ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

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



_____ Феофанов

"15" _____ 2010 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ В АТМОСФЕРУ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ВАНАДАТОМ АММОНИЯ

ПНД Ф 13.1.70-10
(ФР.1.31.2010.07605)

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2010 г.

gost.e-ecolog.ru

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

Директор ФГУ «ФЦАО»  И.Л.Феофанов

Разработчик:
Федеральное бюджетное учреждение «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»),
ранее (ФГУ «ФЦАО»)
Адрес: 125080, г. Москва, п/о № 80, а/я № 86
Телефон/факс: (495) 781-64-95; телефон: (495) 943-2-944
E-mail: gost.e-ecolog.ru
gost.e-ecolog.ru

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации уксусной кислоты в промышленных выбросах в атмосферу фотометрическим методом с ванадатом аммония.

Диапазон измерений массовой концентрации уксусной кислоты от 4,0 до 50 мг/м^3.

Определению уксусной кислоты не мешают бензойная кислота, спирты, альдегиды, кетоны, углеводороды, сложные эфиры, аммиак.

Мешают определению жирные кислоты, растворимые в воде.

1 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности и повторяемости

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при P=0,95), $\pm\delta$,%
От 4,0 до 50 вкл.	8	19	25

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.

[1] Соответствует расширенной относительной неопределенности с коэффициентом охвата k = 2.

2 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

2.1 Средства измерений

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны 400 нм	
Кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 мм	
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой наименьшего деления 0,1 мг	ГОСТ 24104-2001
Гири	ГОСТ 7328-2001
Электроаспиратор типа М-822	ТУ 64-1-862-82
Реометр лабораторный	ГОСТ 9932-75
Вакуумметр типа ВТИ	ГОСТ 2405-88
Термометр жидкостной лабораторный	ГОСТ 29224-91
Секундомер, класс 3, цена деления секундной шкалы 0,2 с	
Пробирки Г4 25-14/23	ГОСТ 1770-74
Колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100, $см^3$	ГОСТ 1770-74
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 5, 10 $см^3$	ГОСТ 29227-91
ГСО с аттестованным содержанием уксусной кислоты или аттестованный раствор с концентрацией 1 мг/ $см^3$	

2.2 Вспомогательные устройства

Приборы поглотительные Рыхтера	
Шланги из поливинилхлорида	ГОСТ 19034-82
Стаканы химические термостойкие вместимостью 50 $см^3$	ГОСТ 25336-82
Стаканы для взвешивания (бюксы)	ГОСТ 25336-82
Электроплитка с регулятором нагрева и закрытой спиралью	ГОСТ 14919-83

Примечания.

1 Допускается использование других типов средств измерений и вспомогательного оборудования, посуды и материалов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

2 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

2.3 Реактивы

Аммоний ванадиевокислый (ванадат аммония)	ГОСТ 9336-75
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72

Примечания.

1 Реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации чда или хч.

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

3 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Метод основан на фотометрировании окрашенного в желтый цвет раствора, который образуется при взаимодействии уксусной кислоты с ванадатом аммония при длине волны 400 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

4 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ И ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

4.1 При выполнении измерений необходимо соблюдение требований 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 Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005-88.

4.6 Работы на высоте следует проводить в соответствии с требованиями СНиП III - 4-80.

Уксусная кислота обладает сильным раздражающим действием и при попадании на кожу вызывает появление ожогов. Необходимо защита кожи рук перчатками и органов зрения очками и маской.

При отборе проб должны соблюдаться общие правила безопасности для предприятий и организаций соответствующей отрасли.

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалиста, имеющего высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод и уложившегося в нормативы контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

6 УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха (20 ± 10) °С;
- атмосферное давление (84-106) кПа;
- влажность воздуха не более 80 % при температуре 25°С;
- частота переменного тока (50±1) Гц;
- напряжение в сети (220±22) В.

7 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1 Подготовка прибора

Подготовку прибора к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

7.2 Приготовление раствора ванадата аммония

В мерной колбе вместимостью 50 $см^3$ растворяют 0,25 г ванадата аммония в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, хорошо перемешивают.

Срок хранения раствора 2 месяца.

7.3 Приготовление основного градуировочного раствора уксусной кислоты с концентрацией 100 мкг/$см^3$

Для приготовления градуировочного раствора используют ГСО или аттестованный раствор с содержанием уксусной кислоты 1 мг/$см^3$. Раствор готовят путем разбавления ГСО или аттестованного раствора дистиллированной водой в 10 раз. 1 $см^3$ раствора должен содержать 100 мкг уксусной кислоты. Срок хранения 1 месяц.

7.4 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки соответствующие массовой концентрации уксусной кислоты от 20 до 250 мкг в пробе.

Рабочие градуировочные растворы готовят в мерных пробирках в соответствии с таблицей 2.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

Реактивы, помещаемые в пробирку	Номер градуировочного раствора							
	0	1	2	3	4	5	6	7
Объем градуировочного раствора уксусной кислоты с С= 100 мкг/см^3, см^3	0	0,20	0,50	1,00	1,20	1,50	2,0	2,50
Объем воды, см^3	5,0	4,80	4,50	4,00	3,80	3,50	3,00	2,50
Объем раствора ванадата аммония, см^3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Концентрация уксусной кислоты в градуировочном растворе, мкг	0	20	50	100	120	150	200	250

Условия анализа должны соответствовать п.6.

Содержимое пробирок тщательно перемешивают и через 5 минут измеряют оптическую плотность градуировочных растворов по отношению к раствору сравнения в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм при длине волны λ=400 нм. Раствор сравнения готовят аналогично градуировочным растворам.

Анализ градуировочных образцов 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 по оси абсцисс содержание уксусной кислоты в мкг, а по оси ординат – значения оптической плотности соответствующих градуировочных растворов. Градуировочный график строят по средним значениям из 5 результатов измерений.

7.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

Контроль также проводят перед каждым анализом серии рабочих проб. В этом случае контроль проводят по одной концентрации, значение которой приближается к определяемым величинам.

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении следующего условия:

$$|X - C| \leq 0{,}15 \cdot C \qquad (1)$$

где X – результат контрольного измерения содержания уксусной кислоты в образце для градуировки, мкг;

C – аттестованное значение массовой концентрации уксусной кислоты в образце для градуировки, мкг;

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 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 собирают установку по схеме представленной в Приложении А.

Анализируемый газ пропускают через два поглотительных прибора, содержащих по 6 $см^3$ дистиллированной воды в течение 20 мин со скоростью 0,3 $дм^3$/мин.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

После отбора проб растворы из каждого поглотительного прибора анализируют отдельно. Из каждого поглотительного прибора переносят по 5 $см^3$ раствора в пробирки и далее проводят анализ в соответствии с п.7.4. По градуировочному графику определяют количество уксусной кислоты в испытуемых растворах (мкг), соответствующее сумме содержания уксусной кислоты (мкг) в двух последовательно соединенных поглотителях.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Приведение отобранного объема газа к нормальным условиям

Коэффициент приведения объема газа к нормальным условиям рассчитывается по формуле:

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

где V_o – объем газа, отобранного на анализ, приведенный к нормальным условиям, дм^3.

P_o – атмосферное давление при н.у., 101,3 кПа;

P – разрежение газа у ротаметра, кПа;

t – температура газа перед ротаметром, °С;

V – объем газа, отобранного на анализ, дм^3

$$V = T \cdot W \qquad (3)$$

где:

T – время пропускания газа через ротаметр, мин.;

W – расход газа, дм^3/мин.

10.2 Расчет результатов измерений

По градуировочному графику находят массу уксусной кислоты в каждом поглотительном сосуде (m_1 и m_2,) и рассчитывают содержание уксусной кислоты X (мг/м^3) по формуле:

$$X = \frac{(m_1 + m_2) * V}{V_1 * V_o}, \qquad (4)$$

где найденное по градуировочному графику, мкг;

m_1 и m_2 – масса уксусной кислоты из двух поглотительных сосудов

V – общий объем отобранной пробы, см^3;

V_1 – объем анализируемой пробы, см^3;

V_o – объем газа, отобранного на анализ, приведенный к нормальным условиям, дм^3.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат анализа X в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm \Delta$, P=0,95,

где Δ - показатель точности методики.

Величину Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X$. Значение δ приведено в таблице 1.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где

X – результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа.

Примечание. При представлении результата анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

– количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата анализа;

– способ определения результата анализа (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

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 (r = 22%).

$$|X_1 - X_2| \leq 0{,}22 \cdot X_{ср.} \qquad (5)$$

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

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

13.1 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$К_к = | \overline{X} - С | \qquad (6)$$

где $\overline{X}$ - результат контрольного измерения содержания уксусной кислоты в образце для контроля - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости r.

С - аттестованное значение образца для контроля.

В качестве образца для контроля используют раствор, аттестованный по процедуре приготовления и представляющий собой поглотительный раствор с введенным в него ГСО определяемого компонента.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, при выполнении условия:

$$К_К \le 0{,}01 \cdot К \cdot С, \qquad (7)$$

где К – норматив контроля процедуры выполнения измерений (К = 21%)

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

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

Приложение А

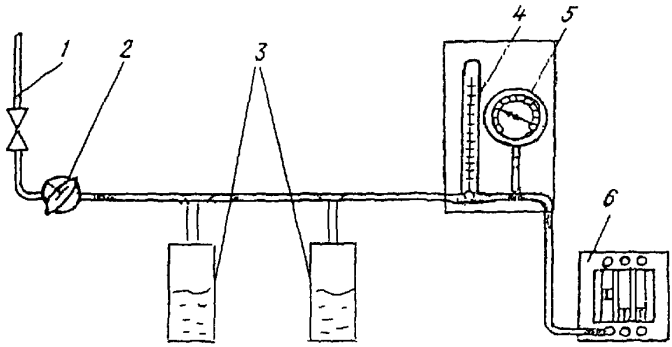

Рис. 1 – Установка для отбора проб уксусной кислоты

1 – пробоотборная трубка; 2 – кран; 3 – поглотительные приборы;
4 – термометр; 5 – монометр-вакуумметр; 6 – аспиратор.

003358

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.02.03.55 / 2010

Методика выполнения измерений массовой концентрации уксусной кислоты
наименование измеряемой величины; объекта
в промышленных выбросах в атмосферу фотометрическим методом с ванадатом аммония,
и метода измерений
разработанная ФГУ «ФЦАО» (г. Москва),
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

Зав. лабораторией

Дата выдачи:

Срок действия:

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: uniim@uniim.ru

МЕТРОН

Приложение к свидетельству № 223.1.02.03.55 / 2010
об аттестации методики выполнения измерений
массовой концентрации уксусной кислоты
в промышленных выбросах в атмосферу
фотометрическим методом с ванадатом аммония

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

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta_{c_2}$ %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
от 4 до 50 включ.	8	19	25

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

Таблица 2 – Нормативы

Наименование операции	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Значение норматива при вероятности P=0,95
1 Проверка приемлемости результатов параллельных определений	Модуль разности двух результатов параллельных определений массовой концентрации уксусной кислоты в образце для контроля, отнесенный к среднему арифметическому значению	r, % 22
2 Проверка стабильности градуировочного графика	Модуль отклонения результата контрольного измерения массы уксусной кислоты в образце для градуировки от заданного (аттестованного) значения	$K_{гр}$, мкг 0,15 · C
3 Контроль процедуры выполнения измерений	Модуль отклонения результата измерений массовой концентрации уксусной кислоты в образце для контроля от аттестованного значения, отнесенный к аттестованному значению	K, % 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» Кочергина О.В. Кочергина

gost.e-ecolog.ru

[1] Соответствует расширенной относительной неопределенности с коэффициентом охвата k = 2.