

ООО " ЦЕНТР ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ"

УТВЕРЖДАЮ:

Директор "Центра экологических исследований"  
А.М. Царев

" — " — 2004г.  
Методика действительно только с оригинальной  
методикой разработки



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

**№ МВИ-07-04**

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

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

Определению  $\text{Fe}^{+3}$  мешают: хром шестивалентный, окрашенные вещества (н.р. смолистые). Определению  $\text{Fe}^{+3}$  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,  $\text{мг/м}^3$ .

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

Область применения градуировочной характеристики от 0,15 до 0,7  $\text{мг Fe}^{+3}$  в 100  $\text{см}^3$  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 °С, 0-55 °С	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 $\text{см}^3$	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' (пробоотборные зонды с набором наконечников)	ГОСТ Р 50820-95
Стекловолокно	ОСТ 6-11-81-77
Стекловата	ГОСТ 5679-74
Фильтры АФА-ХП-10, АФА-ХП-20	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	ГОСТ 25336-82
В-25-50- ХС	

### 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  $\text{Fe}^{+3}$  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  $\text{Fe}^{+3}$  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  $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ ,

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 дм<sup>3</sup>/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/дм<sup>3</sup> (2 н.)

В колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup>, в дистиллированной воде растворяют навеску NH<sub>4</sub>Cl 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 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Срок хранения один месяц в колбе с притертой пробкой.

### 7.5. Приготовление раствора азотной кислоты, разбавленной 1:1

В колбу с 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды медленно вносят 50 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты. Срок хранения неограничен в колбе с притертой пробкой.

#### 7.6. Приготовление раствора соляной кислоты, разбавленной 1:1

В колбу с 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды медленно вносят 50 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup>, с 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, внести 0,9 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты и 0,1 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> раствора, состоящего из 9 см<sup>3</sup> разбавленной соляной кислоты (1:1) и 1 см<sup>3</sup> разбавленной азотной кислоты (1:1), устанавливают на песочную баню при  $t \sim 100^\circ\text{C}$  (следить, чтобы раствор не выплеснуло), выпаривают, почти, досуха. Снимают стаканчик с бани, остужают. Содержимое стаканчика количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> раствором соляной кислоты, разбавленной (1:1). Массовая концентрация  $\text{Fe}^{+3}$  в исходном растворе А составляет 10 мг/см<sup>3</sup>. 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 см<sup>3</sup> раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки дистиллированной водой. Массовая концентрация  $\text{Fe}^{+3}$  в рабочем растворе Б составляет 0,10 мг/см<sup>3</sup>. Раствор готовить перед использованием.

#### 7.9. Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы с массой  $\text{Fe}^{+3}$  от 0,1 до 0,7 мг готовят в мерных колбах вместимостью 100 см<sup>3</sup> в соответствии с табл.1. Используют для этого рабочий раствор Б.

Приготовление градуировочных растворов (ГР) с массой  $\text{Fe}^{+3}$  от 0,1 до 0,7 мг

Таблица 1

Номер ГР	Хол.	1	2	3	4	5	6	7
Объём раствора Б, см <sup>3</sup>	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
Масса $\text{Fe}^{+3}$ , мг	0	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70
Объём дистиллированной воды, см <sup>3</sup>	До 80 см <sup>3</sup>							
Объём раствора $\text{NH}_4\text{CL}$ , см <sup>3</sup>	По 2,0 см <sup>3</sup>							
Объём раствора сульфосалициловой к-ты, см <sup>3</sup>	По 2,0 см <sup>3</sup>							
Объём аммиака, см <sup>3</sup>	По 2,0 см <sup>3</sup>							

Содержимое колб доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Оптическую плотность градуировочных растворов измеряют при длине волны 430 нм в кюветах 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  $\text{Fe}^{+3}$  в 100  $\text{см}^3$  раствора, мг,

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

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

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  $\text{Fe}^{+3}$   $i$ -го градуировочного раствора, мг.

$n$  - количество градуировочных растворов,  $n=7$

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

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 <sup>3</sup>	от 1 до 8	от 8 до 100	от 100 до 1500
Ориентировочные условия отбора: объемный расход, дм <sup>3</sup> /мин., время отбора, мин.	15 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<sup>3</sup> поглотительного раствора, приготовленного по п.7.7.

8.1.3. Проверяют схему на герметичность: включают электроаспиратор, устанавливают расход газового потока примерно 15 дм<sup>3</sup>/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 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:

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

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

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

$P$  - атмосферное давление,  $\text{мм рт. ст.}$ ,

$\Delta P_z$  - избыточное давление (+), разрежение (-) в газоходе,  $\text{мм рт. ст.}$ ,

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

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

Время отбора пробы в соответствии с ГОСТ 17.2.3.02-78, должно составлять 20 минут, объем отобранной пробы, примерно, составлял  $300 \text{ дм}^3$ . Объемный 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 ( $1 \text{ см}^3$  концентрированной  $\text{HCl}$  в  $100 \text{ см}^3$  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  $10 \text{ см}^3$  раствора, состоящего из  $9 \text{ см}^3$  разбавленной соляной кислоты (1:1) и  $1 \text{ см}^3$  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 ( $1 \text{ см}^3$  концентрированной соляной кислоты в  $100 \text{ см}^3$  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  $10 \text{ см}^3$  раствора, состоящего из  $9 \text{ см}^3$  разбавленной соляной кислоты (1:1) и  $1 \text{ см}^3$  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.



## Условия подготовки пробы для выполнения анализа

Таблица 3

Ожидаемая массовая концентрация $\text{Fe}^{+3}$ в газопылевом потоке, $\text{мг/м}^3$	от 1 до 8	от 8 до 100	от 100 до 1500
Вместимость мерной колбы, $V_{\text{колба 1}}, \text{см}^3$	50	100	100 (из этой колбы взять $15,0 \text{ см}^3 (V_{\text{аликвота 2}})$ и поместить в колбу $(V_{\text{колба 2}})$ вместимостью $100 \text{ см}^3$ , довести до метки дистиллированной водой)
Аликвота на анализ, $V_{\text{аликвота 1}}, \text{см}^3$	от 25 до 15	от 5 до 2	от 3,0 до 1,0
Ожидаемый диапазон масс $\text{Fe}^{+3}$ в анализируемом растворе, $\text{мг}$	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  $\gamma_{D,2} = 6\%$  - норматив при анализе.

9.2. Вычисляют массу  $\text{Fe}^{+3}$  в  $100 \text{ см}^3$  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,  $V_{\text{счетчик}}, \text{м}^3$ .

Объем отобранной пробы газа приводят к нормальным условиям ( $V_0, \text{м}^3$ ) 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.,

$\Delta P_r$  - разрежение (-), давление (+) в газоходе, мм рт.ст.,

$t_p$  - температура газовой пробы перед ротаметром,  $^{\circ}\text{C}$ ,

$\Delta P_{\text{установки}}$  - разрежение в установке, мм рт. ст. (рис. 1).

9.4. Массовую концентрацию  $\text{Fe}^{+3}$  ( $C$ ,  $\text{мг/м}^3$ ) в отобранной пробе в диапазоне от 1,0 до 100  $\text{мг/м}^3$  рассчитывают по формуле (11), в диапазоне от 100 до 1500  $\text{мг/м}^3$  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  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{см}^3$ ,  
 $V_{\text{аликвота1}}$  - объем аликвоты для анализа,  $\text{см}^3$ .

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

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

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

$m_k$  - масса  $\text{Fe}^{+3}$ , (мг) в  $100 \text{ см}^3$  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:

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

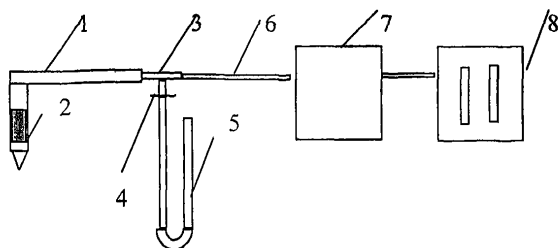


Рис 1. Схема установки для измерения  $\Delta P_{установка}$  в условиях лаборатории

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

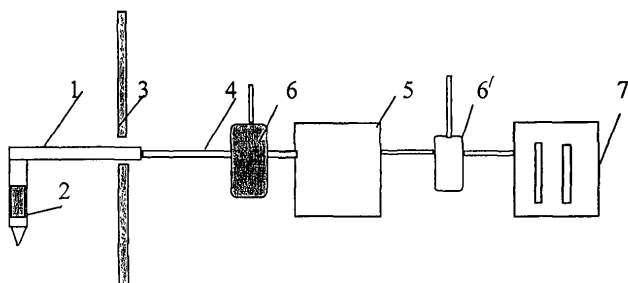


Рис 2. Схема отбора проб

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

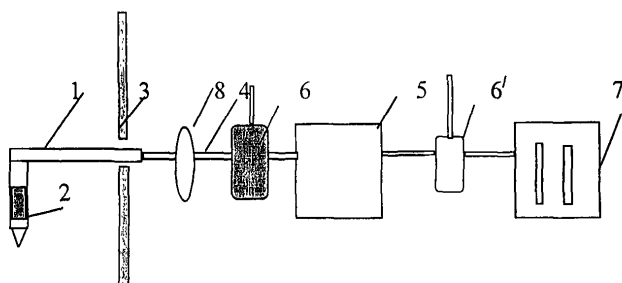


Рис 3. Схема отбора проб

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

D. I. MENDELEEV 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.  
St. Petersburg  
198005, 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

Телерайн 821 768

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.

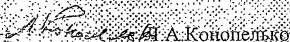
В результате аттестации МВИ установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на оборотной стороне свидетельства.

Дата выдачи свидетельства 23 июля 2004 г.

Руководитель научно-исследовательского

отдела государственных эталонов в

области физико-химических измерений

  
А. Кононелько

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 ( $\text{Fe}^{+3}$ ) 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 ( $\text{Fe}^{+3}$ ) в промышленных выбросах фотометрическим методом в диапазоне от 1,0 до 1500 мг/м<sup>3</sup>.

Срок действия методики 5 лет.

Директор



В.Б. Миляев

Звягина Н.Н.  
(812) 2473424

## Метрологические характеристики МВИ

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

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

\*1. 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 $n$ результатов измерений оптической плотности раствора, отнесенный к среднему арифметическому • при градуировке и контроле ( $n=3$ ) • при анализе ( $n=2$ )	(для $P=0,95$ ) $t_{0,1} = 7\%$ $t_{0,2} = 6\%$
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 $\text{Fe}^{+3}$ в 100 см <sup>3</sup> контрольного раствора от значения массы, приписываемого раствору	$K_p = 10\%$
Контроль правильности измерений массы железа, нанесенной на фильтр	10.2	Модуль относительного отклонения результата измерений массы $\text{Fe}^{+3}$ , нанесенной на фильтр, от значения массы навески	$K_p = 15\%$

Руководитель лаборатории к.т.н.  
Тел 812-1231640



Г.Р. Некрасовский

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

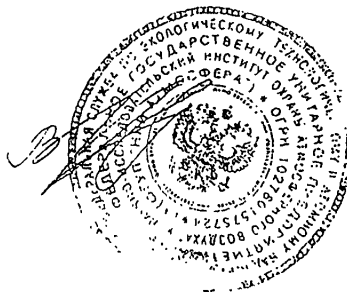
Генеральному директору  
ООО «ЦЭИ»  
А.М. Царёву

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. Недре





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 ( $\text{Fe}^{+3}$ ) 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