ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

УТВЕРЖДАЮ
И.о. директора ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»
_____ И.Г.Фесфанов
"07" сентября 2009 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ НАСЕЛЕННЫХ МЕСТ, ВОЗДУХЕ САНИТАРНО-ЗАЩИТНОЙ ЗОНЫ, МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО - СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

ПНД Ф 13.2.3.67-09

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2009 г.

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику

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

И.о. директора ФГУ «ФЦАО»  И.Л.Феофанов

Разработчик:
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.

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения разработчика **преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации.**

СОДЕРЖАНИЕ

Содержание 2

1 Назначение и область применения методики..... 3

2 Характеристики погрешности измерений..... 3

3 Метод измерений..... 3

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы..... 4

5 Требования безопасности..... 5

6 Требования к квалификации операторов..... 5

7 Условия выполнения измерений..... 6

8 Подготовка к выполнению измерений..... 6

9 Отбор проб..... 9

10 Выполнение измерений..... 10

11 Вычисление результатов измерений..... 11

12 Оформление результатов измерений..... 13

13 Контроль точности результатов измерения..... 13

14 Список нормативных документов..... 14

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ.

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений металлов атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной аргоновой плазмой (ИСП-АЭ) в атмосферном воздухе населенных мест, воздухе санитарно-защитной зоны и воздухе рабочей зоны в следующих диапазонах:

Цинк	от	0,00125	мг/м^3	до	5,0	мг/м^3
Медь	от	0,00025	мг/м^3	до	5,0	мг/м^3
Никель	от	0,00025	мг/м^3	до	5,0	мг/м^3
Марганец	от	0,00025	мг/м^3	до	5,0	мг/м^3
Свинец	от	0,00025	мг/м^3	до	5,0	мг/м^3
Кадмий	от	0,00025	мг/м^3	до	5,0	мг/м^3
Хром	от	0,00025	мг/м^3	до	5,0	мг/м^3
Железо	от	0,00125	мг/м^3	до	25	мг/м^3
Алюминий	от	0,00125	мг/м^3	до	25	мг/м^3
Кобальт	от	0,00025	мг/м^3	до	5,0	мг/м^3
Титан	от	0,00125	мг/м^3	до	25	мг/м^3

2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Границы относительной погрешности (δ) результата измерений (анализа) при доверительной вероятности P = 0,95 δ=±25 %.

Примечание:

1 Границы погрешности установлены с учетом погрешности отбора проб.

2 Соответствуют относительной расширенной неопределенности U=25% с коэффициентом охвата k=2.

3 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод заключается в отборе элементов из газовой фазы на фильтры АФА-(ХА, ХП, ВП)-20, с последующим переводом элементов смесью сильных кислот и окислителей в раствор и определении металлов в растворе методом ИСП-АЭ.

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

Для получения выходного сигнала в высокочастотную индуктивно-связанную аргоновую плазму, поддерживаемую в горелке при атмосферном давлении, при помощи перистальтического насоса вводится жидкая проба в аэрозольном состоянии. За время нахождения в плазме (2 – 3 миллисекунды) частицы, составляющие пробу, проходят цикл диссоциации, возбуждения, ионизации, перехода в невозбужденное состояние. Фотоны, испускаемые атомами и ионами при последнем переходе и прошедшие через входную щель, попадают через линзы на дифракционную решетку оптического прибора – многоканального полихроматора. После разложения света в спектр выделенный участок его попадает на вход фотоэлектронных умножителей (ФЭУ) всех каналов полихроматора. Ток от ФЭУ

усиливается, измеряется и превращается в цифровой сигнал. Сигналы хранятся в памяти микропроцессора и используются для расчетов и для контроля работы прибора.

4 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ

4.1 Средства измерений:

- Оптико-эмиссионнй спектрометр OPTIMA 3000 SC фирмы PERKIN ELMER.
- Термометр стеклянный жидкостный. ГОСТ 28498.
- Прибор для отбора проб воздуха ПА -300М-2, с автоматическим поддержанием расхода воздуха на 1 канале в диапазоне от 60 до 100 л/мин. ГОСТ Р 51945-2002
- Барометр-анероид М – 67 ТУ-2504-1797 – 75.
- Секундомер механический, ГОСТ 8.423 – 81.
- Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов кадмия (например, ГСО 6690 – 94, 6692 – 93).
- Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов хрома (например, ГСО 8035 – 94, 8037 – 94).
- Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов меди (например, ГСО 7998 – 93, 8000 – 93).
- Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов кобальта (например, ГСО 8089 – 94, 8091 – 94).
- Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов свинца (например, ГСО7012 – 93,7014 – 93).
- Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов железа (например, ГСО 8032 – 94, 8034 – 94).
- Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов марганца (например, ГСО 8056 – 94, 8058 – 94).
- Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов никеля (например, ГСО 8001 – 93, 8003 – 93).
- Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов цинка (например, ГСО 8053 – 94, 8055 – 94).
- Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов алюминия (например, ГСО8059 – 94, 8061 – 94).
- Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов титана (IV) (например, ГСО 7205 – 95, 7207 – 95).
- Цилиндр мерный 1-100-2, 1-500-2, 1-1000-2 по ГОСТ 1770 – 74.
- Колба мерная 2-25-2, 2-50-2, 2-100-2, 2-500-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770 – 74.
- Пипетки на 0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 25,0 $см^3$ по ГОСТ 29227 – 91.
- Весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104 – 88.

4.2 Вспомогательное оборудование:

- Фильтры бумажные обеззоленные, синяя лента ТУ 6-09-1678 – 86.
- Стакан высокий кварцевый 50мл, 100 мл ГОСТ 1774-74Е.
- Стакан ТХС В-1-100, ГОСТ 25336-82.
- Фарфоровый тигель №4, №5, ГОСТ 9147-73
- Электроплита, ГОСТ 14919-83Е.
- Эксикатор, ГОСТ 6371 – 73.

- Фильтры аэрозольные АФА-ХА, АФА-ХП, АФА-ВП. ТУ 95-740 – 80.
- Трубки медицинские резиновые типа 1. ГОСТ 3399.
- Шкаф сушильный типа СНОЛ, ТУ 16-531-299 – 78.
- Склянка Дрекселя.
- Баня водяная, ТУ 1910-012-32847229-97
- Баня песчаная.
- Печь муфельная ТУ 16-531.704 – 81

4.3 Реактивы:

- Вода для лабораторного анализа ГОСТ Р 52501-2005 со степенью чистоты 2.
- Кислота азотная (ρ =1,42 г/см^2) ОСЧ-33-5 по ТУ-6-03-366 – 74.
- Кислота соляная (ρ =1,19 с/см^2), х.ч. ГОСТ 3118 – 77.
- Спирт этиловый по ГОСТ 5962.
- Аммония сульфат, х.ч. ГОСТ 3769-78.
- Пероксид водорода ОСЧ-8-4, ТУ -6-02-570-75.
- Аргон высокой чистоты ГОСТ 10157 – 79.
- Азот особо чистый ГОСТ 9293 – 74.
- Силикагель КСМГ ГОСТ 3956 – 76.

Примечание: Допускается использование средств измерения, вспомогательного оборудования и реактивов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

5.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.4.021.

5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками соблюдается по ГОСТ 12.1.019.

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

5.4 Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности при работе в химической лаборатории со спектрометрами с индуктивно-связанной плазмой в соответствии с инструкциями, прилагаемыми к приборам. Организация обучения персонала безопасности труда производится по ГОСТ 12.0.004.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

6.1 Измерения по методике должен выполнять специалист-химик, прошедший соответствующий курс подготовки по работе с атомно-эмиссионным спектрометром в индуктивно-связанной плазмой.

6.2 Пробоподготовку может осуществлять лаборант или техник, имеющий навыки работы в химической лаборатории.

7 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений и при их проведении необходимо соблюдать следующие условия:

- температура окружающего воздуха	°С	18÷25 °С
- атмосферное давление	кПа	101 ± 4 (760 ± 30 мм.рт.ст.)
- относительная влажность воздуха	%	Не более 80% при температуре 25°С
- напряжение питания сети	В	220±10%
- частота переменного тока	Гц	50 ± 1

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка оптико-эмиссионного спектрометра.

Подготовку прибора к измерениям осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации.

Для выполнения измерений устанавливают следующий режим плазменной системы прибора:

Мощность ВЧ - генератора, Вт	- 1300
Частота генератора, МГц	- 40
Поток плазмы (аргон), л/мин	- 15,0
Поток распылителя (аргон), л/мин	- 0,8
Скорость подачи пробы, мл/мин	- 1,0

После установки рабочих параметров и поджига плазмы, прибор выдерживается во включенном состоянии в течение 30 минут с целью стабилизации плазмы и режима работы.

Рекомендуемые для анализа элементов длины волн представлены в таблице 2.

Таблица 1 – Перечень рекомендуемых длин волн

Элемент		Длина волны, нм
Цинк	(Zn)	213,856 (206,200)
Медь	(Cu)	324,754
Никель	(Ni)	231,604
Марганец	(Mn)	257,610
Свинец	(Pb)	220,353
Кадмий	(Cd)	226,502
Хром	(Cr)	267,716
Железо	(Fe)	259,940 (271,441)
Кобальт	(Co)	228,616
Алюминий	(Al)	237,312 (308,215)
Титан	(Ti)	337,280 (334,941)

8.2 Приготовление вспомогательных растворов

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

20 см^3 концентрированной азотной кислоты добавляют к 500 см^3 бидистиллированной воды и доводят объем до 1 дм^3. Тщательно перемешивают.

8.2.2. Приготовление смеси кислот для растворения.

3 части соляной кислоты 1:1 смешать с одной частью азотной кислоты 1:1.

8.2.3. Приготовление 1% раствора азотной кислоты.

10 см^3 концентрированной азотной кислоты разбавляют до 1000 см^3 дистиллированной водой.

8.3. Приготовление градуировочных растворов

8.3.1 Приготовление основного градуировочного раствора определяемых элементов

Основной градуировочный раствор смеси элементов готовят из соответствующих государственных стандартных образцов (ГСО) водных растворов ионов элементов в соответствии с инструкций по их применению. Поочередно из каждого стандартного образца состава водных растворов ионов элемента с массовой концентрацией 1000 мг/дм^3 отбирают 5,0 см^3 раствора, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 0,3 моль/дм^3. Тщательно перемешивают. 1 см^3 основного градуировочного раствора содержит по 50 мкг каждого элемента. Срок хранения раствора – 3 месяца при 4-6 °С. Погрешность приготовления раствора – 1,4 %.

8.3.2 Приготовление рабочего градуировочного раствора элементов

20 см^3 основного градуировочного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и разбавляют азотной кислотой с молярной концентрацией 0,3 моль/дм^3, доводя объем содержимого колбы до метки. Тщательно перемешивают. 1 см^3 рабочего градуировочного раствора содержит по 10 мкг каждого элемента. Срок хранения – не более 1 месяца.

8.3.3 Приготовление градуировочных растворов элементов

Градуировочные растворы готовят из рабочего и основного градуировочных растворов.

Для приготовления градуировочных растворов в мерные колбы вместимостью 100 см^3 отбирают, в соответствии с требованиями таблицы 3, аликвоты рабочего градуировочного раствора или основного градуировочного раствора, доводят до метки раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 0,3 моль/дм^3. Тщательно перемешивают. Срок хранения не более 1 месяца.

Таблица 2 - Приготовление градуировочных растворов.

№ градуировочного раствора	Наименование элементов	Массовая концентрация элементов в основном или рабочем градуировочном растворе, мкг/дм^3	Объем отбираемой аликвоты основного или рабочего градуировочного раствора, см^3	Объем мерной колбы, используемой для приготовления градуировочных растворов, см^3	Массовая концентрация элементов в полученных градуировочных растворах, мкг/дм^3
1	Zn, Cu, Ni, Mn, Pb, Cd, Co, Cr, Fe. Al. Ti.	10000	1,0	100	100
2	Zn, Cu, Ni, Mn, Pb, Cd, Co, Cr, Fe. Al. Ti.	10000	5,0	100	500
3	Zn, Cu, Ni, Mn, Pb, Cd, Co, Cr, Fe. Al. Ti.	10000	10,0	100	1000
4	Zn, Cu, Ni, Mn, Pb, Cd, Co, Cr, Fe. Al. Ti.	50000	10,0	100	5000
5	Zn, Cu, Ni, Mn, Pb, Cd, Co, Cr, Fe, Al, Ti.	50000	20,0	100	10000

8.4 Построение градуировочной характеристики

Для построения градуировочных характеристик по всем измеряемым элементам, готовят три серии градуировочных растворов.

Получают не менее двух раз сигнал для нулевого раствора (раствор азотной кислоты с молярной концентрацией 0,3 моль/дм^3), и затем дважды сигнал для каждого градуировочного раствора элементов, приготовленных по пункту 8.3., в порядке возрастания массовых концентраций определяемых элементов.

Проверку приемлемости выходного сигнала спектрометра проводят при проведении градуировки, при измерении, при периодическом контроле стабильности градуировочной характеристики. Результат проверки признается положительным при выполнении условия:

$$\frac{|A_1 - A_2|}{A_{ср}} \times 100 \le K_B \quad , \qquad (8.1)$$

где Кв – норматив, (для Р=0,95), Кв = 10 %;

A_1 и A_2 –выходные сигналы прибора,

$A_{ср}$ - среднеарифметическое значение выходного сигнала прибора.

Аналитический сигнал для каждого градуировочного раствора вычисляется как разность между средним значением выходного сигнала для этого раствора и средним значением выходного сигнала для нулевого раствора.

Градуировочные характеристики выражают линейной функцией:

$$A=a+bC. \qquad (8.2)$$

Построение градуировочных характеристик, обработка и хранение результатов, проверки приемлемости градуировочных характеристик проводится с использованием стандартного программного обеспечения, входящего в комплект прибора.

Градуировку атомно-эмиссионного спектрометра проводят каждый день перед началом измерений серии подготовленных проб, в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

Градуировочную характеристику перестраивают при смене реактивов, длительном перерыве работы прибора, отрицательных результатах контроля стабильности (см. п. 13.1)

Проверка приемлемости градуировочной характеристики проводится каждый раз после её построения

Градуировочные характеристики признают приемлемыми, если коэффициент корреляции (Corr. Coeff.) составляет не менее 0,99 и относительное отклонение каждого аналитического сигнала от градуировочной характеристики не превышает ± 12 %.

9 ОТБОР ПРОБ

9.1 Условия отбора проб:

а) при отборе проб атмосферного воздуха населенных мест и санитарно-защитной зоны должны соблюдаться следующие условия:

Температура окружающей среды от –40 °С до +40 °С,

Относительная влажность не более 90 %,

Атмосферное давление от 84 до 106,7 кПа.

б) при отборе проб воздуха рабочей зоны должны соблюдаться следующие условия:

Температура окружающей среды от –20 °С до +35 °С,

Относительная влажность не более 90 %,

Атмосферное давление от 84 до 106,7 кПа.

9.2 Подготовка фильтров АФА к измерениям

Каждому фильтру присваивается номер, фильтр помещается в отдельный конверт. Параллельно готовится контрольный фильтр (холостой).

9.3 Отбор проб:

а) атмосферного воздуха населенных мест и санитарно-защитной зоны

Отбор проб при контроле атмосферного воздуха населенных мест, воздуха санитарно защитной зоны, проводят в соответствии с РД 52.04.186-89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы», ГОСТ 17.2.3.01-86 «Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов. Общие технические требования».

При определении разовой концентрации отбор производится в течение 20 минут с расходом 100 $дм^3$/мин. Общий объем 2 $м^3$.

Отбор проб для определения среднесуточной концентрации металлов выполняется непрерывно в течение 24 часов с расходом 100 $дм^3$/мин или – при большой запыленности – циклически по 20 минут, через одинаковые промежутки времени.

б) воздуха рабочей зоны

Отбор проб воздуха рабочей зоны проводят в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88 «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны», Методическими указаниями №4436-87 от 18 ноября 1987г. «Измерение концентраций аэрозолей преимущественно фиброгенного действия» и Методическими указаниями №3936-85 от 26 сентября 1985 г. «Контроль содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Отбор осуществляется по одному из указанных документов в зависимости от поставленной задачи и объекта.

Отбор проводится в зоне дыхания работающего, при характерных производственных условиях. Разовое измерение концентрации вредных веществ проводится при непрерывном или последовательном отборе. Время отбора при этом составляет 15 мин в любой точке рабочей зоны. Отбор проб осуществляют при фиксированном расходе 10-15 дм^3/мин.

В соответствии с п.4.2.3 ГОСТ 12.1.005-88 «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны» *в течение смены и на отдельных этапах технологического процесса в одной точке должно быть отобрано не менее трех проб. Для аэрозолей преимущественно фиброгенного действия допускается отбор одной пробы.*

Отбор проб заканчивается выключением прибора для отбора проб воздуха, этот момент фиксируется в акте отбора проб.

Для более точного определения объема пропущенного воздуха прибор для отбора проб воздуха ПА -300 М-2 оснащен газовым счетчиком.

При отборе проб регистрируются следующие параметры: расход воздуха (V_p) за 1 мин (дм^3/мин), продолжительность отбора (τ) (мин), температура воздуха (t) в месте отбора °С, атмосферное давление (Р), кПа или мм.рт.ст.

Среднее значение Фильтр извлекается из аллонжа, перегибается пополам запыленной стороной внутрь (для обеспечения сохранности навески при транспортировке фильтра с отбора в лабораторию для последующего анализа) и упаковывается в конверт.

При выполнении всех этих операций тщательно следят за тем, чтобы на фильтрующий элемент не попадали посторонние загрязнения и чтобы не допускались потери уловленных частиц.

Отобранные пробы доставляются в лабораторию на анализ.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ В ЛАБОРАТОРИИ

10.1 Подготовка проб к измерениям.

Проведение пробоподготовки зависит от выбранного типа фильтра для отбора проб, поэтому пробоподготовка осуществляется по двум вариантам:

10.1.1 При использовании фильтров АФА-ХА

При использовании фильтров АФА-ХА проводят их «мокрое» озоление. Фильтр помещают в термостойкий химический стакан или колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 5,0 см^3 концентрированной азотной кислоты и выдерживают 30 минут при комнатной температуре. Затем стакан помещают на плитку с асбестовой прокладкой и нагревают до прекращения выделения бурых паров. Стакан снимают, охлаждают, добавляют 0,3 см^3 перекиси водорода и выдерживают 30 мин при комнатной температуре. Затем раствор нагревают и выпаривают до влажных солей. К остатку добавляют 0,2 см^3 концентрированной азотной кислоты и переносят в пробирку 10 см^3. Стакан промывают

бидистиллированной водой и доводят объем раствора в пробирке до 5,0 $см^3$. Полученный раствор анализируют.

Для проведения холостого опыта берется чистый фильтр АФА-ХА и проводится через весь ход анализа.

10.1.2 При использовании фильтров АФА-ВП, АФА-ХП

При использовании фильтров АФА-ХП, АФА-ВП проводят их «сухое» озоление Фильтр помещают в кварцевый стакан или фарфоровый тигель, добавляют около 10 мг сульфата аммония. Озоление проводят в муфельной печи при температуре 500°С в течение 1 – 1,5 часов. К зольному остатку добавляют 0,3 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и выпаривают до влажных солей на водяной или песчаной бане. Остаток после охлаждения растворяют в 1% растворе азотной кислоты и переводят в мерную пробирку вместимостью 10 $см^3$, доводя этой же кислотой до 5,0 $см^3$.

Для проведения холостого опыта берется чистый фильтр АФА-ХП, АФА-ВП и проводится через весь ход анализа (холостой раствор).

10.2 Проведение измерений на спектрометре

Подготовленные к измерению пробы (растворы) анализируют на спектрометре в условиях, указанных в п.8.1. Выходные сигналы измеряются и обрабатываются при помощи стандартного программного обеспечения спектрометра. В каждом случае проводят три параллельных измерения и по среднему арифметическому значению рассчитывают массовую концентрацию элемента в растворе. Расчет массовой концентрации определяемых элементов (мг/$дм^3$) в растворе осуществляется стандартным программным обеспечением прибора по градуировочным характеристикам.

Если значение массовой концентрации определяемого элемента превышает границу верхнего значения градуировочной харатеристики, допускается разбавление подготовленного раствора до 100 раз бидистиллированной водой.

11 ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Расчет содержания определяемых элементов.

- в пробах атмосферного воздуха населенных мест и санитарно-защитной зоны.

Массовую концентрацию определяемых элементов в пробе воздуха в мг/$м^3$ (Х) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(Cn \times Vn) - (Cx \times Vx)}{V_0}, \quad (11.1)$$

где:

C_n - массовая концентрация элемента в анализируемом растворе, рассчитанная с помощью программного обеспечения, мкг/дм^3;

V_n – объем анализируемого раствора, дм^3;

C_x - массовая концентрация элемента в холостом растворе, рассчитанная с помощью программного обеспечения прибора, мкг/дм^3;

V_x– объем холостого раствора, дм^3;

V_0 – отобранный объем воздуха, приведенный к нормальным условиям в соответствии с РД 52.04.186-89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы» при температуре 0 °С (273°К) и атмосферном давлении 760 мм.рт.ст. (101,3 кПа), дм^3;

$$V_0 = V_p \times \tau \times \frac{P \times 273}{(273 + t) \times 760}, \qquad (11.2)$$

где:

V_p – расход отбираемого воздуха, дм^3/мин,

τ - время отбора одной пробы воздуха , мин;

t – температура воздуха в месте отбора, °С;

Р – атмосферное давление при отборе проб воздуха, мм рт.ст.

среднее значение атмосферного давления при отборе среднесуточной пробы рассчитывается по формуле:

$$P = \frac{P_н + P_к}{2}, \qquad (11.3)$$

где:

$P_н$ и $P_к$ - значение атмосферного давления в начале и конце отбора проб.

- в пробах воздуха рабочей зоны

Массовую концентрацию определяемых элементов в пробе в мг/м^3 (Х) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(Cn \times Vn) - (Cx \times Vx)}{V_{20}}, \qquad (11.4)$$

где:

C_n - массовая концентрация элемента в анализируемом растворе, рассчитанная с помощью программного обеспечения, мкг/дм^3;

V_n – объем анализируемого раствора, дм^3;

C_x - массовая концентрация элемента в холостом растворе, рассчитанная с помощью программного обеспечения прибора, мкг/дм^3;

V_x– объем холостого раствора, дм^3;

V_{20} – отобранный объем воздуха, приведенный к нормальным условиям в соответствии с ГОСТ 12.1.005-76, при температуре 20 °С (293°К) и атмосферном давлении 760 мм.рт.ст. (101,3 кПа), дм^3;

$$V_{20} = V_p \times \tau \times \frac{P_p \times 293}{(273 + t_p) \times 760}, \qquad (11.5)$$

12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты выполнения измерений записывают в виде:

$$(X \pm U)\ мг/м^3, \qquad (12.1)$$

где U =0,25X, мг/м^3 .

Расширенная неопределенность U (погрешность) записывается с количеством значащих цифр не более двух. Результат измерения записывают с таким количеством значащих цифр, чтобы их разрядность была не более установленной разрядности расширенной неопределенности.

Пример записи: (0,0013±0,0003) мг/м^3; (0,056±0,014) мг/м^3; (1,15±0,29) мг/м^3; (7,5±2,0) мг/м^3;

13. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ.

13.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль осуществляется перед началом работы, через каждые 15 анализируемых растворов и в конце работы, путем анализа контрольных растворов №3 или №5 (табл.3)

Результат контроля признается положительным при выполнении для каждого контрольного раствора условия:

$$\frac{\left| C_{изм} - C_{атт} \right|}{C_{атт}} \times 100 \le Kc \qquad (13.1)$$

где: $C_{изм}$ – результат измерения массовой концентрации элемента, мкг/дм^3 .

$C_{атт}$ - значение массовой концентрации элемента в контрольном растворе, мкг/дм^3 (см. по табл.3);

K_c- норматив контроля, %,

K_c = 15 % для раствора №3

K_c= 12 % для раствора №5.

13.2 Контроль правильности измерений массы элемента на фильтре

Контроль правильности осуществляется на этапе освоения МВИ, а также при смене партии фильтров.

В химический стакан помещают чистый фильтр АФА-ХП или АФА-ХА (операции проводят для двух фильтров), смоченный этиловым спиртом, добавляют 1 $см^3$ рабочего градуировочного раствора с массовой концентрацией элементов 5,0 мкг/$см^3$ и высушивают под инфракрасной лампой. Затем для контрольной пробы выполняют всю аналитическую процедуру согласно МВИ.

Для проведения холостого опыта берется чистый фильтр АФА-ХА или АФА -ХП и проводится через весь ход анализа.

Рассчитывают среднее значение двух параллельных измерений массы элемента ($m_к$),:

$$m_к = \frac{(C_1 \times V_1) + (C_2 \times V_2)}{2}, \qquad (13.2)$$

где V_1, V_2 - объем двух контрольных проб, $дм^3$;

C_1, C_2- измеренная массовая концентрация элемента в контрольных пробах, мкг/$дм^3$

Аналогично рассчитывают массу элементов в холостой пробе ($m_{хол}$).

Проверяют приемлемость для двух значений массовой концентрации. Допустимый разброс 15%.

Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия;

$$\frac{(m_k - m_{хол}) - m_з}{m_з} \times 100 \le K \qquad (13.3)$$

где:

m_3 – заданное значение массы элемента на фильтре, m_3=5 мкг.

К - норматив контроля, К= 20 %

Если эти условия не выполняются, выясняют причины получения аномального результата, устраняют их и повторяют процедуру.

Примечание:

При контроле правильности результатов измерений массы элементов на фильтре не учитывается погрешность этапа пробоотбора.

СПИСОК НОРМАТИВНЫХ ДОКУМЕНТОВ

1. РД 52.04.186-89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы»,
2. ГОСТ 17.2.3.01-86 «Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов. Общие технические требования».
3. ГОСТ 12.1.005-88 «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны»,
4. Методические указания №4436-87 от 18 ноября 1987г. «Измерение концентраций аэрозолей преимущественно фиброгенного действия»
5. Методические указания №3936-85 от 26 сентября 1985 г. «Контроль содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ "ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ" ФГУ "ФЦАО"

125080, Москва, п/о 80, а/я 86
Телефон/факс: (495) 781-64-95; e-mail: gost.e-ecolog.ru
gost.e-ecolog.ru

На № от 2009 г.
№ 3/1199 от 07.09. 2009 г.

Директору
МУ «Городское управление аналитического и оперативного контроля качества окружающей природной среды»

Д.С.Кичеву

400001, г. Волгоград,
ул. Ковровская, д.16 а

Сообщаем, что методики, разработанные Вашей организацией, внесены в «*Государственный реестр методик количественного химического анализа и оценки состояния объектов окружающей среды, допущенных для государственного экологического контроля и мониторинга (ПНД Ф)*» и им присвоены следующие номера.

- Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в промышленных выбросах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой - ПНД Ф 13.1.66-09.

- Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в атмосферном воздухе населенных мест, воздухе санитарно-защитной зоны, воздухе рабочей зоны методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой - ПНД Ф 13.2:3.67-09.

И.о. директора И.Л. Феофанов

Калачева Н.В. (495) 781 64 95

ПРИЛОЖЕНИЕ

Порядковые номера и коды регистрации методик выполнения измерений в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора.

Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру	**ФР.1.31.2008.04812**
Обозначение и наименование документа на МВИ	М-МВИ 02-08 МВИ массовой концентрации элементов в атмосферном воздухе населенных мест, воздухе санитарно-защитной зоны, воздухе рабочей зоны методом атомно-эмиссионной спектрометрии в индуктивно-связанной плазме.
Дата и номер свидетельства об аттестации (дата метрологической экспертизы в ГНМЦ проекта ГОСТ или нормативного документа)	Свидетельство об аттестации № 242/45-08 от 28.05.2008г.
Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру	**ФР.1.31.2008.04813**
Обозначение и наименование документа на МВИ	М-МВИ-01-07 (Взамен М-МВИ 01-00) МВИ массовой концентрации элементов в промышленных выбросах методом атомно-эмиссионной спектрометрии в индуктивно-связанной плазме
Дата и номер свидетельства об аттестации (дата метрологической экспертизы в ГНМЦ проекта ГОСТ или нормативного документа)	Свидетельство об аттестации № 242/109-07 от 03.10.2007г.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
"ВНИИМ им.Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА"
190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19
Факс: 7 (812) 713-01-14, телефон: 7 (812) 251-76-01, e-mail: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

005117

№ 242/ 45-08

Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в атмосферном воздухе населенных мест, воздухе санитарно-защитной зоны и воздухе рабочей зоны методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, разработанная Муниципальным учреждением "Городское управление аналитического и оперативного контроля качества окружающей природной среды" (МУ "ГУАОККОПС") г. Волгограда, (400001, Волгоград, ул. Академическая 1) и регламентированная в документе М-МВИ 02-08, 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 предъявляемыми к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на оборотной стороне свидетельства.

Дата выдачи свидетельства - 28 мая 2008 г.

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

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Таблица 1

Наименование элемента	Диапазон измерения массовой концентрации элемента, мг/м^3	Границы относительной суммарной погрешности измерений*, (P=0,95) ±δ,°
Цинк	от 0,00125 до 5,0	25
Медь	от 0,00025 до 5,0	
Никель	от 0,00025 до 5,0	
Марганец	от 0,00025 до 5,0	
Свинец	от 0,00025 до 5,0	
Кадмий	от 0,00025 до 5,0	
Хром	от 0,00025 до 5,0	
Железо	от 0,00125 до 25	
Алюминий	от 0,00125 до 25	
Титан	от 0,00125 до 25	
Кобальт	от 0,00125 до 5,0	

Примечание

1) Границы погрешности установлены с учетом погрешности отбора проб

2) Соответствуют относительной расширенной неопределенности измерений U=25 коэффициентом охвата k=2 Бюджет неопределенности измерений приведен в приложении

Таблица 2 — Нормативы

Наименование операции	№ пункта в документе на МВИ	Контролируемая характеристика	Норматив контроля
Проверка приемлемости выходных сигналов спектрометра	8 4	Модуль разности двух выходных сигналов отнесенный к среднему арифметическому	(для P=0 95) 10 %
Проверка приемлемости градуировочной характеристики (ГХ)	8 4	Модуль относительного отклонения среднего аналитического сигнала для градуировочного раствора от соответствующей точки на ГХ Коэффициент корреляции	12 % 0,99
Контроль стабильности градуировочной характеристики	п 13 1	Модуль относительного отклонения найденного при контроле среднего значения массовой концентрации элемента в контрольном растворе от приписанного значения для раствора №3 для раствора №5	15 % 12 %
Контроль погрешности измерений массы элемента, нанесенного на фильтр	п 13 2	1 Модуль относительного отклонения среднего результата измерения массы элемента от заданного значения 2 Модуль разности результатов измерении массы элемента (для двух фильтров)	20 % 15 %

Руководитель сектора аналитического контроля объектов окружающеи среды — И Б Максакова

Приложение к свидетельству об аттестации МВИ №242/45-2008 от 28.05.2008.

Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации элементов в атмосферном воздухе (М-МВИ 02-08 г. Волгоград)

Атмосферный воздух $V_0 = V_p \times \tau \times \frac{P \times 273}{(273 + t) \times 760}$, $X = \frac{(Cn \times Vn) - (Cx \times Vx)}{V_0}$

Воздух рабочей зоны $V_{20} = V_p \times \tau \times \frac{P_p \times 293}{(273 + t_p) \times 760}$, $X = \frac{(Cn \times Vn) - (Cx \times Vx)}{V_{20}}$

№	Источник неопределённости	Тип оценки	Относительная стандартная неопределённость, %									
			Zn	Cu	Ni	Mn	Pb	Cd	Co	Cr	Fe	Al
1	Образцы для градуировки	B	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58
2	Экспериментальная оценка коэффициентов ГХ	A	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
3	Измерение объема отобранной газовой пробы	B	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8
4	Приведение объёма пробы к нормальным условиям (измерение температуры и давления)	B	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
5	Измерение объёма анализируемого раствора	B	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
6	Пробоподготовка	B	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
7	СКО результатов измерений	A	9,8	5,1	7,6	5,9	9,9	5,2	5,3	9,5	9,2	6,4
8	Суммарная стандартная неопределенность		13,0	9,9	11,4	10,4	13,1	10,0	10,0	12,8	12,5	10,6
9	Расширенная неопределенность (k=2)		26,0	19,8	22,8	20,7	26,1	19,9	20,0	25,5	25,1	21,3
		ПРИНЯТО										

gost.e-ecolog.ru