

ООО " ЦЕНТР ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ"

УТВЕРЖДАЮ:

Директор "Центра экологических исследований"
А.М. Царев

" — " — 2004г.
Методика действительна только с оригинальной
подписью разработчика



**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЖЕЛЕЗА (Fe^{+3}) В ПРОМЫШЛЕННЫХ
ВЫБРОСАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

№ МВИ-07-04

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации железа (Fe^{+3}) фотометрическим методом в организованных выбросах металлургического и химического производств, при механической обработке металлов, сварочных работах.

Диапазон измерений массовой концентрации Fe^{+3} от 1,0 до 1500 мг/м^3 .

Определению Fe^{+3} мешают: хром шестивалентный, окрашенные вещества (н.р. смолистые). Определению Fe^{+3} не мешают: кобальт, никель, цинк. Марганец, медь, алюминий до двукратного избытка не мешают определению.

1. Характеристики погрешности измерений

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

**) Соответствует границам абсолютной суммарной погрешности ($\pm \Delta$) при доверительной вероятности 0,95*

Область применения градуировочной характеристики от 0,15 до 0,7 мг Fe^{+3} в 100 см^3 раствора.

2. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

2.1. Средства измерения

Наименование, марка	Нормативные документы
Фотоэлектроколориметр КФК-3	ГОСТ 12085-78
Электроаспиратор М-822	ГОСТ 13478-75
Пневмометрические трубки	ГОСТ 17.2.4.06-90
Микроманометр	ГОСТ 2405-88
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2 цена деления 1°C , $0-55^\circ\text{C}$	ГОСТ 28498-90
Барометр-анероид М – 67	ГОСТ 23696-79
Секундомер, класс 3, цена деления секундной шкалы 0,2 с	ГОСТ 5072-79
Весы лабораторные специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой деления 0,1 мг, ВЛР-200-М	ГОСТ 24104-2001
Меры массы	ГОСТ 7328-82
Колбы мерные 2-50-2 2-100-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770-74
Пипетки 4-2-1, 4-2-2, 5-2-10	ГОСТ 29227-91
Цилиндр мерный вместимостью 100 см^3	ГОСТ 1770-74
ГСО состава водных растворов ионов железа, ГСО 7450 - 98	ГОСТ 8.315-97
Счетчик газа объемный диафрагменный СГК – 1,6 Государственный реестр № 17493-98	

2.2. Вспомогательные устройства

ПЗ ЭПМ 'Атмосфера' или ПТ ЭПМ 'Смог' (проботборные зонды с набором наконечников)

Стекловолокно

Стекловата

Фильтры АФА-ХП-10, АФА-ХП-20

ГОСТ Р 50820-95

ОСТ 6-11-81-77

ГОСТ 5679-74

ТУ 95-743-80

Силикагель марки КСМГ	ГОСТ 3956-78
Стаканы термостойкие В-1-100 ТС	ГОСТ 25336-82Е
Трубка резиновая полувакуумная, тип 1	ГОСТ 5496-77
Эксикатор	ГОСТ 6371-73
Электроплитка	
Песочная баня	
Фильтр стеклянный	ГОСТ 9775-69
Воронки для фильтрования, стеклянные В-25-50- ХС	ГОСТ 25336-82

2.3. Реактивы

Железо металлическое восстановленное	ТУ 6-09-2227-72
Кислота соляная, х.ч. ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$)	ГОСТ 3118-77
Аммиак водный, ч.д.а. 25%	ГОСТ 3760-79
Кислота азотная, х.ч. ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$)	ГОСТ 4461-77
Кислота сульфосалициловая, ч.д.а.	ГОСТ 4478-78
Аммоний хлористый, х.ч.	ТУ 6-09-587-75
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72

Примечание: могут быть использованы средства измерений, оборудование и реактивы, не уступающие по своим характеристикам вышеперечисленным.

2. Метод измерения

Метод основан на:

- отборе соединений железа в фильтрующий патрон со стекловатой и стекловолокном или на фильтры АФА-ХП-10, АФА-ХП-20, с помощью электроасpirатора;
- переводе отобранной пробы в раствор;
- взаимодействии Fe^{+3} с сульфосалициловой кислотой в щелочной среде;
- измерении оптической плотности раствора фотоэлектроколориметром при длине волны 430 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

4. Требования безопасности

При отборе проб, выполнении измерений массовой концентрации Fe^{+3} необходимо соблюдение требований техники безопасности (ТБ) при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.018-86 и ГОСТ 12.1.007-76, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79. Работы на высоте следует проводить в соответствии с СНиПШ - 4-80. При отборе проб все исполнители должны быть проинструктированы по условиям безопасной работы на предприятии.

5. Требования к квалификации оператора

К отбору проб и выполнению измерений и обработке результатов допускаются лица, имеющие высшее или среднее специальное химическое образование и 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 $(20 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$,

атмосферное давление (84,0-106,7) кПа, (630-800) 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 %.

газовоздушная смесь, поступающая на газовый счетчик, должна соответствовать температуре 20±10°С.

Примечание: метод внутренней фильтрации является приоритетным.

7. Подготовка к выполнению измерения

7.1. Подготовка фильтров АФА-ХП к измерениям

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

7.2. Подготовка патрона со стекловолокном и стекловатой к измерениям

7.2.1. Подготовка стекловаты и стекловолокна

Необходимое количество стекловолокна и стекловаты для нескольких серий измерений помещают в термостойкие стаканы, заливают содержимое стаканов разбавленной соляной кислотой (1:1) и кипятят в течение 5 минут. Раствор кислоты выливают из стаканчиков и процедуру повторяют. Затем содержимое стаканчиков промывают дистиллированной водой до нейтральной среды и переносят в стеклянные воронки с пористым фильтром, после того как вода стечет, стекловату и стекловолокно сушат в сушильном шкафу до постоянного веса. Хранят в эксикаторе.

7.2.2. Перед отбором проб патроны подготавливают в соответствии с ГОСТ Р 50820-95.

Сухие и чистые стальные патроны сначала плотно набивают стекловатой (~40-50 мг), а затем, не очень плотно, стекловолокном (~0,4-0,5 г). Патроны набивают так, чтобы разрежение, создаваемое сопротивлением стекловолокна и стекловаты, находилось в интервале 300 ÷ 400 мм вод. ст.

7.2.3. Для проверки разрежения в лаборатории собирают установку в соответствии с рис 1. Вход на U-манометр закрыт зажимом. Включают аспиратор и устанавливают объемный расход 15 дм³/мин. Зажим с U-манометра снимают и измеряют разницу между высотами воды в коленах манометра ($\Delta P_{\text{установка}}$, мм вод.ст.). Измерения проводят не менее трех раз, затем результаты усредняют. Значение разрежения записывают в журнале. Для перевода мм вод. ст. в мм рт. ст. измеренное значение разрежения делят на коэффициент 13,5.

7.2.4. Каждому патрону присваивают номер и помещают его в отдельный контейнер вертикально, закрыв пробкой. Аналогично готовят холостой патрон для серии измерений.

7.3. Приготовление раствора хлорида аммония 2 моль/дм³ (2 н.)

В колбе вместимостью 100 см³, в дистиллированной воде растворяют навеску NH₄Cl 10,7 г, доводят до метки. Срок хранения один месяц в колбе с притертой пробкой.

7.4. Приготовление 20% -ного раствора сульфосалициловой кислоты

20 г сульфосалициловой кислоты растворяют в 80 см³ дистиллированной воды. Срок хранения один месяц в колбе с притертой пробкой.

7.5. Приготовление раствора азотной кислоты, разбавленной 1:1

В колбу с 50 см³ дистиллированной воды медленно вносят 50 см³ концентрированной азотной кислоты. Срок хранения неограничен в колбе с притертой пробкой.

7.6. Приготовление раствора соляной кислоты, разбавленной 1:1

В колбу с 50 см³ дистиллированной воды медленно вносят 50 см³ концентрированной соляной кислоты. Срок хранения неограничен в колбе с притертой пробкой.

7.7. Приготовление поглотительного раствора, для отбора мелкодисперсного аэрозоля соединений железа (н.р. мартеновские печи)

В колбу вместимостью 100 см³, с 50 см³ дистиллированной воды, внести 0,9 см³ концентрированной соляной кислоты и 0,1 см³ концентрированной азотной кислоты, довести до метки дистиллированной водой. Срок хранения шесть месяцев в колбе с притертой пробкой.

7.8 Приготовление растворов для построения градуировочной характеристики

7.8.1. Раствор А (исходный)

0,5 г железа металлического восстановленного, помещают в термостойкий стакан, осторожно приливают 10 см³ раствора, состоящего из 9 см³ разбавленной соляной кислоты (1:1) и 1 см³ разбавленной азотной кислоты (1:1), устанавливают на песочную баню при t ~100°C (следить, чтобы раствор не выплеснуло), выпаривают, почти, досуха. Снимают стаканчик с бани, остужают. Содержимое стаканчика количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ раствором соляной кислоты, разбавленной (1:1). Массовая концентрация Fe⁺³ в исходном растворе А составляет 10 мг/см³. Срок хранения раствора 6 месяцев в колбе с притертой пробкой в холодильнике. Исходный раствор можно приготовить путем разбавления, используя ГСО 7450 – 98.

7.8.2. Раствор Б (рабочий)

1,00 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки дистиллированной водой. Массовая концентрация Fe⁺³ в рабочем растворе Б составляет 0,10 мг/см³. Раствор готовить перед использованием.

7.9. Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы с массой Fe⁺³ от 0,1 до 0,7 мг готовят в мерных колбах вместимостью 100 см³ в соответствии с табл.1. Используют для этого рабочий раствор Б.

Приготовление градуировочных растворов (ГР) с массой Fe⁺³ от 0,1 до 0,7 мг

Таблица 1

Номер ГР	Хол.	1	2	3	4	5	6	7
Объём раствора Б, см ³	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
Масса Fe ⁺³ , мг	0	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70
Объём дистиллированной воды, см ³	До 80 см ³							
Объём раствора NH ₄ CL, см ³	По 2,0 см ³							
Объём раствора сульфосалициловой к-ты, см ³	По 2,0 см ³							
Объём аммиака, см ³	По 2,0 см ³							

Содержимое колб доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Оптическую плотность градуировочных растворов измеряют при длине волны 430 нм в кюветках с толщиной поглощающего слоя 10 мм через 10 мин после их приготовления.

7.10. Градуировку проводят по трем сериям градуировочных растворов, приготовленных по п.7.9. Каждый раствор заливают в кювету и фотометрируют относительно холостого раствора. Результаты для трех серий измерений оптических плотностей растворов усредняют. Получают значение оптической плотности (\bar{D}_i), где индекс i соответствует номеру градуировочного раствора по таблице 1.

Проводят проверку приемлемости (контроль сходимости) результатов измерений оптической плотности.

Результаты признают приемлемыми при выполнении для каждого раствора условия:

$$100 (D_{\max} - D_{\min}) / \bar{D} \leq r_{D, n} \quad (1)$$

где $r_{D, n}$ - норматив (допускаемое расхождение результатов n измерений) для доверительной вероятности 0,95.

При градуировке $n=3$ и $r_{D, 3} = 7\%$.

Если результаты измерений не удовлетворяют указанному условию, то необходимо проверить чистоту посуды и реактивов, а так же исправность прибора.

Градуировочную характеристику представляют в виде линейного уравнения:

$$D = A + Bm, \quad (2)$$

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

m - масса Fe^{+3} в 100 см^3 раствора, мг,

A и B - коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов по формулам 3 и 4:

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

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

i - номер градуировочного раствора;

m_i - масса Fe^{+3} i -го градуировочного раствора, мг.

n - количество градуировочных растворов, $n=7$

$$B = \frac{n \sum m_i \bar{D}_i - \sum m_i \sum \bar{D}_i}{n \sum m_i^2 - (\sum m_i)^2} \quad (4)$$

Проводят проверку приемлемости градуировочной характеристики.

Градуировочную характеристику признают приемлемой при выполнении условия:

$$\sqrt{\frac{\sum [\bar{D}_i - (A + Bm_i)]^2 \times 100^2}{(n-2) \times \left(\frac{\sum \bar{D}_i}{n} \right)^2}} \leq K_r \quad (5)$$

где K_r – норматив контроля, %,
 \bar{D}_i – оптическая плотность i -го градуировочного раствора, е.о.п.,
(среднее арифметическое результатов по трем сериям измерений)
 n – количество градуировочных растворов; $n=7$,
 $K_r = 3 \%$.

8. Выполнение измерений

8.1 Отбор проб

Отбор проб следует проводить в соответствии с ГОСТ Р 50820-95 при установившемся технологическом режиме работы обследуемого источника выделения загрязняющих веществ в атмосферу. Место для отбора проб выбирают на прямолинейном участке газохода. Прямолинейный участок должен иметь длину не менее 5-6 диаметров газохода до места отбора проб и 3-4 диаметров после места отбора проб. Не следует выбирать место отбора проб вблизи задвижек, дросселей, диффузоров, колен и вентиляторов.

Условия отбора проб при разных ожидаемых массовых концентрациях соединений железа (Fe^{+3})

Таблица 2

Ожидаемая массовая концентрация Fe^{+3} в газопылевом потоке, $мг/м^3$	от 1 до 8	от 8 до 100	от 100 до 1500
Ориентировочные условия отбора:			
объемный расход, $дм^3/мин.$,	15		
время отбора, мин.	20		
Ожидаемая накопленная масса Fe^{+3} , мг	от 0,3 до 2,4	от 2,4 до 30	от 30 до 450

8.1.1. В случае, когда из источника загрязнения атмосферы (ИЗА) летит фракция соединений железа, которая улавливается фильтром или патроном (нет проскока), собирают установку в соответствии с рис.2

8.1.2. В случае, когда из ИЗА летит мелкодисперсная фракция соединений железа, которая не полностью улавливается фильтром или патроном (мартеновские печи), собирают установку для отбора пробы в соответствии с рис.3. В этом случае, после фильтра или патрона устанавливают большой поглотитель Рыхтера с 20 см^3 поглотительного раствора, приготовленного по п.7.7.

8.1.3. Проверяют схему на герметичность: включают электроаспиратор, устанавливают расход газового потока примерно $15 \text{ дм}^3/мин.$, 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 изокинетичности во входном сечении пробоотборного зонда. Скорость газоздушной смеси в газоходе определяют в соответствии ГОСТ 17.2.4.06-90.

Расчёт необходимого объёмного расхода газа при отборе пробы проводят на основе формулы (6).

$$V_r = \frac{3,14 \cdot d^2 \cdot 10^{-4} \cdot W_r \cdot 10 \cdot 60}{4} = 4,71 \cdot 10^{-2} \cdot d^2 \cdot W_r \quad (6)$$

где V_r - необходимый объёмный 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 газозвушной смеси через всю пробоотборную систему ее объем изменяется за счёт изменения температуры и сопротивления у ротаметра. Объемный расход газа, проходящий через ротаметр, рассчитывают по формуле:

$$V_p = \frac{V_z(273 + t_p)(P \pm \Delta P_z)}{(273 + t_z)[P - (\Delta P_{\text{установка}} \pm \Delta P_z)]} \quad (7)$$

где V_p - объёмный расход газа, проходящий через счетчик и ротаметр, $\text{дм}^3/\text{мин}$,

t_p - температура газа у ротаметра, $^{\circ}\text{C}$,

P - атмосферное давление, мм рт. ст.,

ΔP_r - избыточное давление (+), разрежение (-) в газоходе, мм рт. ст.,

t_r - температура газа в газоходе, $^{\circ}\text{C}$,

$\Delta P_{\text{установка}}$ - разрежение, измеренное в условиях лаборатории, мм рт. ст.

Время отбора пробы в соответствии с ГОСТ 17.2.3.02-78, должно составлять 20 минут, объём отобранной пробы, примерно, составлял 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. Пробу передают в лабораторию для анализа.

8.1.4. После отбора пробы на фильтр (метод внешней фильтрации) или мелкодисперсного аэрозоля (в схему отбора пробы включен поглотитель) пробоотборный зонд промывают $10 \div 20 \text{ см}^3$ раствора соляной кислоты (1 см^3 концентрированной HCL в 100 см^3 дистиллированной воды). Смыв помещают в стеклянную склянку и передают в лабораторию для анализа.

8.2. Анализ проб

Перевод определяемого вещества в раствор

8.2.1. Если отбор пробы проводился на фильтр, то осторожно освобождают его от фильтродержателя, разворачивают и переносят в термостойкий стаканчик вместимостью $100 - 150 \text{ см}^3$. Количественно переносят в него смыв с зонда и ставят на песочную баню для выпаривания. Затем заливают 10 см^3 раствора, состоящего из 9 см^3 разбавленной соляной кислоты (1:1) и 1 см^3 разбавленной азотной кислоты (1:1), ставят на песочную баню ($\sim t = 100^{\circ}\text{C}$) и выпаривают, почти, досуха. Стаканчик остужают и количественно переносят содержимое в мерную колбу в соответствии с табл.3, раствором соляной кислоты (1 см^3 концентрированной соляной кислоты в 100 см^3 дистиллированной воды) фильтруя через стеклянный фильтр. Доводят раствором соляной кислоты до метки, полученный раствор перемешивают. Раствор устойчив в течение месяца в стеклянной посуде с притертой пробкой в холодильнике.

8.2.2. Если отбор пробы проводился в соответствии с рис. 3 (с поглотителем Рыхтера), то в термостойкий стаканчик количественно переносят так же содержимое поглотителя, ополаскивая его раствором соляной кислоты. Затем поступают в соответствии с п. 8.2.1.

8.2.3. Если отбор пробы проводился в патроны, осторожно извлекают пинцетом стекловолотно и стекловату над термостойким стаканчиком и помещают её в этот стаканчик. Ополаскивают патрон 10 см^3 раствора, состоящего из 9 см^3 разбавленной соляной кислоты (1:1) и 1 см^3 разбавленной азотной кислоты (1:1), и ставят на песочную баню. Затем поступают как в п. 8.2.1.

8.2.4. Холостой фильтр (холостой патрон) обрабатывают аналогичным образом.

Ожидаемая массовая концентрация Fe^{+3} в газопылевом потоке, mg/m^3	от 1 до 8	от 8 до 100	от 100 до 1500
Вместимость мерной колбы, $V_{\text{колба 1}}, cm^3$	50	100	100 (из этой колбы взять $15,0 cm^3 (V_{\text{аликвота 2}})$ и поместить в колбу ($V_{\text{колба 2}}$) вместимостью $100 cm^3$, довести до метки дистиллированной водой)
Аликвота на анализ, $V_{\text{аликвота 1}}, cm^3$	от 25 до 15	от 5 до 2	от 3,0 до 1,0
Ожидаемый диапазон масс Fe^{+3} в анализируемом растворе, мг	от 0,15 до 0,72	от 0,12 до 0,6	от 0,14 до 0,68

Для анализа готовят две параллельные пробы раствора. Каждую аликвоту, в соответствии с табл. 3, помещают в мерную колбу. Затем в соответствии с п.7.9 и фотометрируют относительно холостого раствора при длине волны 430 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм через 10 мин после их приготовления.

9. Обработка результатов измерений

9.1. Вычисляют среднее значение оптической плотности анализируемого раствора по формуле

$$D = \frac{(D' + D'')}{2} \quad (8)$$

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

Проверяют приемлемость результатов измерений оптической плотности по формуле (1) при $n=2$ и $r_{D,2} = 6\%$ - норматив при анализе.

9.2. Вычисляют массу Fe^{+3} в $100 cm^3$ анализируемого раствора (m , мг) по формуле:

$$m = \frac{D - A}{B} \quad (9)$$

где A и B - коэффициенты, найденные по формулам (3) и (4).

9.3. По показаниям газового счетчика находят значение объема отобранной пробы, $V_{\text{счетчик}}, m^3$.

Объем отобранной пробы газа приводят к нормальным условиям (V_0, m^3) по формуле:

$$V_0 = \frac{273 \times V_{\text{счетчик}} [P - (\Delta P_{\text{установки}} \pm \Delta P_z)]}{760 \times (273 + t_p)} \quad (10)$$

где P - атмосферное давление, мм рт. ст.,
 ΔP_r - разрежение (-), давление (+) в газоходе, мм рт.ст.,
 t_p - температура газовой пробы перед ротаметром, $^{\circ}C$,
 $\Delta P_{\text{установки}}$ - разрежение в установке, мм рт. ст. (рис. 1).

9.4. Массовую концентрацию Fe^{+3} (C , mg/m^3) в отобранной пробе в диапазоне от 1,0 до 100 mg/m^3 рассчитывают по формуле (11), в диапазоне от 100 до 1500 mg/m^3 по формуле (12):

$$C = \frac{m \times V_{\text{колба1}}}{V_{\text{аликвота1}} \times V_0} \quad (11)$$

где $V_{\text{колба1}}$ - объем колбы для первичного разбавления солей Fe^{+3} , см^3 ,
 $V_{\text{аликвота1}}$ - объем аликвоты для анализа, см^3 .

$$C = \frac{m \times V_{\text{колба1}} \times V_{\text{колба2}}}{V_{\text{аликвота1}} \times V_{\text{аликвота2}} \times V_0} \quad (12)$$

где $V_{\text{колба2}}$ - объем колбы для вторичного разбавления растворов солей Fe^{+3} , см^3 ,
 $V_{\text{аликвота2}}$ - объем аликвоты для вторичного разбавления раствора солей Fe^{+3} ,
 см^3 .
 ($V_{\text{колба1}} = 50$ или 100 см^3 , $V_{\text{колба2}} = 100 \text{ см}^3$, $V_{\text{аликвота1}}$ - от 1 до 25 см^3 , $V_{\text{аликвота2}} = 15$
 см^3).

10. Контроль точности измерений

10.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводится при постоянной работе не реже одного раза в квартал, а так же при смене реактивов, места положения фотоэлектроколориметра. Контроль проводится по градуировочному раствору, приготовленному в соответствии с п. 7.9; 7.10. Для проведения контроля используется контрольный раствор, идентичный градуировочному раствору 3 по табл. 1. Раствор готовится три раза. Результат контроля признается положительным при выполнении условий (1) и (13):

$$\frac{|m_k - m_i|}{m_i} \cdot 100 \leq K_p \quad (13)$$

где K_p - норматив контроля, %.

m_i - масса Fe^{+3} в 100 см^3 градуировочного раствора 3 ($m_3 = 0,30 \text{ мг}$),

m_k - масса Fe^{+3} , (мг) в 100 см^3 контрольного раствора, рассчитанная по формуле:

$$m_k = \frac{D_k - A}{B} \quad (14)$$

где D_k - оптическая плотность контрольного раствора (среднее арифметическое результатов трёх измерений) относительно холостой пробы, приготовленного в соответствии с п.7.9 табл.1 (градуировочный раствор 3)),

A, B - коэффициенты по формулам (3) и (4),

$K_p = 10 \%$.

10.2 Контроль правильности результатов измерений массы железа, нанесенной в патрон

Данная контрольная операция позволяет выявить значимые систематические погрешности, возникающие на стадиях, следующих за отбором пробы. Контроль осуществляют на этапе освоения МВИ, при оценке пригодности методики для конкретного источника загрязнений, а также по требованию организации, осуществляющей контроль за деятельностью лаборатории.

Добавка железа на патрон осуществляется весовым методом. В табл.3 приведены ориентировочные массы железа, которые могут быть накоплены при отборе пробы (от 0,3

до 450 мг). Взвешивают навеску железа в соответствии с приведенным диапазоном ($m_{\text{взвеш.}}$) с погрешностью не более $\pm 0,2$ мг.

Пробоподготовку и анализ проводят с соответствии с п. 8.2.

Массу железа в контрольном образце (m_{k1} , мг) определяют по формулам (15) или (16):

$$m_{k1} = \frac{m \times V_{\text{колба1}}}{V_{\text{аликвота1}}} \quad (15)$$

$$m_{k1} = \frac{m \times V_{\text{колба1}} \times V_{\text{колба2}}}{V_{\text{аликвота1}} \times V_{\text{аликвота2}}} \quad (16)$$

Результат признается положительным при выполнении условия (17).

$$\frac{|m_{k1} - m_{\text{взвеш.}}|}{m_{\text{взвеш.}}} \cdot 100 \leq K_n \quad (17)$$

где K_n – норматив контроля;

$$K_n = 15 \%$$

Примечание:

При постоянной работе рекомендуется регистрировать результаты контроля на контрольных картах (карте средних значений для m_i и карте размахов для D), 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.

11. Оформление результатов измерений

Результат измерения записывается в виде:

$$(C \pm 0,25C) \text{ мг/м}^3 \quad (P = 0,95) \quad (18)$$

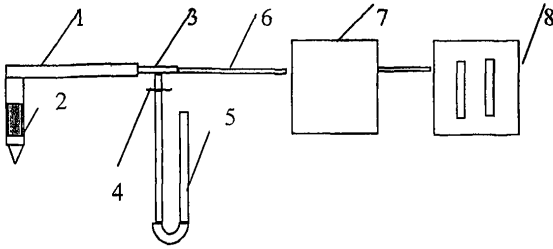


Рис 1. Схема установки для измерения $\Delta P_{установка}$ в условиях лаборатории

1 – пробоотборный зонд, 2 – патрон, 3 – тройник, 4 – зажим, 5 – манометр, 6 – резиновый шланг, 7 – газовый счетчик, 8 – аспиратор

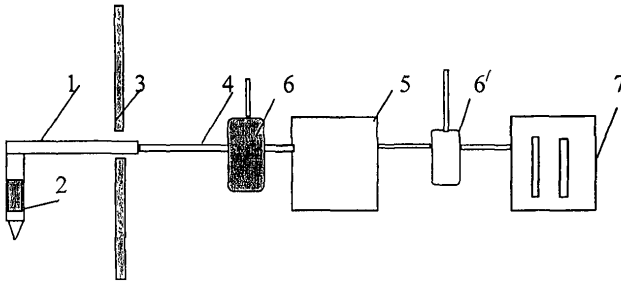


Рис 2. Схема отбора проб

1 – пробоотборный зонд, 2 – патрон, 3 – газоход, 4 – резиновый шланг, 5 – газовый счетчик, 6 – сосуды с термометром и силикагелем, 6' – сосуд с термометром, 7 – аспиратор

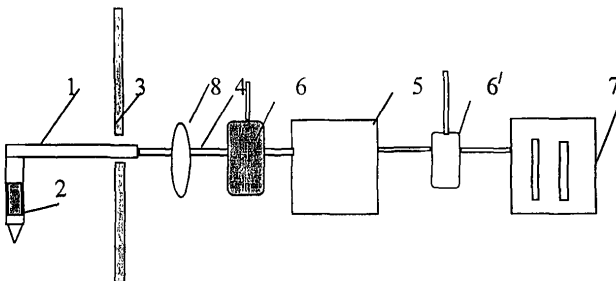


Рис 3. Схема отбора проб

1 – пробоотборный зонд, 2 – патрон, 3 – газоход, 4 – резиновый шланг, 5 – газовый счетчик, 6 – сосуды с термометром и силикагелем, 6' – сосуд с термометром, 7 – аспиратор, 8 – поглотитель Рыхтера.

КОМИТЕТ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ

VNIIMENDELEYEV INSTITUTE FOR
METROLOGY
(VNIIM)



ГОСУДАРСТВЕННОЕ
ПРЕДПРИЯТИЕ
"ВНИИМ им. Д. И. Менделеева"

State Centre for Measuring
Instrument Testing and Certification

Государственный сертификационный
испытательный центр средств измерений

8 Moskovsky pr.
L. Petersburg
198003, Russia

Fax (812) 143 01 14

Phone (812) 251 76 01

(812) 259 97 59

E-mail: hal@vniim.spb.su

198005

Санкт-Петербург

Московский пр., 19

Fax (812) 143 01 14

Телефон (812) 251 76 01

(812) 259 97 59

Телетайп 821 788

E-mail: hal@vniim.spb.su

**СВИДЕТЕЛЬСТВО
CERTIFICATE
OF COMPLIANCE**

об аттестации МВИ

№ 242/75 - 2004

Методика выполнения измерений массовой концентрации железа (Fe^{3+}) в промышленных выбросах, разработанная ООО «Центр экологических исследований» (194021, Санкт-Петербург, ул. Карбышева, д. 7) и регламентированная в документе МВИ-07-04 (Санкт-Петербург, 2004), 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 23 июля 2004 г.

Руководитель научно-исследовательского
отдела государственных эталонов в

области физико-химических измерений  А. Конопелько

Научно-исследовательский
институт охраны
атмосферного воздуха
НИИ Атмосфера



Scientific Research Institute
for Atmospheric Air
Protection
SRI Atmosphere

194021, С.-Петербург,
ул.Карбышева, д.7
Тел.: (812) 2478662
Факс: (812) 2478661. Телекс: 122612

194021, St.-Petersburg, Russia
Karbyshev st., 7.
Phone: (812) 2478662
Fax: (812) 2478661

ЭКСПЕРТНОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

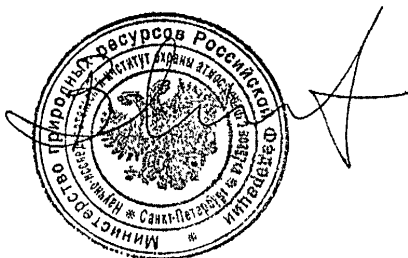
№ 229/33-09
от 23.07.2004 г.

В НИИ Атмосфера рассмотрена «Методика выполнения измерений массовой концентрации железа (Fe^{+3}) в промышленных выбросах фотометрическим методом», № МИ-07-04, представленная ООО «Центром экологических исследований».

По результатам экспертизы методика соответствует требованиям действующих государственных стандартов и других нормативных документов в области охраны атмосферного воздуха и может быть использована для выполнения измерений массовой концентрации железа (Fe^{+3}) в промышленных выбросах фотометрическим методом в диапазоне от 1,0 до 1500 мг/м³.

Срок действия методики 5 лет.

Директор



В.Б. Миляев

Звягина Н.Н.
(812) 2473424

Метрологические характеристики МВИ

Диапазон измерений массовой концентрации железа (Fe^{+3})
от 1,0 до 1500 мг/м^3

Расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата 2)* 0,25 С, где С – результат измерений суммарной массовой концентрации железа (Fe^{+2}), мг/м^3

*С соответствует границам абсолютной погрешности ($\pm \Delta$) при доверительной вероятности 0,95

Нормативы контроля точности результатов измерений:

Наименование операции	№ пункта в документе на МВИ	Контролируемая характеристика	Норматив
Проверка приемлемости результатов измерений оптической плотности раствора	7.10, 9.1	Размах μ результатов измерений оптической плотности раствора, отнесенный к среднему арифметическому * при градуировке и контроле ($n=3$) * при анализе ($n=2$)	(для $P=0,95$) $\tau_{0,1} = 7\%$ $\tau_{0,2} = 6\%$
Проверка приемлемости градуировочной характеристики	7.10	Вычисляется по формуле (5) МВИ.	$K = 1\%$
Контроль стабильности градуировочной характеристики	10.1	Модуль относительного отклонения результата измерений массы Fe^{+3} в 100 см^3 контрольного раствора от значения массы, присвоенного раствору	$K = 10\%$
Контроль правильности измерений массы железа, нанесенной на фильтр	10.2	Модуль относительного отклонения результата измерений массы Fe^{+3} , нанесенной на фильтр, от значения массы навески	$K = 15\%$

Руководитель лаборатории к.т.н.
Тел: 812-3239640



Г.Р. Нехиховский

Методика прошла с положительным результатом экспертизу в НИИ "АТМОСФЕРА"
Минприроды РФ (Экспертное заключение №229/33-09 от 23.07.2004 г.)



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

Федеральное государственное
унитарное предприятие
"Научно-исследовательский институт
охраны атмосферного воздуха"
ФГУП "НИИ Атмосфера"

Federal State Unitary Enterprise
"Scientific Research Institute
of Atmospheric Air Protection"
FSUE "SRI Atmosphere"

194021, г. Санкт-Петербург,
ул. Карбышева, 7
тел.: (812) 297-8662
факс: (812) 297-8662
E-mail: info@nii-atmosphere.ru
ОКПО: 23126426 ОКОГУ: 13376
ОГРН: 1027801575724 ИНН: 7802038234

194021, St. Petersburg, Russia.
Karbyshev st, 7
Phone.: (812) 297-8662
Fax (812) 297-8662
E-mail: info@nii-atmosphere.ru

Исх. № *09-2-422/09-0* от 08.06.09
На № 24 от 18.05.09

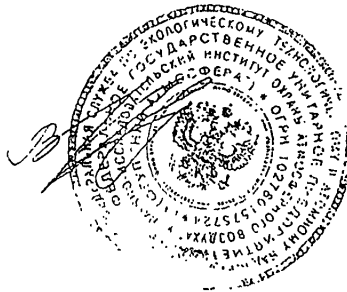
Генеральному директору
ООО «ЦЭИ»
А.М. Царёву

О продлении срока действия
экспертного заключения на МВИ

194021, г. Санкт-Петербург
ул. Карбышева, 7

Настоящим письмом срок действия экспертного заключения НИИ Атмосфера №229/33-09 от 23.07.2004 года на «Методику выполнения измерений массовой концентрации железа (Fe+3) в промышленных выбросах фотометрическим методом (МВИ-07-04)» продлен до 23.07.2014 года.

И.о. директора



А.Ю. Недра



НИИ АТМОСФЕРА

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

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

Исх № *09-2-36/140* от 06.02.2014 г.

Руководителю предприятия
(организации)

О продлении срока

Настоящим письмом срок действия «Методика выполнения измерений массовой концентрации железа (Fe^{+3}) в промышленных выбросах фотометрическим методом (МВИ-07-04)» (свидетельство о метрологической аттестации № 242/75-2004 от 23.07.2004 г.) продлен до 23.07.2019 года.

И.О. генерального директора



С.Э. Левен

Исп. Л.И.Короленко
Тел/факс: (812) 380-92-41