ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

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



А.Н.Кичемасов

марта 2012 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРОУГЛЕРОДА В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ В АТМОСФЕРУ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 13.1.60-2007

(ФР.1.31.2008.04875)

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2007 г.
(издание 2012 г.)

gost.e-ecolog.ru

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации сероуглерода в промышленных выбросах в атмосферу фотометрическим методом.

Диапазон измерений массовой концентрации сероуглерода от 0,5 до 5,0 мг/м^3.

Определению сероуглерода мешают сероводород и диоксиды серы. Их улавливают специальными фильтрами, которые устанавливаются перед поглотительными приборами (рис.1 Приложение А).

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Таблица 1 – Диапазоны 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 P=0,95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности методики при P=0,95), $\pm\delta$,%
От 0,5 до 5 включ.	9	17	25

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 измерений в конкретной лаборатории.

[1] Соответствует расширенной стандартной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА И РЕАКТИВЫ

При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, вспомогательные устройства и реактивы.

3.1 Средства измерений и стандартные образцы

Спектрофотометр или фотоколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны 400 нм	
Кюветы с толщиной поглощающего слоя 20 мм	
Весы лабораторные специального или высокого класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г	ГОСТ Р 53228-2008
Гири	ГОСТ 7328-2001
Электроаспиратор типа М-822	ТУ 64-1-862-82
Дифманометр-тягомер типа ДТмМП	ГОСТ 2405-88
Барометр	ТУ 25-04-1797-75
Термометр жидкостной лабораторный	ГОСТ 29224-91
Секундомер, класс 3, цена деления секундной шкалы 0,2 с	
Цилиндры мерные вместимостью 10 $см^3$	ГОСТ 1770-74
Колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100, 250, 500 $см^3$	ГОСТ 1770-74
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 0,5, 1, 5, 10 $см^3$	ГОСТ 29227-91
ГСО с аттестованным содержанием сероуглерода 1 $мг/см^3$ с погрешностью аттестованного значения не более 1% при P=0,95.	

3.2 Вспомогательные устройства

Фильтры для поглощения сероводорода и диоксида серы	
Приборы поглотительные с пористой пластинкой	
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
Емкость для охлаждения поглотительных приборов проточной водой.	

Примечания.

1 Допускается применение иных средств измерений утвержденных типов, вспомогательных устройств и материалов, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным выше.

2 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.3 Реактивы

Диэтиламин (перегнанный)	ГОСТ 9875-88
Медь уксуснокислая (ацетат) моногидрат	ГОСТ 5852-79
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ 18300-87
Сероуглерод (перегнанный)	ГОСТ 19213-73

Примечания.

1 Все реактивы, используемые для измерений, должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

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

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на взаимодействии сероуглерода с диэтиламином и медью уксуснокислой с образованием желто-бурого раствора диэтилдитиокарбамата меди.

Сероуглерод поглощается раствором диэтиламина при пропускании через раствор анализируемой газовоздушной смеси из газохода. Окрашенный раствор фотометрируют при длине волны 400 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При работе в лаборатории необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

5.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками соблюдается по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

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

5.4 Организация обучения работающих безопасности труда производится по ГОСТ 12.0.004-90.

5.5 Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88.

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

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

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалистов, имеющих высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедших соответствующий инструктаж, освоивших метод в процессе тренировки и получивших удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ 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.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: подготовка прибора, приготовление вспомогательных и градуировочных растворов, построение градуировочного графика, контроль стабильности градуировочной характеристики, отбор проб.

8.1 Подготовка прибора

Подготовку прибора к работе и оптимизацию условий измерения проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

8.2 Приготовление вспомогательных растворов

8.2.1 Приготовление спиртового раствора меди уксуснокислой (ацетата меди) с массовой долей 0,05 %

В мерной колбе вместимостью 100 см^3 растворяют 50 мг ацетата меди в 1 см^3 дистиллированной воды при слабом нагревании на электриче-

ской плитке (~ 40°С), охлаждают и доводят объем раствора до метки этиловым спиртом, хорошо перемешивают.

Раствор применяют свежеприготовленным.

8.2.2 Приготовление раствора диэтиламина с массовой долей 1,5 %

В мерной колбе вместимостью 100 $см^3$ растворяют 2,1 $см^3$ диэтиламина в небольшом количестве этилового спирта и доводят до метки этиловым спиртом, хорошо перемешивают.

Раствор применяют свежеприготовленным.

8.3 Приготовление градуировочных растворов

8.3.1 Приготовление основного градуировочного раствора сероуглерода с массовой концентрацией 100 мкг/$см^3$

Для приготовления основного градуировочного раствора используют ГСО с аттестованным содержанием сероуглерода 1 мг/$см^3$. Помещают 2,5 $см^3$ ГСО в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ и доводят до метки раствором диэтиламина.

1 $см^3$ раствора должен содержать 100 мкг сероуглерода.

Срок хранения 3 месяца.

8.3.2 Приготовление рабочего градуировочного раствора сероуглерода с массовой концентрацией 5 мкг/$см^3$

Раствор готовят путем разбавления основного градуировочного раствора. Помещают 5 $см^3$ основного градуировочного раствора в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки раствором диэтиламина. 1 $см^3$ раствора должен содержать 5 мкг сероуглерода.

Раствор используют свежеприготовленным.

8.3.3 Приготовление рабочего градуировочного раствора с массовой концентрацией 5 мкг/$см^3$ из перегнанного сероуглерода

При отсутствии ГСО допускается приготовление градуировочных растворов из перегнанного сероуглерода.

В мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ приливают 20 $см^3$ раствора диэтиламина. Закрывают колбу пробкой и взвешивают с точностью 0,0002 г. С помощью пипетки с грушей в колбу переносят 1-2 капли перегнанного сероуглерода и опять взвешивают. По разности двух взвешиваний определяют массу внесенного сероуглерода. Содержимое колбы доводят раствором диэтиламина до метки, перемешивают. Рассчитывают массовую концентрацию сероуглерода в 1 $см^3$ раствора. Соответствующим разбавлением раствора сероуглерода раствором диэтиламина готовят раствор с содержанием сероуглерода 5 $мкг/см^3$.

Раствор используют свежеприготовленным.

ВНИМАНИЕ!

Сероуглерод очень ядовит (ПДК в воздухе рабочей зоны 1мг/м^3), работать с ним необходимо только в вытяжном шкафу.

Сероуглерод легко воспламеняется и крайне взрывоопасен: $t_{всп.}$ = 22°С, НКПВ (нижний концентрационный предел взрываемости) 1%, поэтому перегонку сероуглерода следует производить на водяной бане, предварительно нагретой до (55-60)°С, при необходимости доливать в баню нагретую отдельно воду и не допускать перегрева воды выше 60°С. Хранить перегнанный сероуглерод следует в холодильнике в плотно-закупоренной стеклянной таре.

8.4 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки, соответствующие массовой концентрации сероуглерода 2,5–25 мкг в пробе (10 $см^3$).

Условия анализа должны соответствовать п.7.

Состав и количество образцов для градуировки приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

Номер образца	Аликвотная часть рабочего градуировочного раствора ($см^3$), помещенная в мерные цилиндры вместимостью 10 $см^3$	Объем 0,05%-ного раствора ацетата меди, $см^3$	Объем 1,5 % раствора диэтиламина, $см^3$	Массовая концентрация сероуглерода, мкг/10 $см^3$
1	0,0	0,0	10,0	0,0
2	0,5	0,5	9,5	2,5
3	1,0	0,5	9,0	5,0
4	2,0	0,5	8,0	10,0
5	3,0	0,5	7,0	15,0
6	4,0	0,5	6,0	20,0
7	5,0	0,5	5,0	25,0

В мерные цилиндры вместимостью 10 $см^3$ наливают по 0,5 $см^3$ раствора ацетета меди и далее добавляют рабочие градуировочные растворы в соответствии с таблицей 2 и доводят до метки диэтиламином.

Через 30-35 мин измеряют оптическую плотность градуировочных растворов по отношению к раствору сравнения в кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм при длине волны λ=400 нм. В качестве раствора сравнения используют нулевой градуировочный раствор с добавлением 0,5 $см^3$ раствора ацетата меди.

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 сероуглерода в мкг, а по оси ординат – значения оптической плотности соответствующих градуировочных растворов. Градуировочный график строят по средним значениям из 5 результатов измерений.

8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проверяют не реже одного раза в квартал, а также при смене любого из 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:

$$|X - C| \leq 0{,}01 \cdot C \cdot K_{гр} \qquad (1)$$

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

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

$K_{гр}$ – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, %. $K_{гр.}$=13.

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.

8.6 Отбор проб

Отбор проб следует проводить при установившемся технологическом режиме работы обследуемого источника выделения загрязняющих веществ в атмосферу.

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

Отбор проб исследуемой газовоздушной смеси производят из газоходов со скоростью 0,5 дм^3/мин в течение 20 мин в два последовательно соединенных поглотительных прибора с помощью установки (рис.1 Приложение А). В каждый поглотительный прибор наливают 10 см^3 поглотительного раствора (диэтиламин). Время с момента взятия пробы до начала анализа не должно превышать 1 час.

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».

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

После отбора проб растворы из каждого поглотительного прибора отдельно количественно переносят в мерные цилиндры. В случае если объем поглотительного раствора менее 10 см^3, добавляют диэтиламин до 10 см^3. Затем приливают по 0,5 см^3 раствора ацетата меди и перемешивают. Через 30-35 мин измеряют оптическую плотность полученных растворов по п.8.4. По градуировочному графику определяют количество сероуглерода в испытуемых растворах из двух последовательно соединенных поглотителей (мкг), суммируют результат и находят содержание сероуглерода в пробе.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Приведение отобранного объема газа к нормальным условиям

Объем газа, приведенный к нормальным условиям (V_0), вычисляют по формуле:

$$V_0 = \frac{V * 273 * (P_0 \pm \Delta P)}{101{,}3 * (273 + t)}, \qquad (2)$$

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

ΔP – разрежение (избыточное давление) газа у аспиратора, кПа;

t – температура газа, поступающего в аспирационное устройство, °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

Содержание сероуглерода X ($мг/м^3$) в анализируемом газе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{X'}{V_o} \qquad (4)$$

где X' - количество сероуглерода, найденное по градуировочному графику, мкг;

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

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений X ($мг/м^3$) 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 измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X_{ср} \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где

$X_{ср}$ – результат измерений, полученный в соответствии с прописью методики;

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

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). Значения r приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Предел повторяемости результатов измерений

Диапазон измерений, мг/м^3	Предел повторяемости r, %
От 0,5 до 5 включ.	25

13 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

13.1 Общие положения

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений;

- контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения (СКО) повторяемости, СКО промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности и правильности.

- Периодичность проведения контроля, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируются во внутренних документах лаборатории.

- Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с п.5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

13.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$К_к = | \overline{X} - С | \qquad (5)$$

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

Значение r приведено в таблице 3.

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.

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$К = \Delta_л \qquad (6)$$

где $\Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное в лаборатории при реализации методики, соответствующее аттестованному значению образца для контроля.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$К_К \leq К \qquad (7)$$

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

Приложение А

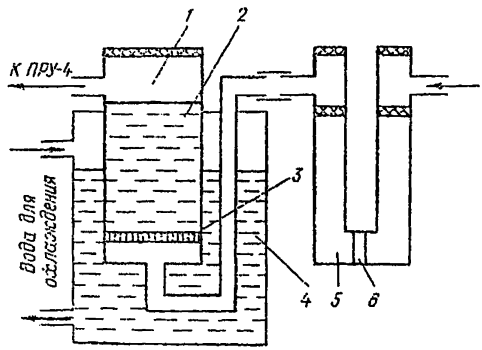

Рис. 1 – Установка для определения концентрации сероуглерода

1 – прибор поглотительный; 2 – раствор поглотительный; 3 - пористая пластинка; 4 – ванна; 5 – фильтр поглотительный; 6 – перегородка из стекловаты.

ОРИГИНАЛ
№00887

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
(РОСПРИРОДНАДЗОР)
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ
ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ»
(ФБУ «ФЦАО»)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 002/01.00301-2010/2012

Методика измерений массовой концентрации сероуглерода в промышленных выбросах в атмосферу фотометрическим методом,

предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава промышленных выбросов в атмосферу,

разработанная ФБУ «ФЦАО» 125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1

и содержащаяся в ПНД Ф 13.1.60-2007 «Методика измерений массовой концентрации сероуглерода в промышленных выбросах в атмосферу фотометрическим методом», 2012 г., на 16 листах.

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с **Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений»** и **ГОСТ Р 8.563-2009.**

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики (метода) измерений и экспериментальных исследований.

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 листе.

Директор ФБУ «ФЦАО» А.Н. Кичемасов

Дата выдачи: 15.03.2012 г.

125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1, тел.: (495) 943-29-44, www.fcao.ru

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ, изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05-05-09/003 ФНС РФ) тел.: 646-6068, 608-7617, г. Москва, 2009 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 002/01.00301-2010/2012 об аттестации методики измерений массовой концентрации сероуглерода в промышленных выбросах в атмосферу фотометрическим методом
на 1 листе

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

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при P=0,95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности методики при P=0,95), $\pm\delta$,%
От 0,5 до 5 включ.	9	17	25

Таблица 2 - Значения предела повторяемости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/м^3	Предел повторяемости r, %
От 0,5 до 5 включ.	25

Начальник отдела ФБУ «ФЦАО»
Эксперт-метролог (Сертификат № RUM 02.33.00389, дата выдачи: 24.11.2009 г.) Т.Н. Попова

gost.e-ecolog.ru

[1] Соответствует расширенной стандартной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2