ООО "НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ И ПРОЕКТНАЯ ФИРМА

«Э К О С И С Т Е М А»

УТВЕРЖДАЮ:

Директор: _____ **П.А.Богоявленский**

М Е Т О Д И К А

выполнения измерений массовой концентрации алюминия в промышленных выбросах в атмосферу фотометрическим методом с алюминоном

М - 12

Исполнитель: _____ Гл. специалист
ООО НППФ «Экосистема»
Н.А.Анисенкова

Санкт-Петербург
1999 г.

gost.e-ecolog.ru

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Методика предназначена для измерения массовой концентрации алюминия (в том числе алюминия в соеденениях) в промышленных выбросах в атмосферу фотометрическим методом в диапазоне: от 0,0025 до 20 мг/м^3 на металлургических, сварочных, машиностроительных, химических, судостроительных, гальванических производствах. Мешающее влияние железа устраняется прибавлением аскорбиновой кислоты.

2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Границы относительной погрешности измерений массовой концентрации алюминия ± 25% (при доверительной вероятности 0,95).

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, РЕАКТИВЫ, МАТЕРИАЛЫ

3.1. Средства измерения:

Фотоколориметр или спектрофотометр, обеспечивающие измерение оптической плотности при длине волны 540 нм.	ГОСТ 12083-78 ТУ-3-3-31314-77, ТУ-3-3-1741-84
Секундомер, класс 3, цена деления 0,2 с	ГОСТ 5072-79 Е
Весы аналитические ВЛР-200	ГОСТ 24104-80 Е
Меры массы	ГОСТ 7328-82 Е
Барометр - анероид М-67	ГОСТ 23696-79 Е
Термометр лабораторный, шкальный ТЛ-2, цена деления 1^{0}С	ГОСТ 215-73 Е
Электроаспиратор (модель 822)	ГОСТ 13478-75
Колбы мерные (2-50-2, 2-100-2)	ГОСТ 1770-74 Е
Пипетки (1,0; 5,0, 10,0 см^3)	ГОСТ 20292-74 Е
РН-метр	ТУ 25-7410 003 или ТУ 25-7416 0171

3.2. Вспомогательные устройства:

Трубка пробоотборная	ГОСТ Р 50820-95
Фильтры АФА-ВП	ТУ 95-743-80
Фильтродержатели	ТУ 95-7205-77
Кварцевые тигли Н-100	ГОСТ 19908-80
или тигли платиновые	ГОСТ 6563-75
Плитки электрические	ГОСТ 14919
Электропечь сопротивления камерная лабораторная	ТУ 16-681.139-86

3.3. Реактивы:

ГСО (водный раствор алюминия)	8059-94; 8061-94
Алюминон ч. д. а.	ТУ 6-09-5205-85
Аммоний сернокислый ч. д. а.	ГОСТ 3769-78
Натрий уксуснокислый, 3-х водный, кристаллический ч. д. а	ГОСТ 199-78
Натрия гидроокись ч д. а	ГОСТ 4328-77
Кислота аскорбиновая	ТУ 64-5-96
Кислота уксусная х ч	ГОСТ 61-75
Калий сернокислый пиро ($K_2S_2O_7$) ч д а.	ГОСТ 7172-76
Спирт этиловый х. ч.	ГОСТ 5963-67

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
Алюминий оксид ч	ТУ 6-09-3428-78

4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Метод основан на способности иона алюминия образовывать с алюминоном (ауринтрикарбоновой кислоты триаммонийная соль, $NH_4OOCC_6H_3OH)_2C$ = $C_6H_3(O)COONH_4$) лак оранжево-красного цвета, представляющий собой комплексное соединение Реакция осуществляется в слабокислом растворе при РН 4,5 ± 0,2 в присутствии сульфата аммония в качестве стабилизатора.

5. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

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 по ГОСТ 12.1.019.

5 3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0 004.

5.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1 004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5.5 Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.00588.

5.6. Работы при анализе проб газа должны выполняться с соблюдением требований техники безопасности, регламентируемых «Основными правилами безопасной работы в химической лаборатории»

5.7 Работы, связанные с отбором проб на высоте, допускается проводить только при наличии прочных и устойчивых площадок, огражденных перилами. Обязательным является ознакомление со следующими инструкциями:

- «Общие правила по технике безопасности при работе в химической лаборатории»;
- «Правила пожарной безопасности на предприятиях газовой или химической промышленности»,
- «Правила пользования спецодеждой и предохранительными приспособлениями»;
- «Оказание помощи при несчастных случаях».

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К работе допускаются лица, не моложе 18 лет, прошедшие инструктаж по технике безопасности , имеющие квалификацию инженера-химика или техника-химика, имеющие опыт работы и владеющие техникой анализа, прошедшие инструктаж по правилам работы с токсичными газами.

7. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1 При отборе проб (ГОСТ 12.2.6.01-86).

	у ротаметра	*в газоходе*
Температура	от 0^0С до 60^0С	от 2^0С до 60^0С
Давление		от 82,5 кПа до 106,7 кПа
Относительная влажность	от 20 до 80%	от 20 до 80%

7.2. При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия (*по ГОСТ 15150-89*):

Температура	$20^0C \pm 5^0C$
Давление	101,3 кПа ± 3 кПа
Относительная влажность	(80 ± 5) %

8. ПОДГОТОВКА И ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Приготовление растворов.

8.1.1. Исходный градуировочный раствор концентрации алюминия 0,100 мг/см^3.

Исходный градуировочный раствор готовят из ГСО (концентрация 1 мг/см^3). Для этого 10см^3 раствора ГСО вносят в колбу объёмом 100 см^3 и доводят до метки подкисленной водой (раствор устойчив 3 месяца)

8.1.2. Приготовление рабочего градуировочного раствора с концентрацией алюминия 5,0 мкг/см^3.

В колбу объемом 100 см^3 приливают 5,0 см^3 исходного градуировочного раствора и доводят до метки подкисленной дистиллированной водой (устойчив неделю).

8.1.3. Приготовление концентрированного ацетатного буферного раствора (pH 4,9 ± 0,1)

400 г трехводного уксуснокислого натрия помещают в мерную колбу объемом 1000 см^3 и растворяют его при небольшом нагревании на водяной бане в 400 - 500 см^3 дистиллированной воды. Раствор охлаждают, приливают 155 см^3 ледяной уксусной кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой pH раствора контролируют на pH-метре и при необходимости доводят pH до 4,9, прибавляя небольшими порциями раствор NaOH или уксусной кислоты. (Устойчив в холодильнике 6 месяцев).

8.1.4. Приготовление разбавленного ацетатного буферного раствора (pH 4,9 ± 0,1)

Концентрированный буферный раствор разбавляют в 10 раз и pH контролируют на pH-метре (устойчив 1 месяц)

8.1.5. Приготовление раствора гидроксида натрия

40 г гидроксида натрия растворяют в воде, доводя объём до 100 см^3 (хранить в полиэтиленовой посуде)

8.1.6. Приготовление раствора алюминона

0,5 г алюминона растворяют в 125 см^3 нагретой до кипения дистиллированной воде, раствор охлаждают до комнатной температуры и прибавляют 125 см^3 разбавленного ацетатного буферного раствора. Раствор готов к использованию сразу. Хранить в темной склянке. Устойчив 3 месяца.

8.1.7. Приготовление раствора сульфата аммония

50,0 г сульфата аммония ратворяют в 100 см^3 дистиллированной воды.

8.1.8. Подкисленная вода

В 1 000 см^3 дистиллированной воды прилить 3 см^3 концентрированной соляной кислоты

8.1.9. 5% раствор аскорбиновой кислоты

5 г. аскорбиновой кислоты растворяют в 95 см^3 дистиллированной воды

8.2. Построение градуировочной характеристики (ГХ).

Для построения градуировочной характеристики, выражающей зависимость оптической плотности от массы алюминия в 6 см^3 раствора, используют 5 градуировочных растворов, согласно табл. 1. Каждый раствор приготавливают и анализируют 5 раз.

Градуировочные растворы для ГХ готовят из рабочего градуировочного раствора концентрацией 5 мкг/см^3.

Градуировочные растворы для ГХ

Таблица. 1

№ раствора	1	2	3	4	5
Масса алюминия в 6 см^3 град. р-ра, мкг (m)	1	2	5	10	15
Объём рабочего градуировочного р-ра, см^3	0,2	0,4	1,0	2,0	3,0
В каждую пробирку добавить подкисленную дистиллированную воду до общего объёма 6 см^3					

Одновременно готовятся нулевые пробы (не менее 2-х). Затем в каждую пробирку добавить последовательно:
0,2 см^3 сульфата аммония;
0,1 см^3 аскорбиновой кислоты;
2,0 см^3 буферного раствора;
0,2 см^3 алюминона.

После прибавления каждого реактива растворы в пробирках перемешивать.

Через 30 минут после прибавления последнего реактива замерить оптическую плотность при длине волны 540 нм и кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм.

На основании полученных данных находят коэффициенты градуировочной характеристики:

$$\mathbf{D = a + bm} \qquad (1)$$

где:
D - оптическая плотность раствора, единица оптической плотности;
«a» и «b» - коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов по формулам:
m - масса алюминия в 6 см^3 раствора, мкг;

$$a = \frac{\Sigma\left[m_i^2\right]\cdot\Sigma\left[\overline{D_i}\right] - \Sigma\left[m_i\right]\cdot\Sigma\left[m_i\cdot\overline{D_i}\right]}{n\cdot\Sigma\left[m_i^2\right] - \left[\Sigma m_i\right]^2} \qquad (2)$$

$$b = \frac{n\cdot\Sigma\left[m_i\cdot\overline{D_i}\right] - \Sigma\left[m_i\right]\cdot\Sigma\left[\overline{D_i}\right]}{n\cdot\Sigma\left[m_i^2\right] - \left[\Sigma m_i\right]^2} \qquad (3)$$

где.

$\overline{D_i}$ - оптическая плотность i-го градуировочного раствора (среднее арифметическое 5-ти определений) относительно нулевой пробы, единица оптической плотности;

n - количество градуировочных растворов;

m_i - масса алюминия в 6,0 см^3 i-го градуировочного раствора, мкг.

8.3. Отбор проб

На вертикальном прямолинейном участке газохода делают 2 взаимноперпендикулярных отверстия (∅ ≈ 2 см.) и к ним приваривают штуцеры, длиной 1-3 см., закрывающиеся пробкой (рис 3). Для отбора параллельных проб собирают 2 установки (Прил. 1). Пробоотборные трубки (ГОСТ Р 50820-95) из нержавеющей стали со сменными наконечниками вставляют в отверстие штуцера. К концу пробоотборной трубки при помощи резинового шланга присоединен фильтродержатель с заложенным в него фильтром АФА-ВП.

Так как при отборе проб из горячих источников возможно налипание взвешенных веществ на внутреннюю поверхность пробоотборной трубки, то после отбора проб пробоотборную трубку высушивают при температуре 105 градусов и прочищают тонкой (∅ 1мм, неалюминиевой) проволокой с узелком на конце. Взвешенные вещества собирают и анализируют на содержание алюминия. Полученный результат суммируют с результатом, полученным при анализе фильтров. (п.8.4) Пробу отбирают течение 20 минут с оптимальной скоростью 20 дм^3/мин.,. соблюдая условия изокинетичности. Одновременно отбирают 2 параллельные пробы.

Примечание.

Для обеспечения заданной скорости отбора подбирают диаметр носика пробоотборной трубки

$$d = \sqrt{\frac{Q_г}{0{,}047 \cdot W_г}} \qquad (4)$$

где

d - диаметр носика пробоотборной трубки, мм.;

Wг - скорость газа в газоходе в месте отбора проб, м/с;

$Q_г$ - объемный расход газовоздушной смеси, дм^3/мин.

После прохождения газом пробоотборной трубки, фильтродержателя и шлангов расход изменится за счет изменения температуры и давления и при прохождении газа через ротаметр аспиратора и во время замера будет равен:

$$Qp = \frac{Qг\left(273 + t_p\right)}{\left(273 + t_г\right)} \qquad (5)$$

где.

Qp - расход газа, приведенный к условиям ротаметра, дм^3/мин;

t_p - температура у ротаметра, ^{0}C;

$t_г$ - температура газа в газоходе, ^{0}C;

После отбора проб фильтры складывают пополам, так, чтобы поверхность фильтра с алюминием находилась внутри и помещают в бумажную «рубашку». Пробы устойчивы при хранении.

8.4. Выполнение измерений

В аналитической лаборатории фильтры с пробой помещают в тигли (платиновые или кварцевые). Смачивают несколькими каплями этилового спирта и озоляют на плитке до обугливания. Одновременно готовят нулевые пробы (не менее двух).

Затем тигли с пробами переносят в муфель и, постепенно повышая температуру (t = 550-600^{0}С), озоляют до светлого осадка. После этого тигли охлаждают и добавляют ≈ 0,5 г пиросульфата калия. Осадок смешивают с $K_2S_2O_7$ и снова ставят в муфель (t = 550-600^{0}С) для сплавления ≈ на 1 час (до исчезновения выделяющихся белых паров SO_3).

После охлаждения содержимое тиглей заливают 6 см^3 дистиллированной воды.

Растворяют сплав при нагревании на закрытой электроплитке с равномерным нагревом. Тигли должны быть закрыты крышками, чтобы не допустить упаривания. Затем берут аликвоту от 0,5 до 6 см^3, если нужно, доводят дистиллированной водой до объёма 6 см^3. При большом содержании алюминия аликвоту растворяют в колбах 50, 100, 250 см^3, а оттуда уже берут 6 см^3 и далее по методике:

последовательно прибавляют 0,2 см^3 сернокислого аммония, 0,1 см^3 аскорбиновой кислоты, 2 см^3 буферного раствора (pH-4,9), 0,2 см^3 алюминона.

После добавления каждого реактива пробы перемешивают. Через 30 минут замеряют оптическую плотность при длине волны 540 нм. и кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм.

9. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

Массовую концентрацию алюминия С (мг/м^3) определяют по формуле:

$$C = \frac{m}{U_o} \cdot K \qquad (6)$$

$$m = \frac{D - a}{b} \qquad (7)$$

$$K = \frac{V_p}{V_a} \qquad (8)$$

где:

m - масса алюминия в пробе, мкг;

D - оптическая плотность раствора относительно нулевой пробы, ед. оптической плотности;

«a» и «b» - коэффициенты, найденные по формулам наименьших квадратов (2, 3) при постройке градуировочной характеристики;

K -коэффициент, учитывающий разбавление пробы,

V_p - объем раствора после разбавления, см^3;

V_a - объем аликвоты раствора, см^3;

U_o - объем отобранной газовоздушной смеси, приведенной к нормальным условиям (0^0 С, 101,3 кПа), дм^3.

$$U_0 = U\frac{273(P - \Delta P_p)}{101{,}3(273 \pm t_p)} \qquad (9)$$

где

U - объем газовоздушной смеси, отобранной на анализ, дм^3 - найденный по формуле:

$$U = T \cdot W \qquad (10)$$

где.

T - время пропускания газа через ротаметр, мин.,

W - расход газа, дм^3/мин,

ΔP_p - избыточное давление (разрежение) газа у ротаметра, кПа,

t_p - температура газовоздушной смеси перед ротаметром, ^{0}С,

P -атмосферное давление при отборе проб воздуха, кПа

За результат измерения массовой концентрации алюминия принимается среднее арифметическое результатов 2-х определений:

$$C = \frac{C_1 + C_2}{2} \qquad (11)$$

где:

C_1 и C_2 - результаты анализа, полученные в параллельных пробах, мг/м^3.

10. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

10.1. Контроль размаха значений оптической плотности градуировочного раствора проводится при построении градуировочной характеристики:

$$\frac{D_i\,\max - D_i\,\min}{D_i\,\text{ср}} \cdot 100 \le K_{\text{раз}} \qquad (12)$$

где:

$K_{раз}$ - норматив контроля, %;

D_i max и D_i min - максимальное и минимальное значение оптической плотности в i - м градуировочном растворе

$K_{раз}$ = 25%.

10.2. Контроль погрешности построения градуировочной характеристики проводится при построении градуировочной зависимости.

Результат контроля признается положительным при выполнении условия:

$$\frac{|\overline{D_i} - Dpac|}{Dpac} \cdot 100 \le Kгр. \qquad (13)$$

где:

$K\,гр$ - норматив контроля, %;.

Dpac. - оптическая плотность i- го градуировочного раствора, вычисленная по формуле (1) для соответствующего значения m_i;

$\overline{D_i}$ - среднее арифметическое значение оптической плотности в одной серии градуировочного раствора,

$Кгр.$= 13%

10.3. Периодический контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводится не реже 1 раза в квартал, а также при смене реактивов. Контроль проводится по градуировочным растворам начала, середины и конца диапазона ГХ Так же контроль проводят перед каждой серией рабочих проб. В этом случае контроль проводят по одной концентрации, значение которой приближается к определяемым величинам Контрольные растворы готовятся согласно табл.1. Каждый раствор приготавливается и анализируется 2 раза. Результат контроля признается положительным при выполнении условия.

$$\frac{|m_K - m_I|}{m_i} \cdot 100 \le Kcm \qquad (14)$$

где:

Kcm - норматив контроля, %;

m_I - масса алюминия в 6,0 см^3 *i*- го контрольного раствора, (согласно таб. 1), мкг.;

m_K - масса а алюминия в 6,0 см^3 контрольного раствора, найденная по формуле (7), мкг (значение вычисляется как среднее из 2-х определений, расхождение между которыми не может превышать 15%).

Kcm = 20%

10.4. Контроль сходимости массовой концентрации алюминия в параллельных пробах

Контролируемым параметром является относительный размах результатов параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому $(\overline{C_I})$ Контроль проводится при выполнении каждого измерения. Результат контроля признается положительным при выполнении условия:

$$\frac{|C_i \max - C_i \min|}{\overline{C_I}} \cdot 100 \le R \qquad (15)$$

где:

$C_i \min$ и $C_i \max$ - минимальное и максимальное значение массовой концентрации в параллельных определениях, мг/м^3;

$\overline{C_i}$ - среднее арифметическое значение параллельных определений, мг/м^3;

R - норматив контроля, %,

$R = 30\%$.

10.5. Контроль соблюдения условий выполнения аналитической процедуры

Контроль проводится на стадии освоения методики, а также по требованию контролирующих организаций. Цель контроля - выявление возможных ошибок на стадиях обработки фильтра с отобранной пробой. Контроль проводят путем нанесения на фильтр (10,0 ±0,5) мг оксида алюминия (предварительно прокалённого в течении 2 часов при температуре 600^{0}С). Обработку фильтра с навеской и измерение оптической плотности проводят согласно п. 8.4. Результат контроля признаётся положительным при выполнении условия:

$$\frac{|mK - 5290|}{5290} x100 \le K_{yc} \qquad (16)$$

где: **5290** - масса алюминия в 10 мг оксида алюминия, мкг;

K_{yc} - норматив контроля, % (K_{yc} - 20%),

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения записывается в виде:

(С ± 0,25 С), мг/м^3 (Р = 0,95)

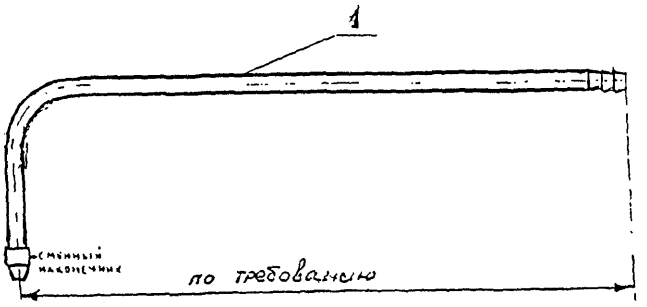

Рис.1

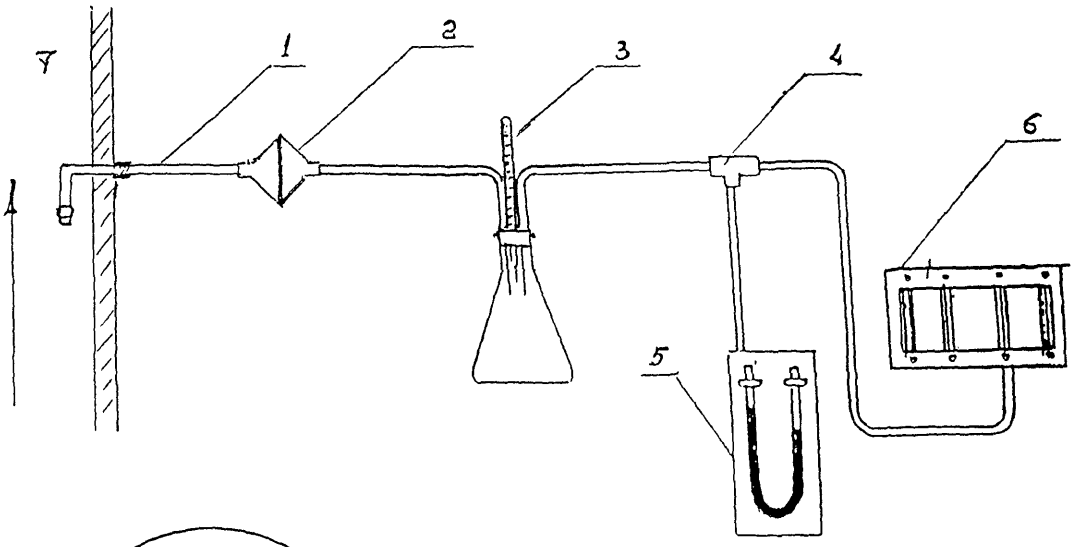

Рис.2

Схема отбора проб.

1. пробоотборная трубка
2. фильтродержатель
3. термометр
4. тройник
5. ртутный манометр
6. аспиратор
7. газоход

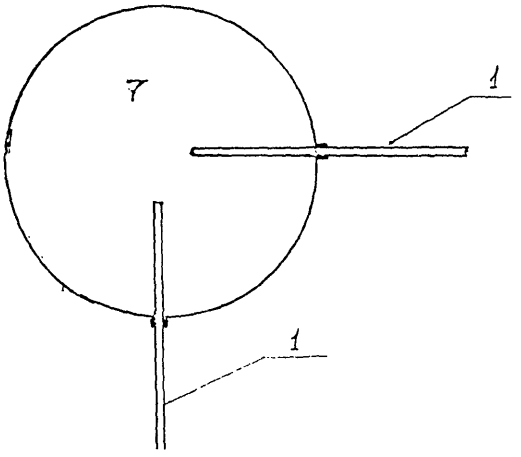

Рис.3

Положение пробоотборных трубок в газоходе при отборе проб

ООО "Научно-производственная и проектная фирма
"ЭКОСИСТЕМА"

СОГЛАСОВАНО:
Директор
НПП "Атмосфера"
В.Б. Миляев
14 июля 2005

УТВЕРЖДАЮ:
Директор
ООО НППФ «Экосистема»
П.А. Богоявленский
8 июля 2005 г.

Дополнения и изменения

к «Методике выполнения измерений массовой концентрации алюминия в промышленных выбросах в атмосферу фотометрическим методом с алюминоном» М - 12

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

1. Характеристики погрешности измерений

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

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

10. Контроль точности результатов измерений

10.1. Проверка приемлемости выходных сигналов фотоэлектроколориметра, полученных в условиях повторяемости

Проверяемым параметром является размах значений оптической плотности раствора. Проверка осуществляется при проведении градуировки, при периодической проверке градуировочной характеристики и при проведении анализов. Результат проверки признается приемлемым при выполнении условия:

$$\frac{D_{i\max} - D_{i\min}}{D_{i\,ср}} \times 100 \le K_{раз} \qquad (12)$$

где: $K_{раз}$ - норматив в относительной форме (допускаемое расхождение результатов измерений), соответствующий вероятности 0,95;

$K_{раз} = 25$ %;

D_{imax} , D_{imin} - максимальное и минимальное значения оптической плотности в i- м растворе;

$D_{ср}$ - среднее арифметическое значение результатов измерений оптической плотности раствора.

Если результаты измерений не удовлетворяют указанному условию, то необходимо проверить исправность прибора.

10.2. Проверка правильности построения градуировочной характеристики, полученной в условиях повторяемости

Проверка проводится при каждом построении градуировочной характеристики.

Градуировочная характеристика признаётся правильной при выполнении условия:

$$\frac{\left|\bar{D}_i - D_{рас}\right|}{D_{рас}} \cdot 100 \le K_{гр} \qquad (13)$$

где: $K_{гр}$ – норматив в относительной форме (допускаемое расхождение результатов измерений), соответствующий вероятности 0,95;

$K_{гр}$ = 13 %;

$D_{рас}$ - оптическая плотность i- го градуировочного раствора, полученная расчетным путем по формуле (1) для соответствующего значения m_i;

$\overline{D_i}$ – среднее арифметическое значение оптической плотности в одной серии градуировочного раствора.

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

10.3. Периодический контроль градуировочной характеристики

Контроль градуировочной характеристики проводится не реже одного раза в квартал, а так же при смене реактивов, места положения фотоэлектроколориметра. Контроль проводится по градуировочным растворам начала, середины и конца градуировочного графика. Так же контроль проводят перед каждой серией рабочих проб. Контрольные растворы готовят согласно табл.1. Каждый раствор приготавливается и анализируется 2 раза. Результат контроля признаётся удовлетворительным при выполнении условия:

$$\frac{\left|m_k - m_i\right|}{m_i} \times 100 \le K_{ст} \qquad (14)$$

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

Кст = 20%;

m_i - масса алюминия в 6,0 $см^3$ i-го контрольного раствора (согласно табл.1), мкг;

m_k - масса алюминия в 6,0 $см^3$ контрольного раствора, найденная по формуле (7), мкг. Значение m_k вычисляется как среднее арифметическое значение 2-х определений, расхождение между которыми не должно превышать 15%.

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

10.4. Проверка приемлемости полученных значений массовых концентрации алюминия в параллельных пробах

Проверкой приемлемости является относительный размах результатов параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому значению ($\overline{C}_i$). Проверка проводится при выполнении каждого измерения. Результат проверки признается удовлетворительным при выполнении условия:

$$\frac{|C_{i\max} - C_{i\min}|}{\bar{C}_i} \times 100 \le R \qquad (15)$$

где: R - норматив в относительной форме, соответствующий вероятности 0,95;
R = 30%;

$C_{i\ min}$ и $C_{i\ max}$ - минимальное и максимальное значения массовой концентрации в параллельных определениях, мг/м^3;

$\bar{C}_i$ - среднее арифметическое значение двух параллельных определений, мг/м^3.

Если результаты измерений не удовлетворяют указанному условию, то необходимо проверить чистоту посуды и соответствие посуды и реактивов стандартам или техническим условиям, отбор проб и проверку повторить.

10.5. Контроль правильности соблюдения условий выполнения аналитической процедуры

Контроль проводится на стадии освоения методики, а также по требованию контролирующих организаций. Цель контроля – выявление возможных ошибок на стадии обработки фильтра с отобранной пробой. Контроль проводится путем нанесения на фильтр (10,0 ±0,5) мг оксида алюминия, предварительно прокалённого в течение 2 часов при температуре 600^{0}С. Обработку фильтра с навеской и измерение оптической плотности проводят согласно п. 8.4. Результат контроля признаётся удовлетворительным при выполнении условия:

$$\frac{|mK - 5290|}{5290} x100 \le K_{ус} \qquad (16)$$

где: 5290 - масса алюминия в 10 мг оксида алюминия, мкг;
$K_{ус}$ - норматив контроля в относительной форме, соответствующий вероятности 0,95;
$K_{ус}$ = 20%.

При постоянной работе рекомендуется регистрировать результаты контроля на контрольных картах, руководствуясь ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. В этом случае нормативы, указанные в МВИ, используют в качестве первоначальных пределов действия, которые затем корректируют по накопленным в лаборатории данным.

КОМИТЕТ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ

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

Moskovsky pr.
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

№ 2420/73 - 99

Методика выполнения измерений массовой концентрации алюминия в промышленных выбросах, разработанная ООО "Научно-производственная и проектная фирма "ЭКОСИСТЕМА" (199155, Санкт-Петербург, ул. Уральская, 17) и регламентированная в документе М-12 "Методика выполнения измерений массовой концентрации алюминия в промышленных выбросах в атмосферу фотометрическим методом с алюминоном" (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 25 октября 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 алюминия: **от 0,0025 до 20 мг/дм^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 градуировочного раствора	10.1.	размах пяти результатов измерений оптической плотности i-го градуировочного раствора, отнесённый к среднему арифметическому (для P = 0,95)	$К_{раз}$= 25 %
контроль погрешности построения градуировочной характеристики	10.2.	относительное отклонение среднего значения оптической плотности i-го градуировочного раствора от соответствующего данному раствору значения оптической плотности по градуировочной характеристике	$К_{гр}$= 13 %
контроль стабильности градуировочной характеристики	10.3.	относительное отклонение результата измерений массы алюминия в контрольном растворе от расчётного значения	$К_{ст}$= 20 %
контроль сходимости результатов параллельных определений алюминия	10.4	размах двух результатов определений алюминия в параллельно отобранных пробах, отнесённый к среднему арифметическому (для P=0,95)	R=30 %
контроль соблюдения условий выполнения аналитической процедуры	10.5	характеристика, вычисляемая по п.10.5. МВИ	$К_{ус}$= 20 %

Старший научный сотрудник Г.Р.Нежиховский

Методика М-12 прошла с положительным результатом экспертизу в НИИ "АТМОСФЕРА" Госкомитета РФ по охране окружающей среды (Заключение 33-09 от 19.10.1999 г.)

gost.e-ecolog.ru