ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

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



А.Н.Кичемасов

2012 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И ФОСФОРНОГО АНГИДРИДА В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ В АТМОСФЕРУ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 13.1.61-2007

(ФР.1.31.2008.04876)

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2007 г.
(издание 2012 г.)

gost.e-ecolog.ru

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовых концентраций фосфорной кислоты и фосфорного ангидрида в промышленных выбросах в атмосферу фотометрическим методом с молибдатом аммония.

Диапазон измерений массовой концентрации фосфорной кислоты и фосфорного ангидрида от 0,03 до 10 мг/м^3.

Определению мешают мышьяковая, мышьяковистая кислоты и их соли при содержании свыше 0,01 мг/м^3.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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 при P=0,95), $\pm\delta$,%
От 0,03 до 10 включ.	8	19	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 выполнения измерений в конкретной лаборатории.

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

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

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

3.1 Средства измерений и стандартные образцы

- Спектрофотометр или фотоколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны 540 нм
- Кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 мм
- Секундомер, класс 3, цена деления 0,2 с
- Весы лабораторные специального или высокого класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г по ГОСТ Р 53228-2008
- Гири по ГОСТ 7328-2001
- Барометр-анероид М67 по ТУ 25-04-1797-75
- Дифманометр-тягомер типа ДТмМП по ГОСТ 2405-88
- Термометр лабораторный шкальный, цена деления 1°С, предел 0-100°С по ГОСТ 29224-91
- Электроаспиратор типа М-822 по ТУ 64-1-862-82
- Колбы мерные (2-50-2; 2-100-2) по ГОСТ 1774-74
- Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$ по ГОСТ 29227-91
- Цилиндры мерные вместимостью 25 $см^3$ по ГОСТ 1770-74
- Пробирки мерные вместимостью 20 $см^3$ по ГОСТ 1770-74
- ГСО с содержанием фосфат-иона с погрешностью аттестованного значения не более 1 % при Р=0,95

3.2 Вспомогательные устройства

- Трубка пробоотборная по ТУ 95-743-80
- Фильтры АФА-ХП-10, АФА-ХП-20
- Фильтродержатель для фильтров АФА
- Силиконовые шланги
- Пористый стеклянный фильтр № 3 по ГОСТ 25336-82
- Баня водяная по ТУ 46-22-606-75
- Электрическая плитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83
- Стаканы стеклянные вместимостью 50 мл по ГОСТ 25336-82
- Насос водоструйный по ГОСТ 25336-82

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

Аммоний молибденовокислый, х.ч. по ГОСТ 3765-78
Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72
Кислота аскорбиновая, х.ч.
Кислота серная, х.ч. по ГОСТ 4204-77

Примечание.

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

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Определение основано на переводе фосфорного ангидрида в фосфорную кислоту и взаимодействии последней с молибдатом аммония в присутствии восстановителя (аскорбиновой кислоты). Образовавшееся комплексное соединение, окрашенное в синий цвет, фотометрируют при длине волны 540 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 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

7.1 Условия выполнения измерений в лаборатории.

- 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.

7.2 Условия измерения анализируемых газовых выбросов

	у ротаметра	*в газоходе*
Температура	от 2°С до 35°С	от 2°С до 50°С
Давление	от 82,5 кПа до 106,7 кПа	от 82,5 кПа до 106,7 кПа
Влажность относительная	от 30-90 %	от 30-90 %

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

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

8.1 Подготовка прибора

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

8.2 Приготовление вспомогательных растворов

8.2.1 Приготовление раствора серной кислоты 1:4

К четырем объемам дистиллированной воды осторожно, при постоянном перемешивании добавляют один объем концентрированной серной кислоты.

Срок хранения 6 месяцев.

8.2.2 Приготовление раствора аскорбиновой кислоты с массовой долей 1%

Навеску 1 г аскорбиновой кислоты переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды. Объем доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор применяют свежеприготовленным.

8.2.3 Приготовление раствора аммония молибденовокислого

Навеску 1 г молибдата аммония растворяют в 10 $см^3$ дистиллированной воды и добавляют 50 $см^3$ раствора серной кислоты (1:4).

Срок хранения 3 месяца.

8.2.4 Приготовление рабочего градуировочного раствора из ГСО с массовой концентрацией 10 мкг/$см^3$

Для приготовления основного градуировочного раствора используют ГСО с аттестованным содержанием фосфат-ионов 1 мг/$см^3$. Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией.

1 $см^3$ раствора должен содержать 10 мкг фосфат-ионов.

Раствор применяют свежеприготовленным.

8.3 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки, соответствующие содержанию фосфат-ионов от 2,0 до 20 мкг в пробе.

Условия проведения анализа должны соответствовать п.7.1.

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, помещенная в пробирку, $см^3$	Объем дистиллированной воды, $см^3$	Содержание фосфат-ионов в пробе, мкг
1	0	10,0	0
2	0,2	9,8	2,0
3	0,4	9,6	4,0
4	1,0	9,0	10,0
5	1,5	8,5	15,0
6	2,0	8,0	20,0

В каждую пробирку приливают по 1 $см^3$ раствора молибдата аммония и по 0,5 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты. Раствор перемешивают и пробирки помещают на 3 мин. в кипящую водяную баню. Охлаждают и измеряют оптическую плотность градуировочных растворов при длине волны 540 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Раствором сравнения служит холостая проба, которую готовят аналогично градуировочным растворам.

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочного графика каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных. Строят градуировочный график, откладывая по оси ординат значения оптической плотности, а по оси абсцисс - величину концентрации вещества в мкг.

8.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже 1 раза в квартал или при смене партии 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:

$$|X - C| \leq 0{,}01 \cdot C \cdot K_{гр} \qquad (4)$$

где X – результат контрольного измерения содержания фосфат-ионов в образце для градуировки, мкг;

C – аттестованное значение массовой концентрации фосфат-ионов 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, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины ее нестабильности. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый график.

8.5 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.

Пробу исследуемой газовоздушной смеси аспирируют через фильтр АФА-ХП, укрепленный в фильтродержателе, со скоростью 7-10 $дм^3$/мин в течение 5 минут.

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».

Использованные фильтры складывают так, чтобы поверхность с отобранной пробой оказалась внутри, упаковывают в одноразовый полиэтиленовый пакет. Срок хранения в герметичной упаковке неограничен.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Фильтр с пробой помещают в стакан и обрабатывают 10 $см^3$ дистиллированной воды. Стакан помещают на электрическую плитку, покрытую асбестом, и слегка нагревают, помешивая раствор с фильтром стеклянной палочкой. Затем раствор выливают на воронку со стеклянным фильтром и отсасывают с помощью водоструйного насоса. Стакан и фильтр промывают 5 $см^3$ дистиллированной воды. Фильтраты сливают в мерный цилиндр, и объем раствора доводят дистиллированной водой до 15 $см^3$. В зависимости от предполагаемого содержания фосфорной кислоты и фосфорного ангидрида для анализа в колориметрическую пробирку берут аликвоту от 1 до 10 $см^3$ исследуемого раствора и доводят дистиллированной водой до общего объема 10 $см^3$, приливают 1 $см^3$ раствора молибдата аммония и 0,5 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты. Раствор перемешивают, и пробирки помещают на 3 мин в кипящую водяную баню. После охлаждения пробу фотометрируют в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм при длине волны 540 нм по сравнению с холостой пробой, которую готовят одновременно и аналогично пробам.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Отобранный объем газа приводят к нормальным условиям по формуле

$$V_0 = V\frac{273*(P\pm\Delta P)}{101{,}3*(273+t)} \qquad (5)$$

где:

V_0 – объем газа, отобранного на анализ, приведенный к нормальным условиям, дм^3.

P – атмосферное давление, кПа;

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

t – температура газа перед ротаметром, °С;

P – атмосферное давление при отборе проб, кПа;

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

$$V = T \cdot W \qquad (6)$$

где:

T – время пропускания газа через ротаметр, мин.;

W – расход газа, дм^3/мин.

10.2 Массовую концентрацию фосфорного ангидрида и фосфорной кислоты X (мг/м^3) при расчете по градуировочному графику определяют по формуле

$$X = \frac{X'}{V_0}\cdot K \qquad (7)$$

где

X′ - количество фосфат-ионов, найденное по градуировочному графику, мкг;

V_0 – объем газа, отобранного на анализ, приведенный к нормальным условиям, дм^3.

K – коэффициент, учитывающий разбавление пробы;

$$K = \frac{V_p}{V_a} \qquad (8)$$

где

V_p – объем раствора после разбавления, см^3;

V_a – объем аликвоты, см^3;

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений 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: $\Delta = 0{,}01\cdot\delta\cdot X_{ср}$. Значение δ

приведено в таблице 1.

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

X – 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 измерений.

12 ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

Таблица 3 - Предел повторяемости результатов измерений

Диапазон измеряемых концентраций, мг/м^3	Предел повторяемости r, %
От 0,03 до 10 вкл.	22

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

13.1 Общие положения

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль стабильности результатов измерений путем контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, промежуточной прецизионности и погрешности;

-оперативный контроль процедуры измерений путем оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры.

Периодичность оперативного контроля процедуры измерений и алгоритмы контрольных процедур (с использованием метода добавок, с использованием образцов для контроля и т.п.), а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

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

13.2 Алгоритм контроля процедуры выполнения 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:

$$К_к = | \overline{X} - С | \qquad (11)$$

где $\overline{X}$ - результат контрольного измерения содержания фосфорной кислоты и фосфорного ангидрида 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 фильтры АФА, на которые нанесено известное количество ГСО или раствора, аттестованного по процедуре приготовления.

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$К = \Delta_л \qquad (12)$$

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:

$$К_к \leq К \qquad (13)$$

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

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

№ 003/01.00301-2010/2012

Методика измерений массовых концентраций фосфорной кислоты и фосфорного ангидрида 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 13.1.61-2007 «Методика измерений массовых концентраций фосфорной кислоты и фосфорного ангидрида в промышленных выбросах в атмосферу фотометрическим методом», 2012 г., на 12 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, Волоколамск

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ, изготовле

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 003/01.00301-2010/2012 об аттестации методики измерений массовых концентраций фосфорной кислоты и фосфорного ангидрида в промышленных выбросах в атмосферу фотометрическим методом на 1 листе

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения показателей повторяемости, правильности и точности 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 0,03 до 10 включ.	8	19	25

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

Диапазон измерений, мг/м^3	Предел повторяемости r, %
От 0,03 до 10 включ.	22

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