

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ,  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ**

**УТВЕРЖДАЮ**

**Директор ФГУ «Федеральный центр  
анализа и оценки техногенного  
воздействия»**



**И.Л.Феофанов**

**2009 г.**

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

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ  
СОЛЕЙ ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ В ПЕРЕСЧЕТЕ НА  
ФТОРИД-ИОН В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ В АТМОСФЕРУ  
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

**ИИД Ф 13.1.69-09**

**Методика допущена для целей государственного  
экологического контроля**

**МОСКВА  
2009 г.**

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

Директор ФГУ «ФЦАО»



И.Л.Феофанов

Разработчики:

ФГУ «ФЦАО»

Адрес: 125080, г. Москва, п/о № 80, а/я № 86

Телефон/факс: (495) 781-64-95; факс: (495) 781-64-96

Телефон: (495) 943-29-44

E-mail: [info@fcao.ru](mailto:info@fcao.ru);

[www.fcao.ru](http://www.fcao.ru)

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

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

Телефон/факс: (8442) 94 33 17.

## ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика измерений предназначена для определения массовой концентрации солей фтористоводородной кислоты в пересчете на фторид-ион в промышленных выбросах в атмосферу фотометрическим методом.

Диапазон измерений массовой концентрации фторид-ионов от 0,15 до 25 мг/м<sup>3</sup>. Возможно применение методики при аварийных выбросах с концентрацией до 2000 мг/м<sup>3</sup>.

Определению фторидов не мешает пятнадцатикратный кратный избыток сульфатов, пятикратный избыток карбонатов магния, кальция, железа, алюминия.

В присутствии фосфатов измерение следует производить в течение 15 минут после добавления реагентов.

## 1 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

**Таблица 1 - Диапазон измерений, значения показателей повторяемости, правильности и точности**

| Диапазон измерений, мг/м <sup>3</sup> | Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , % | Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности $P=0,95$ ), $\pm\delta_s$ , % | Показатель точности <sup>1</sup> (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$ ), $\pm\delta$ , % |
|---------------------------------------|--|--|---|
| От 0,15 до 25 включ.                  | 9  | 17   | 25  |

<sup>1</sup> Соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата  $k = 2$

**Примечания.**

1 Значение показателя правильности установлено расчетно-экспериментальным методом.

2 При расчете показателя правильности учтены погрешности:

- используемых средств отбора проб;
- установления градуировочной характеристики;
- используемого метода измерений;
- обусловленные процедурой приготовления растворов, необходимых для проведения анализа отобранных проб.

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

## **2 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, ПОСУДА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ**

### **2.1 Средства измерения**

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны 590 нм

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 и 20 мм

- Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г

ГОСТ 24104-2001

Гири

ГОСТ 7328-2001

Электроаспиратор

ТУ 25-11-1414-78

Реометр с градуированной диафрагмой

ГОСТ 9932-75

Вакууметр

ГОСТ 2405-88

Термометр лабораторный, диапазон измерений 0-250°С

ГОСТ 13646-68

ТУ 2504-1797-75

Барометр-анероид

Секундомер, класс 3, цена деления секундной шкалы 0,2 с

|   |               |
|---|---------------|
| Колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 50, 100, 500, 1000 см <sup>3</sup>   | ГОСТ 1770-74  |
| Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5, 10 см <sup>3</sup>  | ГОСТ 29227-91 |
| ГСО с аттестованным содержанием фторид-ионов 1 мг/см <sup>3</sup> и погрешностью аттестованного значения не более 1% при P=0,95 | ГСО 7188-95   |

## 2.2 Вспомогательные устройства, посуда, материалы

|   |                 |
|---|-----------------|
| Патрон для внутренней фильтрации из полиэтилена или фторопласта |                 |
| Патронодержатель  |                 |
| Пробоотборные трубки из меди, фторопласта и полиэтилена         |                 |
| Волокно фторин  |                 |
| Фторопластовая стружка, ширина 0,5 мм, толщина не более 0,1 мм  |                 |
| Песчаная баня любого типа                                       |                 |
| Чашка выпарительная с носиком                                   | ГОСТ 9147-80    |
| Двухходовые краны   | ГОСТ 7995-80    |
| Зажимы  |                 |
| Стаканы химические термостойкие                                 | ГОСТ 25336-82   |
| Стаканы для взвешивания (бюксы)                                 | ГОСТ 25336-82   |
| Воронки конусообразные диаметром 35 мм                          | ГОСТ 25336-82   |
| Эксикатор   | ГОСТ 25336-82   |
| Фильтры обеззоленные «синяя лента»                              | ТУ 6-09-1678-86 |

## 2.3 Реактивы

|                                  |               |
|----------------------------------|---------------|
| Вода дистиллированная            | ГОСТ 6709-72  |
| Кислота соляная                  | ГОСТ 3116-77  |
| Циркония хлорокись шестиводная   |               |
| Натрия гидроокись                | ГОСТ 4328-77  |
| Натрий фтористый                 | ГОСТ 4463-76  |
| Метилтимоловый синий индикатор   |               |
| Спирт этиловый ректифицированный | ГОСТ 18300-72 |
| Фенолфталеин                     |               |
| Бензол (трихлорэтилен)           | ГОСТ 5955-75  |

### **Примечания.**

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

2 Все реактивы, используемые для анализа, должны иметь квалификацию «хч» или «чда».

## **3 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ**

Твердофазные компоненты отходящих газов, отобранные в газоходе на фторопластовую стружку, подвергаются щелочной обработке при нагревании на песчаной бане до 150°C, затем определяют фторид-ионы фотометрическим методом по реакции обесцвечивания комплекса циркония с индикатором метилтимоловым синим. Интенсивность окраски последнего измеряют при длине волны 590 нм.

## **4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ**

4.1 При выполнении необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76 и ПОТ Р М-004-97.

4.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

4.3 Организация обучения работников безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

4.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

4.5 Работы на высоте следует проводить в соответствии со 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 их результатов допускают специалиста, имеющего высшее или среднее специальное химическое образование, опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответ-

ствующий инструктаж, освоившего метод в процессе тренировки и уложившегося в нормативы при выполнении процедур контроля погрешности.

## 6 УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

|                          |  |
|--------------------------|--|
| температура воздуха      | $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ ;                      |
| атмосферное давление     | $(84-106) \text{ кПа}$ ;                           |
| влажность воздуха        | не более 80 % при температуре $25^\circ\text{C}$ ; |
| частота переменного тока | $(50 \pm 1) \text{ Гц}$ ;                          |
| напряжение в сети        | $(220 \pm 22) \text{ В}$ .                         |

## 7 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

### 7.1 Подготовка прибора

Подготовку спектрофотометра или фотозлектроколориметра к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

### 7.2 Приготовление растворов

#### *7.2.1 Приготовление раствора циркония хлорокиси $0,00064 \text{ моль/дм}^3$*

Навеску  $0,206 \text{ г}$  циркония хлорокиси растворяют в  $30-50 \text{ см}^3$  дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью  $1000 \text{ см}^3$  и сразу приливают  $700 \text{ см}^3$  концентрированной соляной кислоты ( $\rho=1,19$ ). После охлаждения до комнатной температуры раствор доводят до метки дистиллированной водой.

#### *7.2.2 Приготовление раствора метилтимолового синего $0,00065 \text{ моль/дм}^3$*

Точную навеску для приготовления раствора метилтимолового синего с концентрацией  $0,00065 \text{ моль/дм}^3$  находят экспериментально по кривой насыщения (см. Приложение Б).

Навеску метилтимолового синего растворяют в  $500 \text{ см}^3$  концентрированной соляной кислоты ( $\rho=1,19$ ) в мерной колбе вместимостью  $1000 \text{ см}^3$ , доводят до метки дистиллированной водой. Отфильтровывают!

### *7.2.3 Приготовление фотометрического реагента*

Для приготовления фотометрического реагента смешивают раствор циркония хлорокси  $0,00064 \text{ моль/дм}^3$  и раствор метилтимолового синего  $0,00065 \text{ моль/дм}^3$  в соотношении 1:1.

Реагент смешивают перед анализом.

### *7.2.4 Приготовление раствора соляной кислоты $1 \text{ моль/дм}^3$*

В мерную колбу на  $1000 \text{ см}^3$  наливают  $500 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, добавляют  $82 \text{ см}^3$  концентрированной соляной кислоты ( $\rho=1,19$ ) и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения 6 месяцев.

### *7.2.5 Приготовление раствора соляной кислоты $2 \text{ моль/дм}^3$*

В мерную колбу на  $1000 \text{ см}^3$  наливают  $500 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, добавляют  $165 \text{ см}^3$  концентрированной соляной кислоты ( $\rho=1,19$ ) и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения 6 месяцев.

### *7.2.6 Приготовление 4% раствора гидроксида натрия*

Навеску 4 г гидроксида натрия помещают в коническую колбу и растворяют в  $96 \text{ см}^3$  дистиллированной воды.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в течение 3х месяцев.

### *7.2.7 Приготовление раствора гидроксида натрия $1 \text{ моль/дм}^3$*

Навеску 40 г гидроксида натрия помещают в мерную колбу вместимостью  $1000 \text{ см}^3$  и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в течение 3х месяцев.

### *7.2.9 Приготовление раствора гидроксида натрия $2 \text{ моль/дм}^3$*

Навеску 80 г гидроксида натрия помещают в мерную колбу вместимостью  $1000 \text{ см}^3$  и доводят дистиллированной водой до метки.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в течение 3-х месяцев.



### **7.3 Приготовление градуировочных растворов**

#### *7.3.1 Приготовление основного градуировочного раствора (А) фторид-ионов с концентрацией 0,1 мг/см<sup>3</sup>*

В качестве основного градуировочного раствора используют ГСО с аттестованным содержанием фторид-ионов 1 мг/см<sup>3</sup>. Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией.

1 см<sup>3</sup> раствора должен содержать 0,1 мг фторид-иона.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в течение 3-х месяцев.

#### *7.3.2 Приготовление рабочих градуировочных растворов (Б) фторид-ионов с концентрацией 0,01 мг/см<sup>3</sup>*

Раствор готовят путем разбавления основного градуировочного раствора. Помещают 10 см<sup>3</sup> в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор используют свежеприготовленный.

### **7.4 Построение градуировочного графика**

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки соответствующие содержанию фторид-ионов от 0,005 до 0,06 мг в пробе (50 см<sup>3</sup>).

Градуировочные растворы готовят в мерных колбах в соответствии с таблицей 2.

Условия анализа должны соответствовать п.6.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

| Номер образца | Аликвотная часть рабочего градуировочного раствора<br>$C=0,01 \text{ мг/см}^3$ , помещаемая в мерную колбу вместимостью $50 \text{ см}^3, \text{ см}^3$ | Содержание фторид-ионов в градуировочных растворах, $\text{мг/}50 \text{ см}^3$ |
|---------------|---|---|
| 1             | 0   | 0   |
| 2             | 0,5   | 0,005   |
| 3             | 1,0   | 0,01  |
| 4             | 1,5   | 0,015   |
| 5             | 2,0   | 0,02  |
| 6             | 3,0   | 0,03  |
| 7             | 4,0   | 0,04  |
| 8             | 5,0   | 0,05  |
| 9             | 6,0   | 0,06  |

Далее в колбы добавляют  $5 \text{ см}^3$  раствора соляной кислоты  $2 \text{ моль/дм}^3$ ,  $10 \text{ см}^3$  раствора гидроксида натрия  $2 \text{ моль/дм}^3$  и  $5 \text{ см}^3$  раствора фотометрического реагента. Раствор доводят до метки дистиллированной водой. Измеряют оптическую плотность раствора при длине волны  $590 \text{ нм}$  в кювете с толщиной оптического слоя  $10$  или  $20 \text{ мм}$ .

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать  $3$  раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

По полученным результатам строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс содержание фторид-ионов в пробе ( $\text{мг}$ ), а на оси ординат – значения оптической плотности соответствующих градуировочных растворов. Градуировочную зависимость строят методом наименьших квадратов.

### 7.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал, а также при смене партий основных реактивов, после ремонта и поверки прибора. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в таблице 2).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца для градуировки следующего условия:

$$|X - C| \leq K_p, \quad (1)$$

где  $X$  – результат контрольного измерения содержания фторид-ионов в образце для градуировки, мг;

$C$  – аттестованное содержание массовой концентрации фторид-ионов в образце для градуировки, мг;

$K_p$  – норматив оперативного контроля градуировочной характеристики при  $P=0,95$  ( $K_p = 0,19C$ ), мг.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины ее нестабильности и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

## 8 ОТБОР ПРОБ

Отбор проб следует проводить в соответствии с ГОСТ Р 50820-95 «Оборудование газоочистное и пылеулавливающее. Методы определения запыленности газопылевых потоков», ПНД Ф 12.1.1-99 «Методические рекомендации по отбору проб при определении концентрации вредных веществ (газов и паров) в выбросах промышленных предприятий» и ПНД Ф 12.1.2-99 «Методические рекомендации по отбору проб при определении концентрации взвешенных частиц (пыли) в выбросах промышленных

предприятий» при установившемся технологическом режиме работы обследуемого источника выделения загрязняющих веществ в атмосферу.

Объем газа, проходящего через газоход при рабочих и нормальных условиях, определяют согласно ГОСТ 17.2.4.06-90 «Охрана природы. Атмосфера. Методы определения скорости и расхода газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения».

Место для отбора проб выбирают на прямолинейном участке газохода на достаточном удалении от вентиляторов, задвижек, отводов и других подобных устройств.

Для отбора проб газа собирают установку по схеме, представленной в Приложении А.

Для сухих газов с температурой менее 80°C используют полиэтиленовые патроны, более 80°C – фторопластовые патроны. Патрон предварительно набивают фторопластовой стружкой. Проверяют герметичность собранной схемы следующим образом: устанавливают скорость газа около 5 см<sup>3</sup>/мин и плотно закрывают носик патрона. Если схема герметична, то уровень жидкости по шкале реометра должен опуститься до 0 в течение 1 мин.

Рассчитывают требуемую объемную скорость изокINETического отбора пробы по формуле (ГОСТ Р 50820-95 «Оборудование газоочистное и пылеулавливающее. Методы определения запыленности газопылевых потоков»):

$$V_p = 2,45 \times 10^{-3} \times d^2 \times v, \quad \frac{B \pm Pr}{(273 + t_r)} \sqrt{\frac{\rho_0 \times (273 + t_p)}{\rho_p (z - m_p)}}, \quad \text{где}$$

$d$  – диаметр входного сечения наконечника, мм;

$B$  – атмосферное давление воздуха, Па;

$P_r$  – давление (+) или разрежение (-) газа в месте отбора пробы, Па;

$t_r$  – температура газа в месте отбора пробы, °С;

$\rho_0$  – плотность газа при нормальных условиях, кг/м<sup>3</sup>;

$\rho_p$  – плотность газа, принятая при калибровке диафрагмы реометра, кг/м<sup>3</sup>;

$t_p$  – температура газа у реометра, °С;

$P_p$  – разрежение газа у диафрагмы реометра, Па.

Объемный расход не должен превышать 15 дм<sup>3</sup>/мин. Продолжительность отбора проб не менее 10 мин, исходя из того, чтобы привес был не

менее 10 мг. Патронодержатель с патроном вводится в газоход так, чтобы носик патрона находился на оси газохода и был направлен навстречу газовому потоку. Устанавливается расчетная скорость отбора проб, включается секундомер и поддерживается давление около 33,1 кПа (250 мм рт. ст.).

В процессе отбора проб сопротивление системы (равное перепаду на реометре) поддерживается постоянным. В связи с тем, что сопротивление патрона по мере забивания пылью растет, зажимом, установленным перед реометром, в начале отбора создается дополнительное сопротивление, уменьшением которого в процессе отбора компенсируется рост сопротивления патрона, и общее сопротивление системы поддерживается постоянным.

Патрон предварительно набивают фторпластовой стружкой, а затем вставляют тампон из волокна фторин, таким образом чтобы при прокачивании воздуха с расходом 12-16 дм<sup>3</sup>/мин сопротивление патрона составляло 10,6-13,3 кПа (80-100 мм рт. ст.) Перед отбором подготовленные патроны доводят до постоянной массы в эксикаторах над серной кислотой.

Патрон после отбора доводят до постоянной массы в эксикаторе и определяют привес пыли.

## 9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Фторопластовую стружку извлекают из патрона и помещают в выпарительную чашку. В патрон пробоотборника наливают небольшое количество 1 моль/дм<sup>3</sup> соляной кислоты (не более 5 см<sup>3</sup>) и внутренние стенки протирают ватным тампоном, смоченным в этой кислоте.

Содержимое патрона и тампон переносят в ту же фарфоровую чашку. Отмеряют 50 см<sup>3</sup> 4%-ого раствора гидроокиси натрия и этим раствором еще промывают патрон. Щелочной раствор собирают в чашку с фильтром.

Если анализируется электролизная пыль с высоким содержанием смолистых веществ (20% и более), то перед определением содержания фторидов необходимо сначала выделить смолистые вещества. Для этого отобранную пробу заливают органическим растворителем (бензолом и трихлорэтиленом) Через 12 ч пробу отфильтровывают, и фильтр с осадком анализируют.

Чашку помещают на песчаную баню и раствор выпаривают до влажных солей. Затем соли осторожно подсушивают, не допуская разбрызгивания. (Ватный тампон лучше поместить на стружку, так как при выпарива-

нии он может обуглиться на дне чашки и окрасить раствор). Сухой остаток солей выдерживают в течение 10-20 мин на песчаной бане. Затем соли растворяют в дистиллированной воде (для лучшего растворения осадка раствор нагревают) и после охлаждения переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>. Раствор сливают через воронку, чтобы предотвратить попадание фильтрующего материала в колбу.

Фильтр, тампон, стенки чашки промывают небольшими порциями воды (50 см<sup>3</sup>) 5-6 раз, после чего объем раствора доводят дистиллированной водой до метки. Раствор перемешивают и после отстаивания нерастворимого остатка пробы отфильтровывают. Первые порции фильтрата отбрасывают. Для дальнейшего анализа отбирают аликвоту раствора в зависимости от навески отобранной пыли. При количестве пыли в патроне до 0,01 г отбирают 5-10 см<sup>3</sup> раствора, при количестве пыли в патроне от 0,01 до 0,03 г и от 0,03 г и больше необходимо произвести соответственно 200- и 500- кратное разведение раствора.

Аликвотную часть фильтрата 10 см<sup>3</sup> помещают в стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Прибавляют 2-3 капли фенолфталеина, 5 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты 2 моль/дм<sup>3</sup>. Раствор кипятят 2-3 мин для разрушения карбонатов и удаления углекислоты. Раствор титруют до появления малиновой окраски фенолфталеина раствором гидроокиси натрия 2 моль/дм<sup>3</sup>, и затем пипеткой или бюреткой отмеряют 5 см<sup>3</sup> избытка гидроокиси натрия. Полученный раствор переливают в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>. Стенки стакана смывают водой. При перемешивании прибавляют точно отмеренные 5 см<sup>3</sup> раствора фотометрического реагента. Раствор доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и фотометрируют при длине волны 590 нм в кювете с толщиной оптического слоя 1 или 2 см. Раствором сравнения служит дистиллированная вода. Одновременно с анализом пробы проводят контрольный опыт. Вычисляют разность между оптическими плотностями контрольного и анализируемого растворов. Содержание фторид-ионов (мг) в анализируемом растворе находят по градуировочному графику.

## **10 ОБРАБОТКА (ВЫЧИСЛЕНИЕ) РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ**

Объем отобранной пробы газа ( $V_0$ , дм<sup>3</sup>) приводят к нормальным условиям по формуле:

$$V_0 = V \cdot \tau \cdot \frac{273 \cdot (P \pm \Delta P)}{101,3 \cdot (273 + t)}, \quad (2)$$

где  $V$  – объемный расход по шкале реометра,  $\text{дм}^3/\text{мин}$ ;  
 $\tau$  – время отбора пробы, мин;  
 $P$  – атмосферное давление во время отбора пробы, кПа;  
 $\Delta P$  – избыточное давление (разрежение), кПа;  
 $t$  – температура газа у реометра,  $^{\circ}\text{C}$ .

Массу солей фтористоводородной кислоты в пересчете на фторид-ион ( $m$ , мг) находят по формуле:

$$m = \frac{a \cdot K}{1000}, \quad (3)$$

где  $a$  – масса фторид-ионов, найденная по градуировочному графику, мг;  
 $K$  – коэффициент разведения раствора.

Массовая концентрации фторидов ( $X$ ,  $\text{мг}/\text{м}^3$ ):

$$X = \frac{m}{V_0} \quad (4)$$

где  $m$  – масса фторидов в отобранной пробе газа, мг;  
 $V_0$  – объем отобранной пробы газа при нормальных условиях,  $\text{м}^3$ .

## 11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения  $\bar{X}$  в документах, выдаваемых лабораторией, может быть представлен в виде:

$\bar{X} \pm \Delta$ ,  $P=0,95$ ,  $\Delta$  – показатель точности методики;

$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot \bar{X}$

Значения  $\delta$  приведены в таблице 1.

Допустимо представлять результат в виде:

$\bar{X} \pm \Delta_l$ ,  $P=0,95$ , при условии  $\Delta_l < \Delta$ ,

где  $\Delta_l$  - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

**Примечание.** Допустимо показателем точности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения:  $\Delta_l = 0,84 \Delta$ , с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

## 12 ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют в соответствии с требованиями раздела 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725-6. Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела повторяемости ( $r$ ). Значение  $r$  приведены в таблице 3.

**Таблица 3 - Диапазон измерений, значения предела повторяемости при доверительной вероятности  $P=0,95$**

| Диапазон измерений, мг/м <sup>3</sup> | Контролируемая (проверяемая) характеристика   | Значение норматива при вероятности $P=0,95$ |
|---------------------------------------|---|---|
| От 0,15 до 25 включ.                  | Модуль разности двух результатов параллельных определений массовой концентрации фторид-ионов в отобранной пробе газа (образце для контроля), отнесенный к среднему арифметическому значению | г, %<br><br>25                              |

При превышении предела повторяемости могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.



## 13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

13.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Контроль стабильности результатов измерений организуют и проводят в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Периодичность получения результатов контрольных процедур и формы их регистрации приводят в документах лаборатории, устанавливающих порядок и содержание работ по организации методов контроля стабильности результатов измерений в пределах лаборатории.

13.2 Контроль процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля.

Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры  $K_k$  с нормативом контроля  $K$ .

**Таблица 4 - Диапазон измерений, значение коэффициента контроля процедуры выполнения измерений при доверительной вероятности  $P=0,95$**

| Диапазон измерений, мг/м <sup>3</sup> | Контролируемая (проверяемая) характеристика   | Значение норматива при вероятности $P=0,95$ |
|---------------------------------------|---|---|
| От 0,15 до 25 включ.                  | Модуль отклонения результата измерений массовой концентрации фторид-ионов в образце для контроля от аттестованного значения, отнесенный к аттестованному значению | $K$ , %<br>25                               |

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, при выполнении условия:

$$K_k \leq K$$

При невыполнении данного условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении - выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Приложение А

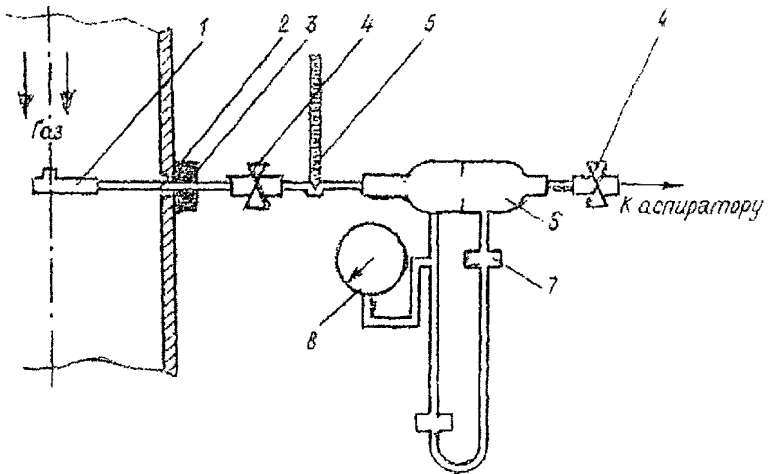


Рис. 1

Схема отбора проб

- 1 – фильтрующий патрон, 2 – пробоотборная трубка, 3 – пробка,  
 4 – регулирующие зажимы, 5 – термометр, 6 – диафрагма, 7 – реометр,  
 8 – вакуумметр.

## Приложение Б

### Расчет точной навески метилтимолового синего по кривой насыщения для приготовления раствора 0,00065 моль/дм<sup>3</sup>

Для построения кривой насыщения готовят 0,03% раствор метилтимолового синего. Для этого навеску 0,03 г метилтимолового синего растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Раствор устойчив в течение 6-8 час, поэтому готовить его необходимо перед проведением анализа.

В 8 мерных колб вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают по 2,5 см<sup>3</sup> раствора хлорокси циркония и затем добавляют 2; 3; 4; 5,5; 6; 6,5; 7; 7,5 см<sup>3</sup> 0,03% водного раствора метилтимолового синего. Раствор доводят до метки дистиллированной водой и фотометрируют относительно воды при длине волны 580 нм. Строят зависимость оптической плотности от количества прибавленного раствора метилтимолового синего (см<sup>3</sup>).

По графику определяют количество метилтимолового синего, при котором достигается предельная оптическая плотность, т.е. не наблюдается повышения оптической плотности раствора комплекса с увеличением концентрации.

*Пример* Допустим, что предельная оптическая плотность достигается при прибавлении 5,4 см<sup>3</sup> раствора метилтимолового синего что соответствует 0,00162 г реактива ( $5,4 \times 0,0003$ ) = 0,00162 г.

Для приготовления раствора фотометрического реагента требуется, чтобы найденное количество граммов индикатора метилтимолового синего содержалось в 2,5 см<sup>3</sup> этого раствора. Поэтому для приготовления 1000 см<sup>3</sup> раствора индикатора навеска реагента должна составлять:

$$0,00162 \cdot 1000 / 2,5 = 0,65 \text{ г.}$$



2755

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

## СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.02.11.157/2009

Методика выполнения измерений массовой концентрации солей фтористоводородной  
наименование измеряемой величины, объекта  
кислоты в пересчете на фторид-ион в промышленных выбросах в атмосферу  
фотометрическим методом,

и метода измерений

разработанная МУ «ГУАОККОПС» (г Волгоград),  
наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов  
вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ,  
по разработке методики выполнения измерений  
теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе

С.В. Мельневских

Зав. лабораторией

М.А. Терентьев

Дата выдачи: 24.11.2009

Срок действия: \_\_\_\_\_

**Приложение к свидетельству № 223.1.02.11.157/2009  
об аттестации методики выполнения измерений массовой концентрации солей  
фтористоводородной кислоты в пересчете на фторид-ион в промышленных выбросах  
в атмосферу фотометрическим методом**

**Т а б л и ц а 1 - Наименование определяемого компонента, диапазон измерений, значения показателей точности, правильности и повторяемости**

| Наименование определяемого компонента | Диапазон измерений, мг/м <sup>3</sup> | Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$ | Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности $P=0,95$ ), $\pm \delta_s, \%$ | Показатель точности <sup>1</sup> (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$ ), $\pm \delta, \%$ |
|---------------------------------------|---------------------------------------|--|---|--|
| Фториды                               | от 0,15 до 25 включ.                  | 9  | 17  | 25   |

**П р и м е ч а н и я.**

1 Значение показателя правильности установлено расчетно-экспериментальным методом.

2 При расчете показателя правильности учтены погрешности:

- используемых средств отбора проб;
- установления градуировочной характеристики;
- используемого метода измерений;
- обусловленные процедурой приготовления растворов, необходимых для проведения анализа отобранных проб

**Т а б л и ц а 2 – Нормативы**

| Наименование операции   | Контролируемая (проверяемая) характеристика   | Значение норматива при вероятности $P=0,95$ |
|---|---|---|
| 1 Проверка приемлемости результатов параллельных определений, полученных в условиях повторяемости | Модуль разности двух результатов параллельных определений массовой концентрации фторидов в отобранной пробе газа (образце для контроля), отнесенный к среднему арифметическому значению | $r, \%$<br><br>25                           |
| 2 Проверка стабильности градуировочного графика   | Модуль отклонения результата контрольного измерения массовой концентрации фторид-ионов в образце для градуировки от заданного (аттестованного) значения                                 | $K_{гр}, мг$<br><br>0,19-С                  |
| 3 Контроль процедуры выполнения измерений   | Модуль отклонения результата измерений массовой концентрации фторид-ионов в образце для контроля от аттестованного значения, отнесенный к аттестованному значению                       | $K, \%$<br><br>21                           |

Контроль стабильности результатов измерений организуют и проводят в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Периодичность получения результатов контрольных процедур и формы их регистрации приводят в документах лаборатории, устанавливающих порядок и содержание работ по организации методов контроля стабильности результатов измерений в пределах лаборатории.

Старший научный сотрудник  
лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ»

*Почергина*

О.В. Кочергина

<sup>1</sup> Соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата  $k = 2$ .