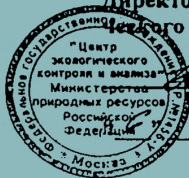


МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГУ «Центр экологического контроля и анализа»



[Handwritten signature]

Г.М. Цветков

[Handwritten signature]

2002 г.

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРЕ**

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ
КОНЦЕНТРАЦИИ ХРОМА ШЕСТИВАЛЕНТНОГО В ПРОМЫШЛЕН-
НЫХ ВЫБРОСАХ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО, МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО И
ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

ИИД Ф 13.1.31-02

Методика допущена для целей государственного экологического
контроля

МОСКВА
2002 г.

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» (ФГУ «ЦЭКА»).

Зам. директора ФГУ «ЦЭКА» –
главный метролог



К.И. Машкович

Разработчик:

НИИ охраны атмосферного воздуха (НИИ Атмосфера.)

Адрес: 194021, Санкт-Петербург, ул. Карбышева, д. 7

Телефон: (812) 247-86-62 247-36-18, 247-45-14

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации хрома шестивалентного (Cr^{+6}) в организованных выбросах гальванического, металлургического и химического производств 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 неприменима при наличии в выбросах окрашенных веществ, а также соизмеримой концентрации марганца.

1. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Границы относительной погрешности во всем диапазоне измерений $\pm 25\%$ при доверительной вероятности $P=0,95$.

2. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

2.1. Средства измерения

Фотозлектроколориметр КФК-3	ГОСТ 12085-78
Электроаспиратор	ТУ 25-11-1414-78
Пневмометрические трубки	ГОСТ 17.2.4.06-90
Микроанометр	ГОСТ 2405-88
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2 цена деления 1°C , $0-55^\circ\text{C}$	ГОСТ 13646-68
Барометр-анероид М – 67	ТУ 2504-1797-75
Секундомер, класс 3, цена деления секундной шкалы 0,2 с	
Весы аналитические ВЛР-200-М	ГОСТ 24104-2001
Колбы мерные 2-25-2, 2-100-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770-74
Пипетки градуированная вместимостью 1, 2, 10	ГОСТ 29227-91
ГСО состава водных растворов ионов хрома, ГСО 5236-93П	ГОСТ 8.315-97

2.2. Вспомогательные устройства

ПЗ ЭПМ 'Атмосфера' или ПТ ЭПМ 'Смог' (пробоборные зонды с набором наконечников) рис. 1	ГОСТ Р 50820-95
Стекловолокно	ГОСТ 10727-74
Стекловата	ГОСТ 5679-91
Фильтры АФА-ХП-10, АФА-ХП-20	ТУ 95-743-80
Силикагель марки КСМГ	ГОСТ 3956-76
Стаканы термостойкие В-1-250 ТС	ГОСТ 25336-82

Трубка резиновая полувакуумная, тип 1	ГОСТ 5496-77
Эксикатор	ГОСТ 235336-82
Электрошлипка	ГОСТ 14919-83
Фильтры "синяя лента" диаметром 9 см	ТУ 6-09-1678-77
Фильтр стеклянный	ГОСТ 9775-69
Универсальная индикаторная бумага рН (0 – 12)	ТУ 09-1181-76
Воронки для фильтрования, стеклянные В-25-50- ХС	ГОСТ 25336-82

2.3. Реактивы

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 6709-77

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

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 кюветках с толщиной поглощающего слоя 5 или 30 мм.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении измерений массовой концентрации Cr^{+6} необходимо соблюдение требований техники безопасности при работе с химическими реактивами по 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 СНиП III-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 должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха (20 ± 5) °С,
атмосферное давление $(97,3-104,6)$ кПа, $(730-780)$ мм рт.ст.),
влажность воздуха не более 80 % при температуре 25°С,
напряжение в сети (220 ± 10) В.

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 ИЗМЕРЕНИЙ

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 готовят в соответствии с ГОСТ Р 50820-95. Сухие и чистые стальные патроны набивают стекловолокном или стекловатой. 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. Аналогичным образом, для каждой серии измерений приготавливают холостой патрон.

7.3. Приготовление раствора серной кислоты (0,005 моль/дм³)

Стандарт-титр 0,05 моль/дм³ (0,1 н.) серной кислоты переносят в колбу вместимостью 1000 см³, доводят до метки дистиллированной водой. Из полученного раствора берут аликвоту 10,0 см³, переносят её в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения разбавленного раствора не более одного месяца в колбе с притертой пробкой.

7.4. Приготовление раствора гидроксида натрия (0,01 моль/дм³)

Стандарт-титр 0,1 моль/дм³ (0,1 н.) гидроксида натрия переносят в колбу вместимостью 1000 см³, доводят до метки дистиллированной водой. Из полученного раствора берут 10,0 см³ аликвоты, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения разбавленного раствора 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 перекристаллизованного и высушенного при $t=180$ °С до постоянного веса калия двуххромовокислого помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, растворяют и доливают до метки дистиллированной водой. Приготовленный исходный раствор калия двуххромовокислого эквивалентен массовой концентрации хрома шестивалентного 100 мкг/см³. Срок хранения раствора 1 месяц в колбе с притертой пробкой в холодильнике.

7.5.2. Раствор Б (рабочий)

1,00 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки дистиллированной водой. Массовая концентрация хрома шестивалентного в рабочем растворе Б составляет 1,00 мкг/см³. Раствор готовят перед использованием.

7.5.3. Раствор В (рабочий)

10,0 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки дистиллированной водой. Массовая концентрация хрома шестивалентного в рабочем растворе В составляет 10,0 мкг/см³. Раствор готовить перед использованием.

7.6. Приготовление спиртового раствора дифенилкарбазида

Раствор готовят в мерной колбе вместимостью 50,0 см³. 0,10 г дифенилкарбазида растворяют в 5,0 см³ уксусной кислоты, приливают 45,0 см³ этилового спирта. Раствор готовят 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 см³ в соответствии с табл.1. Для этого используют рабочий раствор Б.

Таблица 1

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
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					
Объём раствора дифенилкарбазида, см ³	По 1,0					
Дистиллированная вода	До метки					

Оптическую плотность градуировочных растворов измеряют при длине волны 530 нм в кюветках с толщиной поглощающего слоя 30 мм в интервале времени от 1 до 10 мин после их приготовления.

7.7.2. Градуировочные растворы с массой шестивалентного хрома от 8,0 до 30,0 мкг готовят в колбах вместимостью 25 см³ в соответствии с табл.2. Используют для этого рабочий раствор В.

Таблица 2

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						
Объём раствора дифенилкарбазида, см ³	По 1,0						
Дистиллированная вода	До метки						

Оптическую плотность градуировочных растворов измеряют при длине волны 530 нм в кюветках с толщиной поглощающего слоя 5 мм в интервале времени от 1 до 10 мин после их приготовления.

7.8. Определение градуировочной характеристики

Градуировку проводят по трём параллельным 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' и D''). Результаты для трёх серий растворов усредняют, получая значение оптической плотности (\bar{D}_i), где индекс (i) соответствует номеру градуировочного раствора по таблице 1 или 2. 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:

$$D = A + Bm \quad (1)$$

где D - оптическая плотность раствора, измеренная относительно холостого раствора;

m - масса шестивалентного хрома в 25,0 см³ раствора, мкг;

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

$$A = \frac{\sum m_i^2 \sum \bar{D}_i - \sum m_i \sum m_i \bar{D}_i}{n \sum m_i^2 - (\sum m_i)^2} \quad (2)$$

где \bar{D}_i - оптическая плотность i -го градуировочного раствора (среднее арифметическое по трем сериям градуировочных растворов);

i - номер градуировочного раствора;

n - количество градуировочных растворов, $n = 5$ или 6

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

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 установленном 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, устанавливая расход газового потока примерно 15 дм³/мин, закрывают входное отверстие пробоотборного зонда, при этом создается разрежение в установке. Если в течение 0,5 мин поплавков ротаметра достигает нулевой отметки, установка считается герметичной. Отбор проб проводят при соблюдении правила изокINETИЧНОСТИ во входном сечении пробоотборного зонда. Скорость газоздушнОЙ смеси в газоходе определяют в соответствии с ГОСТ 17.2.4.06-90.

Расчет необходимого объемного расхода газа при отборе пробы проводят на основе формулы (4), принимая во внимание, что он должен составлять 10 - 20 дм³/мин.

$$U_r = \frac{3.14 \cdot d \cdot 10^{-4} \cdot W_r \cdot 10 \cdot 60}{4} = 4,71 \cdot 10^{-1} \cdot d^2 \cdot W_r \quad , \quad (4)$$

где U_r - необходимый объемный расход газа при отборе из газохода,
 d - диаметр сменного наконечника (от 3 до 10 мм),
 W_r - скорость газа в газоходе, м/с.

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

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

где U_p - объемный 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;
 t_r - температура газа в газоходе, °С;
 ΔP_p - разрежение у ротаметра, кПа.

t_p и ΔP_p определяют по показаниям термометра и ротаметра после включения электроаспиратора при объемном расходе газа U_r . Затем вычисляют по

формуле 5 значение U_p и выставляют его на ротаметре для дальнейшего отбора пробы.¹

Если расчётное значение расхода менее $10 \text{ дм}^3/\text{мин}$, 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 дм^3 . Объёмный расход газа у ротаметра необходимо поддерживать постоянным в течение всего времени отбора. Затем установку отключают. Осторожно извлекают патрон или фильтр и помещают в отдельный контейнер или конверт.

8.2. Перевод определяемого вещества в раствор

8.2.1. Если отбор пробы проводился на фильтр, то его осторожно освобождают от фильтродержателя, разворачивают и переносят в термостойкий стаканчик вместимостью $100 - 150 \text{ см}^3$. Заливают 10 см^3 раствора серной кислоты ($0,005 \text{ моль/дм}^3$), ставят на плитку и доводят до кипения.

Содержимое стаканчика фильтруют через фильтр "синяя лента" или через стеклянный фильтр в мерную колбу вместимостью 100 см^3 . Процедуру повторяют. Затем заливают в стаканчик примерно 20 см^3 дистиллированной воды, ставят на плитку, доводят до кипения, отфильтровывают в ту же колбу. Процедуру проводят три раза. Содержимое колбы охлаждают и прибавляют $20,0 \text{ см}^3$ раствора гидроксида натрия ($0,01 \text{ моль/дм}^3$). 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 $10,0 \text{ см}^3$ раствора серной кислоты ($0,005 \text{ моль/дм}^3$) и ставят на плитку. Затем поступают как в п. 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 $10,0 \text{ см}^3$ и помещают в стаканчик. Проверяют pH среды по универсальной индикаторной бумаге и при помощи раствора серной кислоты ($0,05 \text{ моль/дм}^3$) или гидроксида натрия ($0,1 \text{ моль/дм}^3$) доводят среду до $\text{pH} = 6$ (объём раствора серной кислоты или гидроксида натрия фиксируют). Берут две мерные колбы (параллельные определения) для приготовления вторичного раствора в соответствии с табл. 3, отбирают по $10,0 \text{ см}^3$ первичного раствора, помещают в мерные колбы, затем со-

¹ Для удобства при отборе проб на источнике загрязнения атмосферы допускается измерение сопротивления (разрежения) всей системы пробоотбора с необходимым числом патронов в лабораторных условиях, с последующей корректировкой U_p , учитывающей ΔP_r и t_p .

ответствующее количество серной кислоты или гидроксида натрия, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают полученный раствор. Для анализа из каждой колбы отбирают аликвоты в соответствии с табл. 3.

Таблица 3

Проведение пробподготовки 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 первичного раствора, взятого 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 см³, вносят в колбу (до объёма 20 см³) дистиллированную воду, 0,5 см³ раствора серной кислоты, 0,2 см³ раствора фосфорной кислоты, 1,0 см³ раствора дифенилкарбазида и доводят до метки дистиллированной водой.

Получают анализируемые растворы: холостой, №1 и №2 (параллельные). Анализируемые растворы фотометрируют относительно холостого аналогично градуировочным растворам (см.п.7.8.).

9. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

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

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

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

где m - масса шестивалентного хрома в 25 см³ анализируемого раствора, мкг,
 A и B - коэффициенты, найденные по формулам (2) и (3).

9.3. Вычисляют среднее значение массы шестивалентного хрома в 25,0 см³ анализируемого раствора по формуле:

$$m_{\text{ср}} = \frac{m_1 + m_2}{2}, \quad (8)$$

где m_1 и m_2 – масса шестивалентного хрома в 25 см³ анализируемого раствора №1 и № 2, мкг.

9.4. Вычисляют объем отобранной пробы газа (U_r , дм³) по формуле:

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

где U_p - объемный расход газа, проходящий через ротаметр, дм³/мин,
 τ - время отбора пробы, мин.

Объем отобранной пробы газа к нормальным условиям (U_0 , дм³) приводят по формуле:

$$U_0 = \frac{273 \times U_r (P - \Delta P_p)}{101,3 \times (273 + T)}, \quad (10)$$

где P - атмосферное давление, кПа;

ΔP_p - разрежение (-) перед аспиратором, кПа;

T - температура газовой пробы перед аспиратором, °С.

9.5. Массовую концентрацию хрома шестивалентного (C , мг/м³) в отобранной газовой пробе рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{m_{\text{ср}} \cdot V_s \cdot V_n}{V_a \cdot V_n \cdot U_0} = \frac{m_{\text{ср}} \cdot V_s \cdot 10}{V_a \cdot U_0}, \quad (11)$$

где V_s – объём вторичного раствора (25,0 или 100,0 см³);

V_n - объём первичного раствора (100,0 см³);

V_a – объём аликвоты, взятой на анализ (10,0 или 1,0 см³);

V_n – объём первичного раствора, взятый для нейтрализации (10,0 см³).

10. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения записывается в виде:

$$(C \pm 0,25 \cdot C) \text{ мг/м}^3 \quad (P = 0,95) \quad (12)$$

11. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1. 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), отнесённой к среднему арифметическому. Результат контроля признаётся положительным при выполнении условия:

$$\frac{D' - D''}{D} \times 100 \leq \tau_{\phi} \quad , \quad (13)$$

где τ_{ϕ} - норматив контроля, %.
 $\tau_{\phi} = 5 \%$

11.2. Контроль погрешности построения градуировочной характеристики

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

$$\sqrt{\frac{\sum [\bar{D}_i - (A - Bm_i)]^2 \times 100^2}{(n-2) \times \left(\frac{\sum \bar{D}_i}{n} \right)}} \leq K_r \quad , \quad (14)$$

где K_r - норматив контроля, %;
 \bar{D}_i - оптическая плотность i-го градуировочного раствора (среднее арифметическое результатов по трем сериям измерений);
 n - количество градуировочных растворов; n=6 или 5,
 $K_r = 3 \%$.

11.3. Периодический контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал, а так же при смене реактивов, местоположения фотозлектроколориметра. Контроль проводят по двум контрольным растворам, приготовленным как градуировочные растворы №2 и №5 по табл. 1 и 2. 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:

$$\frac{|m^* - m_k|}{m_k} \times 100 \leq K_p \quad (15)$$

где K_p - норматив контроля, %;

m_k - 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 характеристике, исходя из результата измерений оптической плотности каждого контрольного раствора), $K_p = 10$ %.

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

Контроль осуществляется при каждом анализе.

Результат контроля признается положительным при выполнении условия:

$$\frac{|m_1 - m_2|}{m_{cp}} \times 100 \leq R \quad (16)$$

где R - норматив контроля, %, $R = 15$ %;

m_{cp} - среднее арифметическое результатов параллельных измерений, мкг.

11.5. 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.

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

От 3 до 5 см³ ГСО раствора шестивалентного хрома помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой, раствор перемешивают.

Для анализа на основе ГХ 1 из раствора отбирают пипеткой 2–5 см³ и помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой, раствор перемешивают.

Для анализа на основе ГХ 2 из раствора отбирают пипеткой 10–20 см³ аликвоты и помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой, раствор перемешивают.

Фильтр или патрон помещают в термостойкий стаканчик. Из полученного раствора отбирают пипеткой 1,0 см³ 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.

Массу шестивалентного хрома, нанесенного на фильтр (m_{ϕ} , мкг), рассчитывают по формуле:

$$m_{\phi} = \frac{C_{\text{гсо}} \times V_{\text{гсо}} \times V_a \times V_d}{100 \times 100} \quad (17)$$

где $C_{\text{гсо}}$ - массовая концентрация хрома шестивалентного согласно паспорта на экземпляр ГСО, мг/дм³ (мкг/см³),

$V_{\text{гсо}}$ - объем ГСО, отбираемый пипеткой, см³,

V_a - объем аликвоты, пошедший на разбавление ГСО, см³,

V_d - объем раствора нанесенного на фильтр (патрон), см³.

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

$$\left| \frac{m_{\phi} - m_{\text{ср}}}{m_{\phi}} \right| \cdot 100 \leq K_m \quad (18)$$

где K_m - норматив контроля, %,

$m_{\text{ср}}$ - среднее арифметическое результатов двух параллельных анализов ($m_{1,1}$, $m_{1,2}$), мкг,

$m_{1,2}$ - масса хрома шестивалентного, мкг, двух параллельных анализов рассчитывается по формуле: $m_{1,2} = \frac{m_{\text{ср}} \cdot V_a \cdot 10}{V_d}$

обозначения см. формула 11, $K_m = 18\%$.

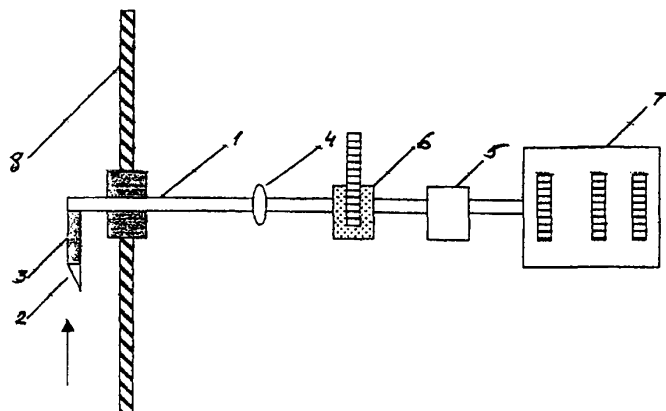


Рис. 1

СХЕМА ОТБОРА ПРОБ

1 – пробоотборный зонд, 2- калиброванный наконечник, 3- патрон со слоем фильтрующего материала, 4 – фильтр АФА, 5 - U-образный манометр, 6 – сосуд с термометром и силикагелем, 7 – аспиратор, 8 – газоход.

КОМИТЕТ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ

01
01
8
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 hal@onti.vniim.spb.su

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 hal@onti.vniim.spb.su

**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» (СИБ, 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 предъявляемым 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
тел. (812)-315-11-45

Л.А.Конопелько



Метрологические характеристики МВИ:

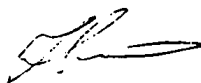
Диапазон измерений массовой концентрации хрома шестивалентного: от 0,08 до 100 мг/м³.

Границы относительной погрешности результата измерений (при доверительной вероятности 0,95): $\pm 25\%$

Нормативы контроля точности результатов измерений:

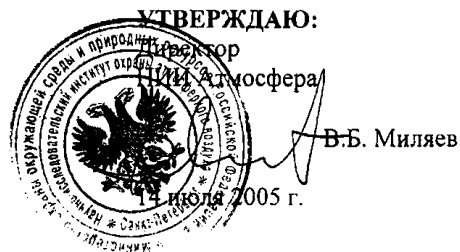
Наименование операции	№ пункта в документе на МВИ	Контролируемая характеристика	Норматив контроля
контроль сходимости результатов измерений оптической плотности	10.1.	размах двух значений оптической плотности раствора (при градуировке, анализе, контроле) отнесённый к среднему арифметическому (для $P = 0,95$)	$T_{\phi} = 5\%$
контроль погрешности построения градуировочной характеристики	10.2.	характеристика, вычисляемая по 10.2.МВИ	$K_r = 3\%$
контроль стабильности градуировочной характеристики	10.3.	модуль относительного отклонения результата измерений массы хрома шестивалентного в 25 см ³ контрольного раствора от расчётного значения	$K_p = 10\%$
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	$K_n = 18\%$

Ведущий научный сотрудник



Г.Р.Нежиловский

Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха
НИИ Атмосфера



Дополнения и изменения

к «Методике выполнения измерений массовой концентрации хрома
шестивалентного в промышленных выбросах фотометрическим методом»
ПНД Ф 13.1.31-02

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): $0,25 C$, где C – результат измерений массовой концентрации хрома шестивалентного, $мг/м^3$.

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

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

10. Контроль точности результатов измерений

10.1 Проверка приемлемости выходных сигналов фотозлектроколориметра, полученных в условиях повторяемости

Контролируемым параметром является размах двух 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:

$$\frac{D' - D''}{D} \times 100 \leq \tau_{\phi} \quad (12)$$

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

$\tau_{\phi} = 5\%$;

D' , D'' - максимальное и минимальное значения оптической плотности раствора, е.о.п;

D - среднее арифметическое значение результатов измерений оптической плотности раствора, е.о.п.

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

10.2 Проверка приемлемости градуировочной характеристики, полученной в условиях повторяемости

Градуировочная характеристика признаётся приемлемой при выполнении условия:

$$\sqrt{\frac{\sum [\bar{D}_i - (A - Bm_i)]^2 \times 100^2}{(n-2) \times \left(\frac{\sum \bar{D}_i}{n}\right)}} \leq K_r \quad (13)$$

где: K_r - норматив в относительной форме (стандартное отклонение результатов измерений оптической плотности растворов в середине шкалы), соответствующий вероятности 0,95;

$K_r = 3 \%$;

\bar{D}_i - оптическая плотность i - го градуировочного раствора (среднее арифметическое значение результатов по трем сериям измерений) относительно холостой пробы;

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

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 приемлемость градуировочной характеристики по всем пяти сериям.

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. Для проведения контроля используются два контрольных раствора, идентичных градуировочным растворам № 2 и № 5 в соответствии с 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 подвергается фотометрическому анализу дважды).

Результат контроля признаётся удовлетворительным при выполнении условия:

$$\frac{|m^* - m_k|}{m_k} \times 100 \leq K_p \quad (14)$$

где: K_p - норматив контроля в относительной форме (допустимое расхождение результата измерения с опорным значением), соответствующий вероятности 0,95;

$K_p = 10 \%$;

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

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

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 проверку.

10.4. Контроль правильности измерения концентрации массы хрома шестивалентного в анализируемом растворе

Контроль правильности измерения концентрации массы хрома шестивалентного в растворе осуществляется при смене реактивов, на этапе освоения МВИ, по требованию организации, осуществляющей надзор за аттестованными МВИ. Результат контроля признаётся удовлетворительным при выполнении условия:

$$\frac{m_1 - m_2}{m_{cp}} \times 100 \leq R \quad (15)$$

где: R - норматив контроля в относительной форме (допустимое расхождение результатов измерений с опорным значением), соответствующий вероятности 0,95;

R = 15%;

m_1, m_2 – значения масс шестивалентного хрома в параллельных измерениях, мкг;

m_{cp} - среднее арифметическое значение результатов параллельных измерений, мкг.

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

10.5. Контроль правильности 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.

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

От 3 до 5 см³ ГСО раствора шестивалентного хрома помещают в мерную колбу, вместимостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой, раствор перемешивают.

Для анализа на основе ГХ 1 из раствора отбирают пипеткой 2 – 5 см³ аликвоты и помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой, раствор перемешивают.

Для анализа на основе ГХ 2 из раствора отбирают пипеткой 10-20 см³ аликвоты и помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой, раствор перемешивают.

Фильтр или патрон помещают в термостойкий стаканчик. Из полученного раствора отбирают пипеткой 1,0 см³ и равномерно (каплями) наносят на фильтр или в патрон, находящийся в стаканчике. Готовят две параллельные пробы. Затем проводят анализ в соответствии с п. 8.2 методики.

Массу шестивалентного хрома, нанесенного на фильтр (m_{ϕ} , мкг) рассчитывают по формуле:

$$m_{\phi} = \frac{C_{\text{гсо}} \times V_{\text{гсо}} \times V_{\text{а}} \times V_{\text{д}}}{100 \times 100} \quad (16)$$

где: $C_{\text{гсо}}$ - массовая концентрация хрома шестивалентного согласно паспорту на экземпляр ГСО, мг/дм³ (мкг/см³);

$V_{\text{гсо}}$ - объем ГСО, отбираемый пипеткой, см³;

$V_{\text{а}}$ - объем аликвоты, пошедший на разбавление ГСО, см³;

$V_{\text{д}}$ - объем раствора нанесенного на фильтр (патрон), см³.

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

$$\left| \frac{m_{\phi} - m_{\text{ср}}^*}{m_{\phi}} \right| \cdot 100 \leq K_{\text{м}} \quad (17)$$

где: $K_{\text{м}}$ - норматив контроля в относительной форме (допустимое расхождение результатов измерений с опорным значением), соответствующий вероятности 0,95;

$K_{\text{м}} = 18\%$;

$m_{\text{ср}}^*$ - среднее арифметическое значение результатов двух параллельных анализов

(m_{1}^* , m_{2}^*), мкг;

$m_{1,2}^*$ - масса хрома шестивалентного в двух параллельных анализах (мкг), которая рассчитывается по формуле:

$$m_{1,2}^* = \frac{m_{\text{ср}} \cdot V_{\text{а}} \cdot 10}{V_{\text{д}}}$$

(обозначения см. формула 11).

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.