Государственный Комитет по охране окружающей среды
Российской Федерации

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ОХРАНЫ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

УТВЕРЖДАЮ
Директор НИИ Атмосфера
канд.физ.-мат.наук

В.Б.Миляев

1999 г.

Методика действительна только
с оригинальной
печатью института

МЕТОДИКА

выполнения измерений массовой концентрации хрома шестивалентного в промышленных выбросах фотометрическим методом

ПНД Ф 13.1.31-02

Свидетельство о метрологической аттестации
№ 2420/86-99 от 29.11.1999 г.

ФР.1.31.2013.16461

АО "НИИ Атмосфера"
КОПИЯ ВЕРНА
Заместитель генерального директора
А.В. Романов

Тиражирование только с разрешения НИИ Атмосфера
Санкт - Петербург

1999 г.

gost.e-ecolog.ru

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации хрома шестивалентного (Cr^{+6}) в организованных выбросах гальванического, металлургического и химического производства фотометрическим методом.

Диапазон измерений массовой концентрации Cr^{+6} от 0,08 до 100 мг/м^3.

Определению Cr^{+6} не мешают медь, кобальт, никель, стронций, цинк. Мешающее действие железа устраняется в ходе анализа. Методика не применима при наличии в выбросах окрашенных веществ, а также соизмеримой концентрации марганца.

1. Характеристики погрешности измерений

Расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата 2): **0.25 С**, где **С** – результат измерений массовой концентрации хрома шестивалентного, мг/м^3.

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

Стандартное отклонение повторяемости результатов измерений массовой концентрации хрома шестивалентного, полученное на искусственных смесях (выраженное в относительной форме) σ_r = 5 %.

2. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

2.1. Средства измерения

Таблица 1

Наименование, марка	Нормативные документы
Фотоэлектроколориметр КФК-3	ГОСТ 15150-69
Электроаспиратор М-822	ГОСТ 13478-75
Пневмометрические трубки	ГОСТ 17.2.4.06
Микроманометр	ГОСТ 2405-88
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2 цена деления 1 °С. 0-55 °С	ГОСТ 215-73Е
Барометр-анероид М – 67	ГОСТ 23696-79Е
Секундомер, класс 3, цена деления секундной шкалы 0,2 с	ГОСТ 5072-79Е
Весы аналитические ВЛР-200-М	ГОСТ 24104-88
Колбы мерные 2-25-2, 2-100-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770-74Е
Пипетки 4-2-1, 4-2-2, 5-2-10	ГОСТ 20292-74Е
ГСО 5236-90(*) состава водных растворов катиона хрома с массовой концентрацией 1,0 мг/см3, пределы допускаемого отклонения ± 0,05 мг/см3, границы относительной погрешности аттестованного значения ± (1,0-3) %, при Р = 0.95.	ГОСТ 8.315-97

*ПНД Ф 13.1.31-02 Внесены изменения согласно протокола заседания ОАО «НИИ Атмосфера» от 25.03.11г.

2.2. Вспомогательные устройства

Таблица 2

Наименование, марка	Нормативные документы
ПЗ ЭПМ 'Атмосфера' или ПТ ЭПМ 'Смог' (пробоотборные зонды с набором наконечников) рис. 1	ГОСТ Р 50820-95
Стекловолокно	ОСТ 6-11-81-77
Стекловата	ГОСТ 5679-74
Фильтры АФА-ХП-10, АФА-ХП-20	ТУ 95-743-80
Силикагель марки КСМГ	ГОСТ 3956-78
Стаканы термостойкие В-1-250 ТС	ГОСТ 25336-82Е
Трубка резиновая полувакуумная, тип 1	ГОСТ 5496-77
Эксикатор	ГОСТ 6371-73
Электроплитка	
Фильтры "синяя лента" диаметром 9 см	ТУ 6-09-1678-77
Фильтр стеклянный	ГОСТ 9775-69
Универсальная индикаторная бумага pH 0 – 12 производитель ЛАХЕМА, о.п. БРНО	
Воронки для фильтрования, стеклянные В-25-50- ХС	ГОСТ 25336-82

2.3. Реактивы

Таблица3

Наименование, марка	Нормативные документы
Калий двухромовокислый, х.ч.	ГОСТ 4220-75
Кислота серная, х.ч.	ГОСТ 4204-77
Кислота ортофосфорная, х.ч.	ГОСТ 6552-80
Кислота уксусная, х.ч.	ГОСТ 61-75
Кислота серная, стандарт-титр, 0,05 моль/дм^3 (0,1 н)	ТУ 6-09-2504-72
Натрия гидроксид, стандарт-титр 0,1 моль/дм^3 (0,1н)	ТУ 6-09-2540-72
Спирт этиловый, ректификат	ГОСТ 5962-67
Дифенилкарбазид	ГОСТ 5859-78
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72

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

3. Метод измерения

Измерение основано на отборе аэрозольной фазы соединений шестивалентного хрома методом внутренней фильтрации (в патроны со стекловолокном или стекловатой) или внешней фильтрации (на фильтры АФА-ХП-10, АФА-ХП-20), переводе хрома в раствор и измерении интенсивности окраски красно - фиолетового комплексного соединения, образующегося при взаимодействии Cr^{+6} с дифенилкарбазидом. Оптическую плотность раствора измеряют с помощью фотоэлектроколориметра при длине волны 530 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 или 30 мм.

*ПНД Ф 13.1.31-02 Внесены изменения согласно протокола заседания ОАО «НИИ Атмосфера» от 25.03.11г.

4. Требования безопасности

При выполнении измерений массовой концентрации Cr^{+6} необходимо соблюдение требований техники безопасности (ТБ) при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.018-86 и ГОСТ 12.1.007-76, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79. Работы на высоте следует проводить в соответствии с СНиПШ - 4-80. При отборе проб все исполнители должны быть проинструктированы по условиям безопасной работы на предприятии.

5. Требования к квалификации оператора

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

6. Условия измерений

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

температура воздуха, °С	20 ±5,
атмосферное давление, кПа	84.0-106,7, (630-800 мм рт.ст.),
влажность воздуха	не более 80 % при температуре 25 °С,
напряжение в сети, В	220±10.

При отборе проб должны выполняться следующие требования:

Метод внутренней фильтрации:

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

Метод внешней фильтрации:

температура газа в газоходе	до 60 °С,
избыточное давление (разрежение)	± 10 кПа,
влажность газа в газоходе	до 30 %.

7. Подготовка к выполнению измерения

7.1. Подготовка фильтров АФА-ХП к измерениям

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

7.2. Подготовка патрона со стекловолокном или стекловатой к измерениям

Перед отбором проб патроны подготавливают в соответствии с ГОСТ Р 50820-95. Набивают стальные патроны стекловолокном или стекловатой, они должны быть сухими и чистыми. Патроны набивают так, чтобы разрежение, созданное сопротивлением стекловолокна или стекловаты, было примерно 400 мм.вод.ст. Каждому патрону присваивают номер и помещают его в отдельный контейнер вертикально, закрыв пробкой. Параллельно приготавливают холостой патрон для серии измерений.

*ПНД Ф 13.1.31-02 Внесены изменения согласно протокола заседания ОАО «НИИ Атмосфера» от 25.03.11г.

7.3. Приготовление раствора серной кислоты (0,005 моль/дм^3)

Стандарт-титр 0.05 моль/дм^3 (0.1 н.) серной кислоты переносят в колбу вместимостью 1000 см^3. доводят до метки дистиллированной водой. Из полученного раствора берут аликвоту 10,0 см^3, переносят её в мерную колбу вместимостью 100 см^3. доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения один месяц в колбе с притертой пробкой.

7.4. Приготовление раствора гидроксида натрия (0,01 моль/дм^3)

Стандарт-титр 0.1 моль/дм^3 (0.1 н) гидроксида натрия переносят в колбу вместимостью 1000 см^3. доводят до метки дистиллированной водой. Из полученного раствора берут 10.0 см^3 аликвоты, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения один месяц в полиэтиленовой посуде с притертой пробкой.

7.5.Приготовление растворов для построения градуировочных характеристик (ГХ)

7.5.1. Раствор А (исходный)

0,283 г перекристаллизованого и высушенного при t = 180°С до постоянного веса калия двухромовокислого помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3. Приготовленный исходный раствор калия двухромовокислого эквивалентен массовой концентрации хрома шестивалентного 100 мкг/см^3. Срок хранения раствора 1 месяц в колбе с притертой пробкой в холодильнике.

7.5.2. Раствор Б (рабочий)

1,00 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки дистиллированной водой. Массовая концентрация хрома шестивалентного в рабочем растворе Б составляет 1,00 мкг/см^3. Раствор готовить перед использованием.

7.5.3. Раствор В (рабочий)

10,0 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки дистиллированной водой. Массовая концентрация хрома шестивалентного в рабочем растворе В составляет 10,0 мкг/см^3. Раствор готовить перед использованием.

7.6. Приготовление спиртового раствора дифенилкарбазида

Раствор готовят в мерной колбе вместимостью 50,0 см^3.
0,10 г. дифенилкарбазида растворяют в 5,0 см^3 уксусной кислоты, приливают 45,0 см^3 этилового спирта. Раствор готовить перед использованием.

7.7. Приготовление градуировочных растворов

7.7.1. Градуировочные растворы с массой шестивалентного хрома от 1,0 до 8,0 мкг готовят в колбах вместимостью 25 см^3 в соответствии с табл.4. Используют для этого рабочий раствор Б.

Таблица 4

Приготовление градуировочных растворов (ГР)
с массой шестивалентного хрома от 1,0 до 8,0 мкг

Номер ГР	Хол.	1	2	3	4	5
Масса Cr^{+6} в 25,0 см^3, мкг	0	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
Объём раствора Б, см^3	0	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0

*ПНД Ф 13.1.31-02 Внесены изменения согласно протокола заседания ОАО «НИИ Атмосфера» от 25.03.11г.

Объём дистиллированной воды, $см^3$	примерно до 20
Объём разбавленной H_2SO_4 (1:1), $см^3$	По 0,5
Объём разбавленной H_3PO_4 (1:3), $см^3$	По 0,2
Объем дифенилкарбазида, $см^3$	По 1,0
Дистиллированная вода	До метки

Оптическую плотность градуировочных растворов измерить при длине волны 530 нм, в кюветах с толщиной поглощающего слоя 30 мм, через 1-10 мин после их приготовления.

7.7.2. Градуировочные растворы с массой шестивалентного хрома от 8,0 до 30,0 мкг готовить в колбах вместимостью 25 $см^3$ в соответствии с табл.5. Используют для этого рабочий раствор В.

Таблица 5

Приготовление градуировочных растворов (ГР)
с массой шестивалентного хрома от 8,0 – 30,0 мкг

Номер ГР	Хол.	1	2	3	4	5	6
Масса Cr^{+6} в 25,0 $см^3$, мкг	0	8,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0
Объём раствора В, $см^3$	0	0,8	1,0	1,5	2,0	2,5	3
Объём дистиллированной воды, $см^3$	примерно до 20						
Объём разбавленной H_2SO_4 (1:1), $см^3$	По 0,5						
Объём разбавленной H_3PO_4 (1:3), $см^3$	По 0,2						
Объем дифенилкарбазида, $см^3$	По 1,0						
Дистиллированная вода	До метки						

Оптическую плотность градуировочных растворов измерить при длине волны 530 нм, в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 мм, через 1 – 10 мин после их приготовления.

7.8. Градуировку проводят по трём сериям градуировочных растворов, приготовленных по п.7.7. Каждый раствор два раза заливают в кювету и фотометрируют относительно холостого раствора, получая таким образом два значения оптической плотности ($D'uD''$). Результаты для трёх серий растворов усредняют, получая значение оптической плотности ($\overline{D_i}$), где индекс i соответствует номеру градуировочного раствора по таблице 4 или 5. На основе полученных данных строятся две градуировочные характеристики: ГХ-1 - для диапазона от 1 до 8 мкг и ГХ-2 -для диапазона от 8 до 30 мкг.

Градуировочную характеристику представляют в виде линейного уравнения

$$D = A + Bm, \qquad (1)$$

*ПНД Ф 13.1.31-02 Внесены изменения согласно протокола заседания ОАО «НИИ Атмосфера» от 25.03.11г.

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

m - масса шестивалентного хрома в 25,0 см^3 раствора, мкг,

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

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

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

i – номер градуировочного раствора;

n - количество градуировочных растворов, n = 5,6

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

Градуировочная характеристика признаётся удовлетворительной при выполнении условия по п.10.2.

8. Выполнение измерений

8.1 Отбор проб

Отбор проб следует проводить в соответствии с ГОСТ Р 50820-95 при установившемся технологическом режиме работы обследуемого источника выделения загрязняющих веществ в атмосферу. Место для отбора проб выбирают на прямолинейном участке газохода. Прямолинейный участок должен иметь длину не менее 5-6 диаметров газохода до места отбора проб и 3-4 диаметров после места отбора проб. Не следует выбирать место отбора проб вблизи задвижек, дросселей, диффузоров, колен и вентиляторов. Собирают схему установки для отбора проб в соответствии с рис.1. Проверяют схему на герметичность: включают электроаспиратор, устанавливают расход газового потока примерно 15 дм^3/мин, закрывают входное отверстие пробоотборного зонда, при этом создается разрежение в установке. Если в течение 0,5 мин поплавок ротаметра достигает нулевой отметки, установка считается герметичной. Отбор проб проводят при соблюдении правила изокинетичности во входном сечении пробоотборного зонда. Скорость в газоходе определяют в соответствии ГОСТ 17.2.4.06-90.

Расчёт необходимого объёмного расхода газа при отборе пробы проводят на основе формулы (4), принимая во внимание, что он должен составлять 10 - 20 дм^3/мин.

$$U_{r} = \frac{3.14 \cdot d^2 \cdot 10^{-4} \cdot W_{r} \cdot 10 \cdot 60}{4} = 4{,}71 \cdot 10^{-2} \cdot d^2 \cdot W_{r} \qquad (4)$$

где: U_r - необходимый объёмный расход газа при отборе из газохода,

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

*ПНД Ф 13.1.31-02 Внесены изменения согласно протокола заседания ОАО «НИИ Атмосфера» от 25.03.11г.

W_r - скорость газа в газоходе, м/с. (Определяется в соответствии с ГОСТ 17.2.4.06-90).

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

$$U_p = \frac{U_r(273 + t_p)(P - \Delta P_r)}{(273 + t_r)(P - \Delta P_p)}, \qquad (5)$$

где: U_p - объёмный расход газа, проходящий через ротаметр, дм³/мин,
t_p - температура газа у ротаметра, °С,
P - атмосферное давление, кПа,
ΔP_r - избыточное давление (+), разрежение (-) в газоходе, кПа,
tr - температура газа в газоходе, °С,
ΔP_p - разрежение у ротаметра, кПа.

t_p, ΔP_p определяют по показаниям термометра и ротаметра после включения электроаспиратора при объёмном расходе газа U_r. Затем вычисляют по формуле 5 значение U_p и выставляют его на ротаметре для дальнейшего отбора пробы.*

Если расчётное значение расхода менее 10 дм³/мин, то необходимо включить в схему отбора проб реометр стеклянный лабораторный по ГОСТ 9932-75. (Схема подключения реометра приведена в ГОСТ Р 50820-95)

Время отбора необходимо выбирать с учётом требований ГОСТ 17.2.3.02-78, таким образом, чтобы объём отобранной пробы составлял примерно 300 дм³. Объёмный расход газа у ротаметра необходимо поддерживать постоянным в течение всего времени отбора. Затем установку отключают. Осторожно извлекают патрон или фильтр и помещают в контейнер или конверт.

8.2. Перевод определяемого вещества в раствор

8.2.1. Если отбор пробы проводился на фильтр, то осторожно освобождают его от фильтродержателя, разворачивают и переносят в термостойкий стаканчик вместимостью 100 - 150 см³. Заливают 10 см³ раствора серной кислоты (0,005 моль/дм³), ставят на плитку и доводят до кипения.

Содержимое стаканчика фильтруют через фильтр "синяя лента" или через стеклянный фильтр в мерную колбу вместимостью 100 см³. Процедуру повторяют. Затем заливают в стаканчик примерно 20 см³ дистиллированной воды, ставят на плитку, доводят до кипения, отфильтровывают в ту же колбу. Процедуру проводят три раза. Содержимое колбы охлаждают и прибавляют 20,0 см³ раствора гидроксида натрия (0,01 моль/дм³). Доводят до метки дистиллированной водой, полученный раствор (первичный раствор) перемешивают.

8.2.2. Если отбор пробы проводился в патроны, осторожно извлекают пинцетом стекловолокно или стекловату над термостойким стаканчиком и помещают её в этот стаканчик. Ополаскивают патрон 10,0 см³ раствора серной кислоты (0,005 моль/дм³) и ставят на плитку. Затем поступают как п. в 8.2.1.

8.2.3. Холостой фильтр (холостой патрон) обрабатывают аналогичным образом, получая первичный холостой раствор.

8.2.4. Из подготовленного первичного раствора отбирают 10,0 см³ и помещают в стаканчик. Проверяют pH среды по универсальной индикаторной бумаге и при помощи раствора серной кислоты (0,05 моль/дм³) или гидроксида натрия (0,1 моль/дм³) доводят среду до pH = 6. Берут две мерные колбы в соответствии с табл. 6, в зависимости от ожидаемой концентрации, отбирают по

*ПНД Ф 13.1.31-02 Внесены изменения согласно протокола заседания ОАО «НИИ Атмосфера» от 25.03.11г.

10,0 см^3 первичного раствора, помещают в мерные колбы, затем соответствующее количество серной кислоты или гидроксида натрия до pH =6, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают полученный раствор (вторичный раствор). Отбирают для анализа из каждой колбы аликвоты в соответствии с табл. 6.

**Для удобства при отборе проб на источнике загрязнения атмосферы допускается измерение сопротивления всей системы пробоотбора, с необходимым числом патронов, в лабораторных условиях, с последующей корректировкой $U_г$. учитывающей $\Delta P_г$ и $t_р$.*

Таблица 6

Проведение пробоподготовки в зависимости от диапазонов ожидаемых концентраций

Ожидаемые значения массовой концентрации. мг/м^3	От 0,08 до 2,5 мг/ м^3	Свыше 2,5 до 100 мг/м^3
Объём первичного раствора, см^3	100,0	100,0
Объём взятый для нейтрализации, см^3	10,0	10,0
Объём вторичного раствора, см^3	25,0	100,0
Аликвота для анализа, см^3	10,0	1,0

Каждую аликвоту помещают в колбу вместимостью 25 см^3, вносят в колбу (до объёма 20 см^3) дистиллированную воду, 0,5 см^3 раствора серной кислоты, 0,2 см^3 раствора фосфорной кислоты, 1,0 см^3 дифенилкарбазида и доливают до метки дистиллированную воду. (см. п. 7.7).

Получают анализируемые растворы: холостой, №1 и №2.

Анализируемые растворы фотометрируют относительно холостого аналогично градуировочным (см.п.7.8).

9. Обработка результатов измерений

9.1. Вычисляют среднее значение оптической плотности каждого анализируемого раствора по формуле

$$D = \frac{(D' + D'')}{2} \qquad (6)$$

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

9.2. Вычисляют массу шестивалентного хрома в каждом анализируемом растворе по формуле:

$$m = \frac{D - A}{B} \qquad (7)$$

где m -масса шестивалентного хрома в 25 см^3 анализируемого раствора, мкг,

A, B - коэффициенты, найденные по формулам (2) и (3).

9.3. Вычисляют среднее значение массы шестивалентного хрома (в мкг) в 25,0 см^3 анализируемого раствора по формуле:

$$m_{ср}=\frac{m_1+m_2}{2} \qquad (8)$$

где: m_1 и m_2 – масса шестивалентного хрома в 25 см^3 анализируемого раствора №1 и № 2 , мкг.

9.4. Вычисляют объем отобранной пробы газа (U_r, дм^3) по формуле:

$$U_r = U_p \times \tau \ , \qquad (9)$$

где: U_p - объемный расход газа, проходящий через ротаметр, дм^3/ мин,
τ - время отбора пробы, мин.

Объем отобранной пробы газа к нормальным условиям (U_0, дм^3) приводят по формуле:

$$U_0 = \frac{273 \times U_r\left(P-\Delta P_p\right)}{101.3 \times \left(273+T\right)} \qquad (10)$$

где: P - атмосферное давление, кПа,
ΔP_p - разрежение (-) перед аспиратором, кПа,
T- температура газовой пробы перед аспиратором, ^{0}C.

9.5. Массовую концентрацию хрома шестивалентного (С, мг/м^3) в отобранной газовой пробе рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{m_{ср} \cdot V_в \cdot V_п}{V_а \cdot V_н \cdot U_0} = \frac{m_{ср} \cdot V_в \cdot 10}{V_а \cdot U_0} \qquad (11)$$

где: $V_в$ – объём вторичного раствора (25,0 или 100,0 см^3);
$V_п$ - объём первичного раствора (100,0 см^3);
$V_а$ – объём аликвоты, взятой на анализ (10,0 или 1,0 см^3);
$V_н$ – объём первичного раствора, взятый для нейтрализации (10,0 см^3).

10. Контроль точности результатов измерений

10.1. Контроль сходимости результатов измерений оптической плотности

Контроль осуществляется при проведении градуировки, при анализе, при периодическом контроле стабильности градуировочной характеристики. Контролируемым параметром является размах двух результатов измерений оптической плотности раствора (раствор дважды заливается в кювету), отнесённый к среднему арифметическому. Результат контроля признается положительным при выполнении условия:

$$\frac{D'-D''}{D} \times 100 \le \iota_Ф \qquad (12)$$

где: $\iota_Ф$ - норматив контроля, %.
$\iota_Ф$ = 5 %

10.2 Контроль погрешности построения градуировочной характеристики

Контроль осуществляется при каждой градуировке. Результат контроля признаётся положительным при выполнении условия:

*ПНД Ф 13.1.31-02 Внесены изменения согласно протокола заседания ОАО «НИИ Атмосфера» от 25.03.11г.

$$\sqrt{\frac{\sum\left[\overline{D}_i-(A+Bm_i)\right]^2\times 100^2}{(n-2)\times\left(\frac{\sum\overline{D}_i}{n}\right)^2}}\le K_r \qquad (13)$$

где: K_r - норматив контроля, %,

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

n - количество градуировочных растворов; n=6, 5.

K_r = 3 %.

10.3 Периодический контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал. а так же при смене реактивов, места положения фотоэлектроколориметра. Контроль проводят по двум контрольным растворам, идентичным градуировочным растворам №2 и №5 по табл. 4 и 5. Контроль проводят для каждой градуировочной характеристики. При контроле осуществляют две серии измерений (две мерные колбы с раствором №2 и №5, каждый раствор фотометрируется дважды).

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

$$\frac{\left|m^*-m_k\right|}{m_k}\times 100\le K_{\text{г}} \qquad (14)$$

где: K_P - норматив контроля, %,

$m_к$ - расчетное значение массы хрома шестивалентного в контрольном растворе, мкг (см. по табл.4 и 5);

m^* - среднее значение массы хрома шестивалентного для двух серий измерений, мкг (каждое значение массы находится по градуировочной характеристики, исходя из результата измерений оптической плотности каждого контрольного раствора),

K_p = 10 %.

10.4 Контроль сходимости результатов измерений массы хрома шестивалентного в анализируемом растворе.

Контроль осуществляется при каждом анализе.

Результат контроля признается положительным при выполнении условия:

$$\frac{m_1-m_2}{m_{ср}}\times 100\le R \qquad (15)$$

где: R - норматив контроля, %,

$m_{ср}$ - среднее арифметическое результатов параллельных измерений, мкг,

R = 15%.

10.5. Контроль погрешности измерений массы хрома шестивалентного, нанесенного на фильтр.

Данная контрольная операция позволяет выявить погрешности, возникающие на стадиях, следующих за отбором пробы. Контроль осуществляют на этапе освоения МВИ, по требованию организации, осуществляющей надзор за аттестованными МВИ.

*ПНД Ф 13.1.31-02 Внесены изменения согласно протокола заседания ОАО «НИИ Атмосфера» от 25.03.11г.

Добавка хрома на фильтр (в фильтрующий патрон) осуществляется из раствора, приготавливаемого на основе ГСО.

(*)**Из раствора ГСО отбирают 5,0 см^3** и помещают в мерную колбу, вместимостью **25** см^3 и доводят до метки дистиллированной водой, раствор перемешивают.

(*)**Из полученного раствора градуированной пипеткой отбирают 15,0 см^3** и помещают в мерную колбу вместимостью **25 см^3**, доводят до метки дистиллированной водой, раствор перемешивают.

Фильтр или патрон помещают в термостойкий стаканчик. Из полученного раствора отбирают пипеткой 1,0 см^3 и равномерно (каплями) наносят на фильтр или в патрон, находящийся в стаканчике. Готовят две параллельные пробы. Затем проводят анализ в соответствии с методикой п. 8.2.

(*)**Объем вторичного раствора 25,0 см^3, для анализа отбирают аликвоту 10,0 см^3.**

Массу шестивалентного хрома. нанесенного на фильтр (**$m_ф$**, мкг) рассчитывают по формуле:

$$(*)m_ф = \frac{C_{ГСО} \times V_{ГСО} \times V_a \times V_0}{25 \times 25} \qquad (16)$$

где: $C_{ГСО}$ - массовая концентрация хрома шестивалентного согласно паспорту на экземпляр ГСО, мг/дм^3 (мкг/см^3),

$V_{ГСО}$ - объем ГСО, отбираемый пипеткой, см^3,

V_a - объем аликвоты, пошедший на разбавление ГСО, см^3,

V_0 – объем раствора нанесенного на фильтр (патрон), см^3,

(*)**25 – вместимость мерных колб, см^3.**

Примечание:

При массовой концентрации ионов хрома в ГСО 1,0 мг/см^3 (1000 мкг/см^3), значение массы, нанесенной на фильтр соответствует 120 мкг.

Результат контроля считается положительным (для каждой ГХ) при выполнении условия:

$$\frac{m_ф - m^*_{ср}}{m_ф} \cdot 100 \le К_м \qquad (17)$$

где: $К_м$ - норматив контроля, %,

$m^*_{ср}$ - среднее арифметическое результатов двух параллельных анализов (m^*_1, m^*_2), мкг,

$m^*_{1,2}$ - масса хрома шестивалентного двух параллельных анализов, мкг, рассчитывают по формуле:

$$m^*_{1,2} = \frac{m_{ср} \cdot V_в \cdot 10}{V_a} \qquad (18)$$

обозначения см. формула 11,

$К_м$ = 18 %.

11. Оформление результатов измерений

Результат измерения записывается в виде:

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

*ПНД Ф 13.1.31-02 Внесены изменения согласно протокола заседания ОАО «НИИ Атмосфера» от 25.03.11г.

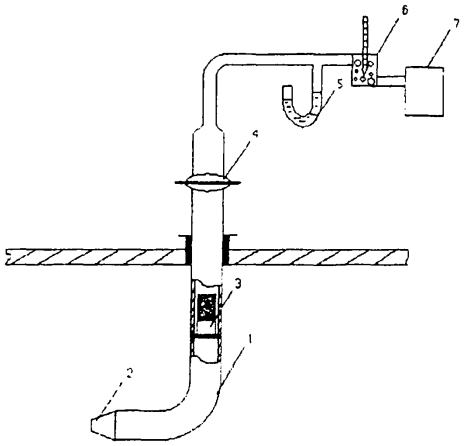

Рис. 1 Схема отбора проб

1 - пробоотборный зонд, 2 -калиброванный наконечник, 3 - патрон со слоем фильтрующего материала, 4 - фильтр АФА, 5 - U-образный манометр, 6 - термометр, 7- аспиратор.

НИИ АТМОСФЕРА

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

194021, г.Санкт-Петербург, ул.Карбышева, 7, тел./факс: (812) 297-86-62
E-mail: info@nii-atmosphere.ru, http://www.nii-atmosphere.ru
ОКПО: 23126426, ОГРН: 1097847184555, ИНН/КПП: 7802474128 / 780201001

Исх. № 2-114/19-0 от 08.02.2019 г.

Руководителю предприятия
(организации)

О продлении срока действия

Настоящим письмом срок действия «Методики выполнения измерений массовой концентрации **хрома шестивалентного** в промышленных выбросах фотометрическим методом ПНД Ф 13.1.31-02, ФР.1.31.2013.16461» (Свидетельство о метрологической аттестации № 2420/86-99 от 29.11.1999 г.) продлен до **29.11.2024** года.

Генеральный директор **О.А. Марцынковский**

АО «НИИ АТМОСФЕРА»
КОПИЯ ВЕРНА
Генеральный директор Марцынковский О.А.

Исп. Л.И.Короленко
Тел/факс: (812) 372-57-82

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

№ _____ об аттестации МВИ

№ 2420/86 - 99

Методика выполнения измерений массовой концентрации хрома шестивалентного в промышленных выбросах, разработанная НИИ «Атмосфера» (194021, Санкт-Петербург, ул.Карбышева, 7) и регламентированная в документе "Методика выполнения измерений массовой концентрации хрома шестивалентного в промышленных выбросах фотометрическим методом» (СПб, 1999 г.) 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 предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на оборотной стороне свидетельства.

Дата выдачи свидетельства 29 ноября 1999 г.

Руководитель лаборатории
Государственных эталонов в
области аналитических измерений Л.А.Конопелько
тел. (812)-315-11-45

Метрологические характеристики МВИ:

Диапазон измерений массовой концентрации хрома шестивалентного: **от 0,08 до 100 мг/м^3.**

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

Нормативы контроля точности результатов измерений:

Наименование операции	№ пункта в документе на МВИ	Контролируемая характеристика	Норматив контроля
контроль сходимости результатов измерений оптической плотности	10.1.	размах двух значений оптической плотности раствора (при градуировке, анализе, контроле) отнесённый к среднему арифметическому (для P = 0,95)	τ_ϕ = 5 %
контроль погрешности построения градуировочной характеристики	10.2.	характеристика, вычисляемая по.10.2.МВИ	$K_г$ = 3 %
контроль стабильности градуировочной характеристики	10.3.	модуль относительного отклонения результата измерений массы хрома шестивалентного в 25 см^3 контрольного раствора от расчётного значения	$K_р$ = 10 %
контроль сходимости результатов измерений массы хрома шестивалентного в анализируемом растворе	10.4.	размах двух значений массы, отнесённый к среднему арифметическому (для P = 0,95)	R=15 %
контроль погрешности измерений массы хрома шестивалентного, нанесённого на фильтр	10.5	модуль относительного отклонения результата измерений массы хрома шестивалентного на фильтре от заданного значения	$K_м$ = 18 %

Ведущий научный сотрудник Г.Р.Нежиховский

gost.e-ecolog.ru