекают из держателя и помещают в химический стакан вместимостью 100 см^3. Фильтр заливают 2 см^3 концентрированной серной кислоты и выдерживают при нагревании до полного растворения и уменьше-

ния объема жидкости до 1 см^3. Раствор охлаждают до комнатной температуры, количественно переносят в мерную колбу для соответствующего элемента и доводят объем до метки дистиллированной водой. Требуемые объемы мерных колб представлены в таблицах 2,3.

Одновременно готовят холостую пробу, повторяя всю процедуру пробоподготовки с чистым фильтром.

Подготовка проб для определения Hg

Фильтр пластмассовым пинцетом извлекают из держателя и помещают в химический стакан вместимостью 100 см^3. Фильтр заливают 25 см^3 смеси концентрированной азотной и серной кислот (2:1), выдерживают при температуре 50-60 °С в течение 2 часов, охлаждают, приливают по каплям 5 % раствор перманганата калия, до неисчезающей в течение 15 мин, разовой окраски и выдерживают 12 часов. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем до метки дистиллированной водой. Требуемые объемы мерных колб представлены в таблицах 2,3.

Одновременно готовят холостую пробу, повторяя всю процедуру пробоподготовки с чистым фильтром.

Подготовка проб для определения Si

Фильтр помещают в платиновый тигель и озоляют в муфельной печи при температуре 500-600 ^{0}С. После охлаждения золу смешивают с навеской гидроокиси натрия массой 0,2-0,3 г и сплавляют при температуре 600-650 °С в течение 20 мин. Если внесенного количества щелочи недостаточно для разложения золы, в тигель добавляют вторую навеску гидроокиси натрия и повторяют сплавление. Рассчитывают суммарную навеску щелочи (необходимую для приготовления холостой пробы). Полученный сплав охлаждают, заливают 5 см^3 горячей дистиллированной воды и растворяют при нагревании. После растворения пробу переносят в мерную колбу и доводят объем до метки дистиллированной водой. Требуемые объемы мерных колб представлены в таблицах 2,3.

Одновременно готовят холостую пробу, повторяя всю процедуру пробоподготовки с чистым фильтром.

Подготовка проб для определения Se

Фильтр помещают в химический стакан вместимостью 100 см^3 заливают 3 см^3 концентрированной азотной кислоты и 1 см^3 концентрированной перекиси водорода выдерживают 12 часов. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу и доводят объем до метки азотной кислотой с концентрацией 0.1 моль/дм^3. Требуемые объемы мерных колб представлены в таблицах 2.3.

Одновременно готовят холостую пробу, повторяя всю процедуру пробоподготовки с чистым фильтром.

8.2.2 Подготовка проб отобранных на фильтры АФА-ХП. АФА-ВП.

8.2.2.1 При определении Al, Ba, V, W, Fe, Ca, K, Co, Na, Cr, Zn, Cd, Mg, Mn, Cu, Ni проводят «сухое озоление» фильтра с отобранной на него пробой.

8Фильтр с отобранной пробой аэрозоля помещают в фарфоровый тигель, кото-

рый ставят в холодную муфельную печь. Озоление проводят при температуре 525-550 °С в течение 1,5-2 часов.

После охлаждения тиглей зольный остаток растворяют в 2 $см^3$ смеси растворов соляной и азотной кислот (3:1). Избыток кислот осторожно удаляют нагреванием на песчаной бане до влажных солей, после чего добавляют 2 $см^3$ разбавленной (1:1) соляной кислоты. Пробы количественно переносят в мерные колбы и доводят объем бидистиллированной водой до метки. Требуемые объемы мерных колб представлены в таблицах 2,3.

Одновременно готовят холостую пробу, повторяя всю процедуру пробоподготовки с чистым фильтром.

Подготовка проб для определения Ti

Проводят «сухое» озоление фильтра по п. 8.2.2.1

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

Требуемые объемы мерных колб представлены в таблицах 2,3.

Одновременно готовят холостую пробу, повторяя всю процедуру пробоподготовки с чистым фильтром.

Подготовка проб для определения Al

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

Фильтры сжигают при температуре 525-550 °С в течение 1.5-2 часов в платиновых тиглях.

После охлаждения тиглей к зольному остатку добавляют 0.5 г пиросульфата калия, перемешивают и сплавляют в муфельной печи, постепенно повышая температуру до 650-700 °С. выдерживают при данной температуре 10 мин.

После охлаждения тиглей остаток растворяют в горячей воде, количественно переносят в мерную колбу, указанную в таблицах 2 или 3, и доводят объем до метки бидистиллированной водой. Одновременно готовят холостую пробу, повторяя всю процедуру пробоподготовки с чистым фильтром

Подготовка проб для определения Si

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

После охлаждения тиглей зольный остаток растворяют в 2 $см^3$ смеси соляной и азотной кислот (3:1) с добавлением 0,5 $см^3$ концентрированной фтористоводородной кислоты. Далее избыток кислот выпаривают до влажных солей, добавляют 2 $см^3$ соляной кислоты (1:1) и тщательно перемешивают до полного растворения осадка. Общий объем доводят бидистиллированной водой до 10 $см^3$.

После охлаждения осадок количественно переносят в мерные колбы, указанные в таблицах 2,3. Для хранения проб используют фторопластовую посуду.

Одновременно готовят холостую пробу, повторяя всю процедуру пробоподготовки с чистым фильтром

8.2.3. Подготовка проб отобранных в патрон с фильтрующим материалом

При определения Al, Ba, Be, V, Bi, W, Fe, Ca, Cd, Co, Mg, Mn, K, Ca, Mo, As, Na, Ni, Pb, Ti, Cr, Zn

Фильтрующий материал пластмассовым пинцетом извлекают из патрона и помещают в химический стакан вместимостью 100 $см^3$, заливают 10 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, выдерживают 30 мин, нагревают раствор и выдерживают при температуре 50-60 ^{0}С. Раствор охлаждают до комнатной температуры. Затем приливают 1,0 $см^3$ перекиси водорода, выдерживают 30 мин, и осторожно нагревают раствор до прекращения вспенивания. Раствор медленно упаривают до объема 2 $см^3$, охлаждают, количественно переносят в мерную колбу и доводят объем, указанный в таблицах 2 или 3, до метки азотной кислотой с концентрацией 0,1 моль/$дм^3$.

При определении K раствор доводят до метки 1,0 % раствором хлористого натрия. При определении Na раствор доводят до метки 1,0 % раствором хлористого калия.

Одновременно готовят холостую пробу, повторяя всю процедуру пробоподготовки с чистым фильтрующим материалом.

Подготовка проб для определения Sn и Sb

Фильтрующий материал пластмассовым пинцетом извлекают из патрона и помещают в химический стакан вместимостью 100 $см^3$. Фильтрующий материал заливают 4 $см^3$ концентрированной серной кислоты и выдерживают при нагревании до полного растворения и уменьшения объема жидкости до 2 $см^3$. Раствор охлаждают до комнатной температуры, количественно переносят в мерную колбу указанной в таблицах 2 или 3 вместимостью и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Одновременно готовят холостую пробу, повторяя всю процедуру пробоподготовки с чистим фильтрующим материалом.

Подготовка проб для определения Hg

Фильтрующий материал пластмассовым пинцетом извлекают из патрона и помещают в химический стакан вместимостью 100 $см^3$. Фильтрующий материал заливают 25 $см^3$ смеси концентрированной азотной и серной кислот (2:1), выдерживают при температуре 50-60 ^{0}С в течение 2 часов, охлаждают, приливают по каплям 5 % раствор перманганата калия до не исчезающей в течение 15 мин розовой окраски и выдерживают 12 часов. Полученный раствор количественно переносят в мерные колбы и доводят объем до метки дистиллированной водой. Требуемые объемы мерных колб представлены в таблицах 2,3.

Одновременно готовят холостую пробу, повторяя всю процедуру пробоподготовки с чистым фильтрующим материалом.

Подготовка проб для определения Si

Фильтрующий материал из тефлона извлекают из патрона и помещают в пла-

тиновый тигель и озоляют в муфельной печи при температуре 500-600 ^{0}С. После охлаждения золу смешивают с навеской гидроокиси натрия массой 1,0-1,5 г и сплавляют при температуре 600-650 °С в течение 20 мин. Если внесенного количества щелочи недостаточно для разложения золы, в тигель добавляют вторую навеску гидроокиси натрия и повторяют сплавление. Рассчитывают суммарную навеску щелочи (необходимую для приготовления холостой пробы). Полученный сплав охлаждают. заливают 5 см^3 горячей дистиллированной воды и растворяют при нагревании. После растворения пробу переносят в мерную колбу и доводят объем до метки дистиллированной водой. Если фильтрующий материал из стекловаты, подготовку проб проводят, сплавляя его со щелочью, так как описано выше для фильтрующего материала из тефлона, пропуская стадию озоления в муфельной печи. Требуемые объемы мерных колб представлены в таблицах 2,3.

Одновременно готовят холостую пробу, повторяя всю процедуру пробоподготовки с чистым фильтрующим материалом.

Подготовка проб для определения Se

Фильтрующий материал извлекают из патрона и помещают в химический стакан вместимостью 100 см^3 заливают 10 см^3 концентрированной азотной кислоты и 2 см^3 концентрированной перекиси водорода выдерживают 12 часов. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу и доводят объем до метки азотной кислотой с концентрацией 0,1 моль/дм^3.

Одновременно готовят холостую пробу, повторяя всю процедуру пробоподготовки с чистым фильтрующим материалом.

8.2.4. Разбавление проб

Если массовая концентрация определяемого элемента в приготовленном по 8.2.1.-8.2.3 растворе выходит за верхнюю границу градуировочной характеристики. подготовленную пробу разбавляют бидистиллированной водой (коэффициент разбавления f=2÷200) , используя пипетки и мерные колбы.

8.3. Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы готовят непосредственно перед каждой серией анализов в мерных колбах методом последовательного разбавления в соответствии с инструкцией по применению ГСО. Под серией понимают измерения, выполненные в течение одного рабочего дня. В таблице 4 приведены требуемые объемы пипеток и мерных колб для приготовления градуировочных растворов. Для вычисления градуировочных характеристик используют растворы № 1-5.

Для приготовления градуировочного раствора с соответствующим номером указанный объем (таблица 4; столбец 4) исходного раствора (таблица 4: столбец 3) отбирают в мерную колбу указанного объема (таблица 4; столбец 5) и доводят раствором разбавления до метки. Массовые концентрации полученных таким образом растворов приведены в таблице 4(столбец 6).

При приготовлении градуировочных растворов № 1-5 для всех металлов. кроме Sb, Sn. Si, Na и K, градуировочные растворы доводят до метки азотной кислотой с

концентрацией 0.1 моль/см^3.

Мерные колбы с градуировочными растворами олова и сурьмы дводят до метки раствором разбавления содержащим концентрированную серную кислоту из расчета 0,5 см^3 на 10 см^3 градуировочного раствора.

Градуировочные растворы для определения натрия доводят до метки 1 % раствором хлористого калия.

Градуировочные растворы для определения калия доводят до метки 1% раствором хлористого натрия.

Таблица 4

Элемент	№ раствора	Исходный раствор	Объем исходного раствора, см^3	Объем мерной колбы, см^3	Массовая концентрация полученного раствора, мкг/см3 (или мг/дм^3)
1	2	3	4	5	6
K	A	ГСО	1	100	10.0
	1	р-р А	20	100	2,00
	2	р-р А	15	100	1.50
	3	р-р А	10	100	1,00
	4	р-р А	5	100	0.50
	5	р-р А	2,5	100	0,25
Na	A	ГСО	1	100	10,0
	1	р-р А	20	100	2,00
	2	р-р А	15	100	1,50
	3	р-р А	10	100	1,00
	4	р-р А	5	100	0,50
	5	р-р А	2,5	100	0.10
Hg	A	ГСО	1	100	10.0
	Б	р-р А	1	100	0.100
	1	р-рБ	4	100	0.004
	2	р-рБ	3	100	0.003
	3	р-рБ	2	100	0.002
	4	р-рБ	1	100	0.001
	5	р-р № 3	25	100	0.00050
Al. Ba.	A	ГСО	1	100	10.0
V, Bi,	1	р-р А	5	100	0.50
W, Fe,	2	р-р А	3	100	0.300
Ca,Mg,	3	р-р А	2	100	0.200
Mn, Cu,	4	р-р А	1	100	0.100
Mo. Ni	5	р-р А	0,5	100	0.050

1	2	3	4	5	6
Be	А	ГСО	1	100	1.00
	1	р-р А	1	100	0,010
	2	р-р А	2	100	0.020
	3	р-р А	2,5	100	0,025
	4	р-р А	5	100	0.050
	5	р-р А	6	100	0,06
Pb, Zn Cr	А	ГСО	1	100	20.0
	1	р-р А	2	200	0,20
	2	р-р А	1	200	0,10
	3	р-р А	0,5	200	0,050
	4	р-р А	0,25	200	0,025
	5	р-р А	0,2	200	0,020
Cd, Co	А	ГСО	1	100	10.0
	1	р-р А	2	200	0,10
	2	р-р А	0,75	100	0,075
	3	р-р А	0,5	100	0,050
	4	р-р А	0,25	100	0,025
	5	р-р А	0,2	100	0,020
As	А	ГСО	1	100	1.00
	1	р-р А	7	100	0.070
	2	р-р А	6	100	0.060
	3	р-р А	5	100	0,050
	4	р-р А	4	100	0,040
	5	р-р А	2	100	0,020
Si	А	ГСО	1	100	10,0
	1	р-р А	5	100	0,50
	2	р-р А	4	100	0,40
	3	р-р А	2,5	100	0.25
	4	р-р А	2	100	0.20
	5	р-р А	1	100	0.10
Se, Sb	А	ГСО	1	100	10.0
	1	р-р А	2	200	0,100
	2	р-р А	0,75	100	0.075
	3	р-р А	0,5	100	0.050
	4	р-р А	0,25	100	0.025
	5	р-р А	0.2	100	0.020
Sn	А	ГСО	4	200	40
	1	р-р А	2	200	0.40
	2	р-р А	1,5	200	0.30
	3	р-р А	1	200	0.20
	4	р-р А	0,5	200	0.10
	5	р-р А	0.25	200	0.05

Для вычисления градуировочной характеристики рекомендуется использовать растворы с № 1-5.

При работе на спектрометре можно использовать градуировочные растворы с другими концентрациями в зависимости от содержания элемента в пробе.

Предельная погрешность приготовления растворов составляет ±5 %.

8.4. Подготовка атомно-абсорбционного спектрометра к работе

Подготовку атомно-абсорбционного спектрометра к работе проводят в соответствии с руководством по эксплуатации. Рекомендуемые режимы работы приведены в таблице 5.

Калий и натрий определяют в эмиссионном режиме.

Подготовку гидридной приставки и условия проведения анализа ртути, мышьяка, селена и сурьмы проводят соответственно техническому описанию гидридной приставки.

Таблица 5

Элемент	Длина волны, нм	Спектральная ширина щели, мм	Сушка, ^{0}C Время, с	Озоление, ^{0}C Время, с	Атомизация, ^{0}C Время, с	Отжиг, ^{0}C Время. с
1	2	3	4	5	6	7
Al	309,3	0,2	100 20	700 15	3000 4	3000 2
Ba	553,6	0,2	100 20	720 15	2900 4	2900 2
Be	234,9	0,7	100 20	610 15	2600 4	2600 2
V	318,4	0,7	100 20	910 15	3000 4	3000 2
Bi	223,0	0,2	100 20	610 15	2600 4	2600 2
Fe	248,3	0,2	100 20	630 15	2700 4	2700 3
Ca	422,7	0,7	100 20	580 15	2700 4	2700 3
Co	240,7	0,2	100 20	620 15	2700 4	2700 3
Si	251,6	0,2	100 20	990 15	2800 4	2800 3
Mg	285,2	0,7	100 20	500 15	2000 4	2500 2
Mn	279,5	0,7	100 20	500 15	2500 4	2500 3
Cu	324,7	0,7	100 20	600 15	2700 4	2700 3
Mo	313,3	0,7	100 20	1010 15	2700 4	2700 4
Ni	232,0	0.2	100 20	670 15	2700 4	2700 3

1	2	3	4	5	6	7
Sn	224,6	0,7	100 20	420 15	2000 4	2500 2
Pb	283,3	0,2	100 20	420 15	2000 4	2500 2
Cd	228,8	0,2	100 20	280 15	1500 4	2000 4
Ti	364,3	0,2	100 20	900 15	3000 4	3000 4
Cr	357,9	0,7	100 20	700 15	2900 4	2900 2
Zn	213,9	0,2	100 20	290 15	2000 4	2000 4

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Регистрация выходных сигналов атомно-абсорбционного спектрометра

Анализируемый раствор, холостой раствор или градуировочный раствор вводят в электротермический атомизатор подготовленного по п. 8.4 к работе спектрометра, атомизируют пробу и регистрируют сигнал (атомной абсорбции, оптической плотности, эмиссии) у.е. (D_i (не менее двух раз) и рассчитывают среднее значение $\bar{D}$).

9.2. Регистрация выходных сигналов с анализатора ртути, селена, сурьмы и мышьяка (гидридная приставка MHS-20).

При градуировке:в реактор дозируют градуировочный раствор (объем раствора 25 $см^3$), добавляют 1 $см^3$ разбавленной азотной кислоты (1:1) и 1 $см^3$ разбавленной серной кислоты (1:2). Затем приливают 1$см^3$ 10 % раствора хлористого олова, включают продув системы и регистрируют выходной сигнал не менее двух раз (D_i, $\bar{D}$).

При анализе: 25 $см^3$ анализируемой пробы автоматически дозируют в реактор системы. После этого в реактор добавляют 1 $см^3$ 10 % раствора двухлористого олова (восстановителя). Включают продув системы и регистрируют сигнал (величину интегральной атомной абсорбции) у.е. ($\bar{D}$(не менее двух раз), и рассчитывают среднее значение $\bar{D}$).

Условия выполнения измерений можно изменять в соответствии с инструкцией по эксплуатации гидридной приставки.

9.3. Регистрация выходных сигналов атомно-абсорбционного спектрометра в режиме эмиссии при определении K, Na, Ca, Mg

Проводятся согласно техническому описанию прибора. Регистрируют сигнал (эмиссии), у.е. (D_i (не менее двух раз) и рассчитывают среднее значение $\bar{D}$)

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

10.1 Вычисление градуировочных характеристик

Вычисление градуировочных характеристик проводят методом наименьших квадратов непосредственно перед каждой серией определений по двум параллельным измерениям каждого из пяти градуировочных растворов элемента. Проверку приемлемости выходных сигналов спектрометра осуществляют по п. 11.1.

Градуировочная характеристика описывается линейным уравнением:

$$D = A + B \times C, \qquad (1)$$

где D – выходной сигнал (оптическая плотность, атомная абсорбция, эмиссия) соответствующего элемента, соответствующая массовой концентрации определенного градуировочного раствора, у.е. ;

C -массовая концентрация металла (элемента) в растворе мг/дм^3;

A и B – градуировочные коэффициенты, определяемые по методу наименьших квадратов по формулам:

$$A = \frac{\Sigma C^2{}_i \Sigma \bar{D}_i - \Sigma C_i \Sigma C_i \bar{D}_i}{n\Sigma C_i^2 - (\Sigma C_i)^2} \qquad (2)$$

$$B = \frac{n\Sigma C_i \bar{D}_i - \Sigma C_i \Sigma \bar{D}_i}{n\Sigma C_i^2 - (\Sigma C_i)^2}, \qquad (3)$$

где $\bar{D}_i$- среднее значение оптической плотности i-го градуировочного раствора относительно холостого раствора;

C_i- массовая концентрация i-го градуировочного раствора;

n- число градуировочных растворов.

Примечание: Градуировочные коэффициенты вычисляют с использованием программного обеспечения прибора или компьютера.

Градуировочная характеристика должна соответствовать прямолинейной зависимости с коэффициентом корреляции не менее 0,98, коэффициент рассчитывают, используя программное обеспечение компьютера или прибора.

10.2. Определение массовой концентрации элементов

Массовую концентрацию элементов в анализируемом растворе вычисляют по градуировочной характеристике.

Массовую концентрацию элементов X (мг/м^3) в пробе промышленных выбросов в атмосферу вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(C_p - C_0) \times V_1}{V_0}, \quad \text{где} \quad M = (C_p - C_0) \times V_1, \qquad (4)$$

где C_p - массовая концентрация элементов в анализируемом растворе, найденная по ГХ мг/дм^3;

M – масса элемента в растворе, мг.

C_o- массовая концентрация элемента в холостом растворе, мг/дм^3;

V_1 - объем анализируемого раствора, дм^3;

V_o - объем прокачанного воздуха, приведенного к нормальным условиям, м^3;

Для промышленных выбросов:

$$V_0 = \frac{273 \times (P \pm \Delta P)}{101{,}3 \times (273 + T)} \times u \times \tau \times 10^{-3}, \qquad (5)$$

где Р - атмосферное давление при отборе пробы воздуха, кПа ;

u - расход воздуха при отборе пробы воздуха, дм^3/мин;

τ - время отбора пробы воздуха, мин;

Т - температура воздуха на входе в аспиратор, °С.

Δ Р- (-) разрежение (+) избыточное давление перед аспиратором, кПа.

Для воздуха рабочей зоны

$$V_0 = \frac{293 \times P}{101{,}3 \times (273 + T)} \times u \times \tau \times 10^{-3}, \qquad (6)$$

где Р - атмосферное давление при отборе пробы воздуха, кПа;

u - расход воздуха при отборе пробы воздуха, дм^3/мин;

τ - время отбора пробы воздуха, мин;

Т - температура воздуха на входе в аспиратор, ^{0}С

В случае дополнительного разбавления анализируемого раствора, массовую концентрацию элементов Х (мг/м^3) в пробе промышленных выбросов определяют по формуле:

$$X = \frac{(C_r - C_0) \times f \times V_1}{V_0}, \qquad (7)$$

где f - коэффициент разбавления анализируемого раствора.

11 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1. Проверка приемлемости результатов параллельных измерений оптической плотности, атомной абсорбции, эмиссии – выходных сигналов спектрометра

Проверку осуществляют при анализе подготовленного раствора каждый пробы. Последовательно дозируют две аликвоты раствора и регистрируют выходные сигналы. Расхождения между результатами двух измерений, не должны превышать предел повторяемости $r_д$ ($r_д$=10 % для Р=0.95):

$$\frac{|D_1 - D_2|}{\bar{D}_{ср}} \times 100 \le r_д \qquad (8)$$

где -D_1 и D_2 - выходной сигнал спектрометра, у.е.;

$\bar{D}$ - среднее арифметическое регистрируемых значений атомной абсорбции;

Если указанное условие не выполняется, дополнительно дозируют новую аликвоту, получают результат измерения, рассчитывают новое среднее значение (из 3) и проверяют приемлемость трех результатов при нормативе $r_д \leq 12$ % (в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002).

При необходимо выясняют причины, приведшие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

11.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Образцом для контроля стабильности градуировочной характеристики является контрольный раствор. Контроль осуществляют в ходе анализа через каждые 15 проб.

В качестве контрольного раствора анализируют согласно п. 9.1. один из градуировочных растворов C_i (№ 2-4), приведенный в таблице 4.

Результат контроля признают удовлетворительным, если выполняется условие:

$$\frac{|C_и - C_i|}{C_i} \times 100 \leq K_{гр} \text{ , где} \qquad (9)$$

$C_и$- измеренная массовая концентрация элемента в контрольном i-том растворе, мг/дм^3;

C_i- массовая концентрация элемента в контрольном i-том растворе, мг/дм^3;

$K_{гр}$ - норматив контроля, % , $K_{гр}$ = 15 %.

Если это условие не выполняется, проведение измерений приостанавливают, выясняют причины получения аномального результата, устраняют их и возобновляют аналитическую процедуру.

При постоянной работе рекомендуется регистрировать результаты контроля на контрольных картах (карте размахов для D), руководствуясь ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. В этом случае нормативы, указанные в формулах (8) и (9), используют в качестве первоначальных пределов действия, которые затем корректируют по накопленным в лаборатории данным.

11.3 Контроль правильности результатов измерений массы элемента

Контроль осуществляют при смене реактивов, изменении условий проведения измерений, после ремонта оборудования, при освоении методики оператором.

Контрольную пробу приготавливают следующим образом: в химический стакан помещают чистый фильтр или фильтрующий материал, добавляют ($V_д$) 1-5 см^3 градуиро-

вочного раствора № 1 и высушивают под инфракрасной лампой. При этом для контрольной пробы выполняют всю аналитическую процедуру от подготовки пробы до получения результата.

Результаты контроля считаются удовлетворительными при выполнении условия;

$$\frac{|M_к - M_з|}{M_з} \times 100 \le K_{пр} \qquad (10)$$

где: $M_к$ - результат измерений массы элемента, нанесенной на фильтр или фильтрующий материал с учетом холостой пробы, мг;

$M_з$ - заданное значение массы элемента, нанесенной на фильтр или фильтрующий материал, мг; рассчитанное по формуле:

$$M_з = C_1 \times V_д \qquad (11)$$

$V_д$ - объем добавленного градуировочного раствора №1; дм^3;

C_1- массовая концентрация элемента в градуировочном растворе № 1, мг/дм^3;

$K_{пр}$ - норматив, $K_{пр}$= 16 % (для P=0,90)

Если эти условия не выполняются, проведение измерений приостанавливают, выясняют причины получения аномального результата, устраняют их и возобновляют аналитическую процедуру. При этом аннулируют результаты, полученные после анализа предыдущей контрольной пробы, а соответствующие пробы анализируют повторно.

Примечание:

При контроле правильности результатов измерений массы элемента на фильтре или фильтрующем материале не учитывается погрешность этапа пробоотбора.

12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения массовой концентрации элементов представляют в виде:

$$(X \pm 0{,}20X) \text{ мг/м}^3 \ (k = 2) \qquad (12)$$

где X- значение массовой концентрации элементов в пробе промышленных выбросов или воздухе рабочей зоны, мг/м^3;

k – коэффициент охвата.

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 измерений

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 14
Телефон (812) 251 76 01
(812) 259 97 59
Телетайп 821 788
E-mail gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО
CERTIFICATE
OF COMPLIANCE

№ 242/140 - 2004

об аттестации МВИ

Методика выполнения измерения массовых концентраций металлов в воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах атомно-абсорбционным методом, разработанная ООО «Мониторинг» (190013, г. Санкт-Петербург, а/я 113) и регламентированная в документе М-МВИ-34-04 (Санкт-Петербург, 2004) аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

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 - 06 декабря 2004 г.

Руководитель
научно-исследовательского отдела
Государственных эталонов
в области физико-химических измерений Л.А. Конопелько

Метрологические характеристики МВИ:

Наименование металлов (элементов)	Диапазон измерений массовой концентрации элементов, мг/м^3	
	Воздух рабочей зоны	Выбросы промышленных предприятий
Алюминий	от 0.07 до 350	от 0.030 до 4000
Барий	от 0.043 до 85	от 0.10 до 2550
Бериллий	от 0.0009 до 0.9	от 0.0020 до 40
Ванадий	от 0.030 до 86	от 0.22 до 4250
Висмут	от 0.10 до 200	от 0.13 до 1200
Вольфрам	от 1.30 до 1000	от 0.60 до 10000
Железо	от 0.010 до 20	от 0.013 до 1200
Кадмий	от 0.0025 до 5	от 0.0025 до 500
Кальций	от 0.05 до 100	от 0.06 до 1200
Калий	от 0.025 до 20	от 0.06 до 250
Кобальт	от 0.03 до 70	от 0.009 до 1600
Кремний	от 0.17 до 330	от 0.13 до 5000
Магний	от 0.20 до 400	от 0.030 до 67
Марганец	от 0.007 до 13	от 0.013 до 500
Медь	от 0.015 до 30	от 0.009 до 1600
Молибден	от 0.10 до 20	от 0.13 до 1200
Мышьяк	от 0.010 до 80	от 1.0 до 8000
Натрий	от 0.05 до 40	от 0.06 до 250
Никель	от 0.010 до 20	от 0.0025 до 500
Олово	от 0.02 до 50	от 0.25 до 6000
Ртуть	от 0.001 до 0.8	от 0.0003 до 1.0
Селен	от 0.02 до 100	от 0.06 до 1200
Свинец	от 0.002 до 10	от 0.005 до 1200
Сурьма	от 0.07 до 170	от 0.13 до 1200
Титан	от 0.30 до 830	от 0.17 до 1800
Хром	от 0.0017 до 20	от 0.0025 до 250
Цинк	от 0.010 до 20	от 0.006 до 500

Расширенная неопределенность измерений 0,20X (при коэффициенте охвата 2), где X – результат измерения массовой концентрации элемента, мг/м^3.

* - Соответствует границам относительной погрешности измерений (при доверительной вероятности P=0,95) ±20 %*.

Нормативы контроля:

Таблица 2

Наименование операции	№ пункта в документе на МВИ	Контролируемая характеристика	Норматив
Проверка приемлемости градуировочной характеристики	10.1	Коэффициент корреляции	Не менее 0,98
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений оптической плотности	11.1	Модуль разности результатов двух измерений, отнесенный к среднему арифметическому:	(для P=0,95) $r_д$=10 %
Контроль стабильности градуировочной характеристики	11.2	Модуль относительного отклонения результата измерения массовой концентрации элемента в контрольном растворе от приписанного значения.	$K_{гр}$=15 %
Контроль правильности измерений массы элемента на фильтре	11.3	Модуль относительного отклонения результата измерения массы элемента, нанесенного на фильтр, от заданного значения.	(для P=0,90) $K_{пр}$=16 %

gost.e-ecolog.ru

дитель лаборатории Л.В. Осипова