ОАО НИИ «ТЕХУГЛЕРОД»

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
ОАО НИИ «Техуглерод»
В.А. Тимофеев
«____»_____2005 г.

Методика измерения массовой концентрации сажи в промышленных выбросах и в воздухе рабочей зоны

Номер Федерального реестра ФР.1.31.2001.00384

Заведующий лабораторией №2 Ю.В. Малыгин

Исполнители:

Заведующий сектором лаборатории №2 Е.В. Сатаев

Научный сотрудник лаборатории №2 В.П. Соколовская

Методика аттестована
метрологической службой АНО СЦ «ЯрТЕСТ», зарегистрированной
в Реестре аккредитованных Госстандартом РФ метрологических служб под № 01.00037-02.
Свидетельство № 06-2005 от 09.06.2005

Ярославль, 2005

gost.e-ecolog.ru

Копирование, тиражирование, передача прописи МВИ третьим лицам без ведома Экоаналитической лаборатории технологии химических производств и физико-химических методов анализа ОАО НИИ "ТЕХУГЛЕРОД" запрещается.

МВИ актуализирована в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-2002 в 2005 году.

Настоящий документ устанавливает гравиметрическую методику определения массовой концентрации сажи в пыли при аналитическом контроле промышленных выбросов в атмосферу и воздуха рабочей зоны. Диапазоны измерений зависят от скорости аспирации, значения диапазонов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Объект анализа	Максимальная скорость аспирации, $дм^3$/мин	Минимальная скорость аспирации, $дм^3$/мин	Диапазон измерения, $мг/м^3$
Промышленные выбросы в атмосферу	40	1	4,0 - 50000
	Св. 40	1	1,0 - 50000
Воздух рабочей зоны	40	1	2,0 - 50

1. Нормы погрешности.

Норма погрешности измерений массовых концентраций сажи в пробах промышленных выбросов в атмосферу по РД 52.04.59-85 «Охрана природы. Атмосфера. Требования к точности контроля промышленных выбросов. Методические указания», в воздухе рабочей зоны по ГОСТ 12.1.016-79 «Система стандартов безопасности труда. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ» составляет 25%.

2. Значения характеристик погрешности.

Методика количественного химического анализа обеспечивает с вероятностью P=0,95 получение результатов с погрешностью, не превышающей 25%. Значения характеристики погрешности и её составляющих приведены в таблице 2.

Таблица 2

Значения характеристики погрешности и её составляющих

Диапазон измерений значений показателя, $мг/м^3$	Характеристики погрешности (P=0,95)*			
	границы расширенной неопределенности, $\pm U$, %	промежуточная прецизионность, $S_{отв}$, %	границы систематической погрешности, $\pm\delta$, %	границы систематической погрешности пробоотбора, $\pm\delta_o$, %
Промышленные выбросы в атмосферу				
от 1,0 – 50000 от 4,0 - 50000	25	10	10	8
Воздух рабочей зоны				
от 2,0 - 50	20	10	10	5

3. Метод измерений.

Метод основан на разложении навески пыли путем сжигания в атмосфере воздуха и определении массовой доли выгоревшей сажи взвешиванием остатка.

4. Средства измерений, оборудование, материалы, реактивы.

Электроаспиратор или другой переносной побудитель расхода производительностью до 150-200 л/мин в комплекте с 2-мя ротаметрами на расход воздуха до 75-150 л/мин и погрешностью ±5% от измеряемой величины или аспиратор, ГОСТ 10238, модель 822.

Секундомер, ГОСТ 5072.

Барометр-анероид, ГОСТ 23696.

Термометры лабораторные, ГОСТ 215.

Прибор для измерения относительной влажности воздуха.

Весы лабораторные общего назначения с пределами взвешивания 200 ÷ 0,00015 г, ГОСТ 24104.

Муфельная печь с термопарой, обеспечивающая температуру 900-950 °С.

Щипцы тигельные.

Фильтродержатели для фильтров АФА-ВП, патрон для бумажного фильтра, ГОСТ Р 50820, патрон для тканевого фильтра, ГОСТ Р 50820,

Фильтры АФА-ВП-20, АФА-ВП-10 по ТУ 95-743-80, фильтры бумажные по ГОСТ Р 50820 и фильтры тканевые по ПНД Ф 12.1.2-99.
Пинцет аналитический.
Тигли фарфоровые по ГОСТ 9147.
Эксикатор по ГОСТ 25336, заполненный твёрдым осушителем
Аттестованная смесь (АС) состава сажи по приложению 1.

5. Требования безопасности.

5.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники электробезопасности по ГОСТ12.1.019.

5.2. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

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

6. Требования к квалификации операторов.

Выполнение измерений может производить лаборант, имеющий опыт работы в химической лаборатории и изучивший инструкции по работе с соответствующими приборами.

7. Условия проведения измерений.

Условия окружающей среды, при которых обеспечивается требуемая точность измерений, следующие:

температура окружающего воздуха, °С	20 ± 5
относительная влажность, %	не более 80 при 25 °С
атмосферное давление, кПа (мм рт.ст.)	97,3 – 104,6 (730 – 780)

8. Отбор и хранение проб.

Отбор проб производится в соответствии с требованиями НД:

- в промышленных выбросах – ГОСТ Р 50820, ПНД Ф 12.1.2-99.
- в воздухе рабочей зоны – МУ 4436-87

Объём аспирируемого воздуха зависит от предполагаемого содержания сажи и определяется, по существу, необходимостью накопления на фильтре такого количества сажи, которого достаточно для надёжного взвешивания (не менее 5 мг) и не превышает пылеёмкости применяемого фильтра.

Выбор типа фильтров, применяемых для отбора проб, зависит от температуры газов в газоходе и степени запылённости.

Рекомендуемое суммарное время отбора для определения среднесменной концентрации сажи на уровне ½ ПДК в воздухе рабочей зоны – 60 минут при расходе воздуха 40 дм^3/мин.

9. Подготовка к выполнению измерений.

9.1. Перед отбором пробы фильтр взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,00005 г. Перед этим фильтр не менее 1 часа выдерживают в эксикаторе. Чтобы не испортить рабочую поверхность фильтра, при всех операциях его следует брать пинцетом за край. Взвешенные чистые фильтры помещают в пакеты или бюксы. Каждый фильтр маркируют, массу фильтра в граммах (m_0) с точностью до пятого десятичного знака фиксируют в рабочем журнале.

9.2. Тигли, используемые для сжигания фильтров с сажей, доводят до постоянной массы. Для этого их взвешивают на аналитических весах, затем прокаливают в муфельной печи при температуре 900-950 °С в течение 30 минут, охлаждают 5 минут на воздухе, выдерживают в эксикаторе 50-60 минут и снова взвешивают. Если при взвешивании масса тигля изменяется более, чем на 0,3 мг, то операцию прокаливания повторяют. Результаты взвешивания массы пустого тигля (M_0) записывают в рабочий журнал.

9.3. При использовании бумажных фильтров определяют зольность фильтров для каждой вновь изготовленной партии. Для этого фильтр складывают, помещают в тигель, доведенный до постоянной массы, и взвешивают на аналитических весах. Тигель с фильтром помещают в муфельную печь и выдерживают при температуре 900-950 °С не менее 1 часа до полного озоления фильтра, после чего тигель с золой охлаждают 5 минут на воздухе и затем 50-60 минут в эксикаторе. Тигель с золой взвешивают.

Зольность бумажного фильтра (B) определяют по формуле:

$$B = (M_1 - M_0),$$

где M_0 – масса пустого тигля, г;

M_1 – масса тигля с золой после сжигания фильтра, г.

10. Выполнение измерений.

10.1. После отбора проб фильтр с пылью доводят до постоянной массы. Для этого его помещают в эксикатор на 2 часа и взвешивают, затем снова помещают в эксикатор на 30 минут и снова взвешивают. Если при взвешивании масса фильтра с пылью изменяется более, чем на 0,3 мг, то операцию просушивания повторяют. Определение привеса фильтров производят на одних и тех же аналитических весах при первоначальных условиях взвешивания. Массу фильтра в граммах с навеской пыли (m_1) с точностью до пятого знака записывают в рабочий журнал.

10.2. Фильтр с пылью помещают в тигель. Тигель с фильтром помещают в холодную муфельную печь, нагревают её до 900-950 °С и выдерживают при этой температуре не менее 1 часа до полного озоления фильтра и пыли, после чего тигель с золой охлаждают 5 минут на воздухе и затем 50-60 минут в эксикаторе и взвешивают. Затем тигель с золой вновь помещают в муфельную печь на 30 минут, охлаждают и взвешивают. Если при взвешивании масса тигля изменяется более, чем на 0,3 мг, то операцию прокаливания повторяют. Результаты взвешивания массы тигля с золой (M_1) записывают в рабочий журнал.

11. Обработка результатов измерений.

11.1. Концентрацию сажи в воздухе X (мг/м^3) при использовании для отбора пробы аэрозольных фильтров вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(m_1 - m_0) - (M_1 - M_0)}{V_0} \cdot 1000;$$

При использовании для отбора пробы бумажных фильтров учитывают зольность фильтра (B), в этом случае концентрацию сажи вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(m_1 - m_0) - (M_1 - M_0) - B}{V_0} \cdot 1000;$$

где m_1 - масса фильтра с пылью, г;

m_0 - масса пустого фильтра, г;

M_1 - масса тигля с золой после сжигания, г;

M_0 - масса пустого тигля, г;

V_0 - объём пробы воздуха приведенный к нормальным или стандартным условиям в соответствии с НД, м^3.

11.2. Приведённый объём пробы воздуха (V_0) рассчитывается по формуле:

$$V_0 = V \cdot K,$$

где V – объём отобранной пробы воздуха, м^3.

K – коэффициент приведения к стандартным (нормальным) условиям

- стандартным (температура +20 °С, атмосферное давление 760 мм рт.ст., относительная влажность 50%) условиям для воздуха рабочей зоны
- нормальным (температура 0 °С, атмосферное давление 760 мм рт.ст., относительная влажность 50%) условиям для атмосферного воздуха и промышленных выбросов в атмосферу

Коэффициент «K» рассчитывается по формулам:

- для воздуха рабочей зоны

$$K = \frac{293 \cdot (P - P_н \cdot \varphi)}{(293 + \Delta T) \cdot (760 - P_o)}$$

- для промышленных выбросов в атмосферу

$$K = \frac{273 \cdot (P + \Delta P)}{(273 + T) \cdot 760}$$

где:

P – атмосферное давление во время отбора пробы, мм рт.ст.;

$P_н$ – давление насыщенного пара при температуре воздуха в точке отбора пробы, мм рт.ст., принимается по таблице в Приложении 2;

P_o – давление водных паров при температуре 20 °С и влажности 50% (величина постоянная и равная 8,7 мм рт.ст.)

φ – относительная влажность воздуха в точке отбора, доли единицы;

ΔT – разность температур между температурой воздуха в точке отбора пробы и стандартной температурой, $\Delta T = (T-20)$ °С;

T – температура воздуха перед аспиратором, °С;

ΔP – избыточное давление (+), разрежение (-) перед ротаметром аспиратора, мм рт.ст.

11.3. Результаты анализа округляют следующим образом:

- до десятых в диапазоне массовых концентраций от 1,0 до 50,0 мг/м^3;
- до единиц в диапазоне массовых концентраций от 50 до 500 мг/м^3;
- до десятков в диапазоне массовых концентраций от 500 до 10000 мг/м^3;
- до сотен в диапазоне массовых концентраций свыше 10000 мг/м^3.

12. Оформление результатов измерений.

Записи в рабочем журнале содержат:

- результаты взвешивания фильтров и тиглей в процессе доведения их масс до постоянного значения;
- результат КХА, рассчитанный в соответствии с п. 11;
- значение расширенной неопределенности при Р=0,95 для каждого результата КХА, приведенное в таблице 2.

13. Контроль точности.

13.1. Контроль правильности

Образцами для контроля правильности являются АС состава сажи и оксида алюминия, приготовленный по Приложению 1 к настоящей методике.

Фильтр с аттестованной смесью помещают в тигель и дальше по п.10.2 выполняют измерения массы сажи в образце для контроля ($M_{изм}$, мг):

$$M_{изм} = (m_1 - m_0) - (M_1 - M_0), \text{ где}$$

m_1 - масса фильтра с пылью, г;

m_0 - масса пустого фильтра, г;

M_1 - масса тигля с золой после сжигания, г;

M_0 - масса пустого тигля, г;

Результат контроля правильности признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$LCL \leq M_{изм} \leq UCL, \text{ где}$$

$M_{изм}$ – значения результата измерений массы сажи, мг;

LCL (UCL) – нижний (верхний) предел контроля правильности по таблице 3.

Таблица 3

Значения нормативов внутрилабораторного контроля точности

Диапазон измерений, мг	Пределы контроля правильности	
	нижний LCL, мг	верхний UCL, мг
от 5 – 100 вкл.	$M_{ОК} - (0{,}94 + 0{,}02\ M_{ОК})$	$M_{ОК} + (0{,}94 + 0{,}02\ M_{ОК})$

Пределы контроля правильности представлены в виде уравнения зависимости от значения массы сажи в образце для контроля, $M_{ОК}$, мг.

Приложение 1

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦА ДЛЯ КОНТРОЛЯ СОСТАВА САЖИ И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ФИЛЬТРЕ (АС САЖИ)

1. Назначение и область применения методики

Методика регламентирует приготовление образца для контроля состава сажи, аттестованного на значение массы сажи, представляет собой смесь навески сажи с навеской оксида алюминия на бумажном или аэрозольном фильтре.

Образец для контроля предназначен для контроля правильности результатов количественного химического анализа массовой концентрации сажи гравиметрическим методом в пробах пыли воздуха рабочей зоны и промышленных выбросов.

2. Метрологические характеристики

2.1. Принятое опорное значение массы сажи на фильтре.

Принятое опорное значение массы сажи на фильтре ($M_{ОК}$, мг) устанавливают при приготовлении образца для контроля, $M_{ОК}$ составляет 80 – 90% масс. в навеске смеси от 5 – 100 мг.

2.2. Расширенная неопределенность принятого опорного значения массы сажи на фильтре.

Расширенная неопределенность принятого опорного значения массы сажи на фильтре не превышает ± 2,5% при P = 0,95.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений и вспомогательные устройства

Весы аналитические лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г, границы допускаемой погрешности измерений ± 0,0002 г.

Воронка В-25-38 ХС по ГОСТ 25336.

Фарфоровая чашка по ГОСТ 9147.

Шпатель.

Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ14/8 ХС ГОСТ 25336

3.2. Реактивы и материалы.

Алюминия оксид, Al2O3, ТУ 6-09-426-75.

Бензин любой марки.

Фильтры АФА-ВП-20, АФА-ВП-10 по ТУ 95-743-80, фильтры бумажные по ГОСТ Р 50820.

Пинцет аналитический.

4. Требования безопасности

4.1. По степени воздействия на организм человека вредные вещества, необходимые для приготовления аттестованной смеси, относятся к третьему классу опасности по ГОСТ 12.1.007-76.

4.2. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно-допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88.7.

5. Условия проведения работ

Условия окружающей среды, при которых проводят приготовление образцов для контроля, следующие:

температура окружающего воздуха, °С	20 ± 5
относительная влажность, %	не более 80 при 25 °С
атмосферное давление, кПа (мм рт.ст.)	97,3 – 104,6 (730 – 780)

6. Требования к квалификации исполнителя

Образец для контроля должен готовить аналитик, имеющий навыки работы в химической лаборатории.

7. Процедура приготовления

Сажу для приготовления образца для контроля получают сжиганием бензина в маленькой фарфоровой чашке. Для сбора сажи используют стеклянную воронку, укрепленную над чашкой

раструбом вниз. Сажу, осевшую на воронке, соскабливают шпателем и хранят в бюксе с притёртой пробкой в эксикаторе с твердым наполнителем.

На фильтр АФА-ВП или бумажный фильтр, доведенный до постоянной массы, берется навеска сажи ($M_{ОК}$, мг) и навеска оксида алюминия, составляющая 10 - 20% от массы навески сажи, что имитирует навеску пыли на фильтре. Значения массы фильтра и массы сажи, помещенной на фильтр, фиксируются с точностью до 0,00015 г.

Фильтр АФА-ВП складывают вчетверо запыленной стороной внутрь и зажимают его между створками защитных колец и вкладывают в пакетик из кальки. Бумажный фильтр с пылью закрывают так, чтобы пыль из него не могла высыпаться, и помещают его в эксикатор.

8. Расчет метрологических характеристик

8.1. Расчет принятого опорного значения

Принятое опорное значение массы сажи на фильтре ($M_{ОК}$, мг) рассчитывают по формуле:

$$M_{ОК} = (m_1 - m_0) \cdot 1000, \quad (1)$$

где m_1 - масса фильтра с навеской сажи, г;

m_0 - масса чистого фильтра, г.

8.2. Расчет расширенной неопределенности принятого опорного значения массы сажи в образце для контроля по процедуре приготовления

Расширенная неопределенность принятого опорного значения массы сажи на фильтре в стандартном образце включает в себя следующие составляющие:

- неопределенность, обусловленную процедурой взвешивания фильтра с учетом повторных взвешиваний при доведении его до постоянной массы, при использовании шкалы и встроенных гирь, $u(m_o)$;
- неопределенность, обусловленная процедурой взвешивания массы фильтра с навеской сажи при использовании шкалы и встроенных гирь, $u(m_1)$;

Расширенную неопределенность установления принятого опорного значения массы сажи в образце для контроля ($\pm U_{ОК}/m_{ОК}$, %) рассчитывают по формуле:

$$\pm U_{ОК} \Big/ m_{ОК} = 100 \cdot 1{,}96 \cdot \sqrt{n \cdot \left(\frac{u(m_o)}{m_o}\right)^2 + \left(\frac{u(m_1)}{m_1}\right)^2},$$

где m_o – масса чистого фильтра, мг;

m_1 – масса фильтра с навеской сажи, мг;

n – количество взвешиваний при доведении фильтра до постоянной массы.

Расширенная неопределенность принятого опорного значения массы сажи в образце для контроля не превышает 2,5%.

9. Требования к маркировке

Номер фильтра АФА-ВП записывают на выступающей части защитных колец. В случае применения бумажных фильтров номер записывают на верхней части фильтров.

10. Условия хранения

Аттестованную смесь хранят в эксикаторе в течение неограниченного времени.

Приложение 2

Давление насыщенного пара при температуре воздуха в точке отбора пробы

Температура, ^{0}C	Давление насыщенного пара, мм рт.ст	Температура, ^{0}C	Давление насыщенного пара, мм рт.ст	Температура, ^{0}C	Давление насыщенного пара, мм рт.ст	Температура, ^{0}C	Давление насыщенного пара, мм рт.ст
-20	0,927	+3	5,637	+14	11,908	+25	23,550
-15	1,400	+4	6,097	+15	12,699	+26	24,968
-10	2,093	+5	6,534	+16	13,836	+27	26,503
-5	3,113	+6	6,988	+17	14,421	+28	28,101
-4	3,368	+7	7,492	+18	15,397	+29	29,782
-3	3,644	+8	8,017	+19	16,346	+30	31,548
-2	3,941	+9	8,574	+20	17,391	+31	33,406
-1	4,263	+10	9,165	+21	18,495	+32	35,359
0	4,600	+11	9,762	+22	19,659	+33	37,411
+1	4,940	+12	10,457	+23	20,888	+34	39,565
+2	5,300	+13	11,162	+24	22,184	+35	41,827

НЕКОММЕРЧЕСКАЯ АССОЦИАЦИЯ – СЕРТИФИКАЦИОННЫЙ ЦЕНТР – "ЯРТЕСТ"
(Реестр аккредитованных метрологических служб № 01.00077/97)
150040, г. Ярославль, пр.Октября, 88, тел.275608, 275611, 275556.

СВИДЕТЕЛЬСТВО

о метрологической аттестации методики выполнения измерений.

№ 06-2005 от 09.06.2005

ЯРТЕСТ 01 - 01

Методика выполнения измерений *массовой концентрации сажи в промышленных выбросах и в воздухе рабочей зоны.*

разработанная Аккредитованной экоаналитической лабораторией ТХПиФМА ОАО НИИ "ТЕХУГЛЕРОД"

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563

Аттестация осуществлена по результатам: *Метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ, экспериментального исследования МВИ.*

В результате аттестации МВИ установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

Значения характеристик погрешности КХА при выполнении измерений по методике

Диапазон измерений значений показателя, мг/м^3	Характеристики погрешности (p=0,95)			
	границы расширенной неопределенности, $\pm U$, %	промежуточная прецизионность $S_{отн}$, %	границы систематической погрешности $\pm\delta$, %	границы систематической погрешности пробоотбора $\pm\delta_o$, %
Промышленные выбросы в атмосферу				
от 1,0 – 50000 от 4,0 - 50000	25	10	10	8
Воздух рабочей зоны				
от 2,0 - 50	20	10	10	5

Данные по оценке точности были получены из эксперимента, организованного и проанализированного в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725- (3,4)-2002 и проведенного с участием четырех уровней. Экспериментальные данные, представленные 130 измерениями, содержат 12 выбросов. Выбросы не были включены в расчет стандартных отклонений прецизионности.

Значения нормативов внутрилабораторного оперативного контроля характеристик погрешности

Диапазон измерений, мг	Пределы контроля правильности	
	нижний *LCL*, мг	верхний *UCL*, мг
от 5 - 100вкл.	$M_{ОК} - (0{,}94 + 0{,}02\ M_{ОК})$	$M_{ОК} + (0{,}94 + 0{,}02\ M_{ОК})$

Контроль правильности проводят с использованием образца для контроля с принятым опорным значением массы сажи на аэрозольном фильтре $M_{ОК}$, мг.

Все перечисленные выше требования могут быть выполнены при нормальном и правильном использовании метода.

Директор АНО СЦ «ЯрТЕСТ» Е.А.Сапунов

Главный метролог Н.Б.Куницына

gost.e-ecolog.ru