ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»
В.И.Цуканов
2012 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ

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

ПНД Ф 13.1.33-2002

(ФР.1.31.2009.06093)

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2002 г.
(Издание 2012 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит ФБУ «ФЦАО».

Методика рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»).

Настоящее издание методики действует до выхода нового издания.

1 ВВЕДЕНИЕ

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

Диапазон измерений массовой концентрации аммиака 0,2–5 мг/м^3.

Определению мешают аммонийные соли, некоторые амины алифатического ряда, формальдегид (свыше 0,2 мг/м^3), сероводород (свыше 0,4 мг/м^3), хлор (свыше 0,2 мг/м^3).

Оксиды азота определению не мешают.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Таблица 1 - Значения показателей точности, повторяемости и правильности методики

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности методики при вероятности P=0,95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности методики при вероятности P=0,95), $\pm\delta$,%
От 0,2 до 5 вкл.	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.

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

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ

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

3.1 Средства измерений, стандартные образцы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны 420-460 нм	
Кюветы с толщиной оптического слоя 10 мм	
Электроаспиратор	ТУ 25-11-1414-78
Манометр или дифманометр-тягомер	ГОСТ 2405-88
Термометр лабораторный, диапазон измерений 0-250 °С	ГОСТ 13646-68
Ротаметр	ГОСТ 13045-81
Барометр-анероид	ТУ 2504-1797-75
Секундомер, класс 3, цена деления секундной шкалы 0,2 с	
Колбы мерные 2-25-2, 2-50-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770-74
Пипетки градуированные, 2-го класса точности, вместимость 1, 2, 5 $см^3$	ГОСТ 29227-91
Микропипетки	
Бюретки	ГОСТ 29251-91
Пробирки П-1-15-0,1(0,2)ХС	ГОСТ 1770-74
ГСО с аттестованным значением массовой концентрации ионов аммония 1 мг/$см^3$ и погрешностью аттестованного значения не более 1% при Р=0,95	
ПГС для «Микрогаза»	

3.2 Вспомогательные устройства

Пробоотборная трубка из нержавеющей стали	
Пробоотборная обогреваемая трубка для отбора проб газа с высоким содержанием влаги	
Поглотительные приборы с пористой пластинкой	
Стекловолокно	ГОСТ 10727-74

Трубка резиновая полувакуумная, тип 1	ГОСТ 5496-78
Стаканы химические В-1-250 ТХС	ГОСТ 25336-82
Универсальная индикаторная бумага pH (0 – 12)	ТУ 6-09-1181-76

3.3 Реактивы

Калий марганцевокислый, х.ч.	ГОСТ 20490-75
Кислота серная, х.ч.	ГОСТ 4204-77
Кислота соляная, х.ч.	ГОСТ 3118-77
Реактив Несслера	ТУ 6-09-2089-77
Аммоний роданистый, х.ч.	ГОСТ 27067-86
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
Катиониты КУ-2, СБС	ГОСТ 20298-74

Примечания.

1 Допускается использование средств измерения, оборудования, материалов и реактивов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

2 Все средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Фотометрический метод определения массовой концентрации аммиака основан на образовании окрашенного в желтый цвет соединения при взаимодействии аммиака с реактивом Несслера и последующем измерении оптической плотности растворов при длине волны 450 нм.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

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 результатов допускаются лица, имеющие высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшие соответствующий инструктаж, освоившие технику фотометрического анализа и получившие 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 ± 5) °С;
атмосферное давление (97,3-106) кПа, (730-780 мм рт.ст.);
влажность воздуха не более 80 % при температуре 25 °С;
напряжение в сети (220 ± 22) В.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: подготовка прибора, приготовление 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 растворов

8.2.1 Приготовление безаммиачной воды

Дистиллированную воду пропускают через колонку с катионитом КУ-2 или СБС. Предварительно проводят подготовку катионита. Для этого катионит помещают в стакан и заливают дистиллированной водой. На следующий день катионит помещают в стеклянную бюретку вместимостью 50 $см^3$ (в нижнюю часть бюретки предварительно помещают слой стекловолокна толщиной 1-2 см) и промывают раствором соляной кислоты с массовой долей 15% для освобождения от железа, проверяя наличие последнего по качественной реакции с роданистым аммонием. Подготовка катионита заканчивается промыванием его дистиллированной водой до нейтральной реакции (по индикаторной бумаге). Катионит следует хранить под слоем дистиллированной воды.

Безаммиачную воду также можно получить вторичной перегонкой дистиллированной воды, предварительно подкислив ее 1 $см^3$ разбавленной (1:4) серной кислоты на 1 $дм^3$ и добавив марганцевокислый калий до четко малиновой окраски.

Полученную одним из описанных выше способов воду проверяют на наличие аммиака по реакции с реактивом Несслера и используют для приготовления реактивов.

8.2.2 Приготовление раствора соляной кислоты с массовой концентрацией 0,1 моль/$дм^3$

В мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ помещают 500 $см^3$ безаммиачной воды и приливают при перемешивании 8,5 $см^3$ соляной кислоты (ρ=1,18). Раствор доводят до метки безаммиачной водой.

Срок хранения 6 месяцев.

8.2.3 Приготовление поглотительного раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,01 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 раствора соляной кислоты, приготовленного по п.8.2.2, и доводят до метки безаммиачной водой. Раствор готовят в день анализа.

8.2.4 Приготовление раствора соляной кислоты с массовой долей 15%

В мерную колбу вместимостью 1 дм^3 помещают 300 см^3 дистиллированной воды и приливают при перемешивании 376,3 см^3 соляной кислоты (ρ =1,18). Раствор доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения 6 месяцев.

8.2.5 Приготовление основного градуировочного раствора ионов аммония с массовой концентрацией 100 мкг/см^3

Раствор готовят из ГСО с аттестованным содержанием ионов аммония в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией на безаммиачной воде.

Раствор хранят в банке из темного стекла в холодном месте в течение 3-х месяцев.

8.2.6 Приготовление рабочего градуировочного раствора ионов аммония с массовой концентрацией 10 мкг/см^3

10 см^3 раствора ионов аммония с концентрацией 100 мкг/см^3 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки безаммиачной водой. Раствор готовят в день проведения анализа.

8.3 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией ионов аммония от 1,0 до 20,0 мкг в 5 см^3 раствора. Условия анализа, его проведение должны соответствовать п.п. 7 и 9.

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 (С=10 мкг/см^3), см^3	Объем поглотительного раствора, см^3	Масса ионов аммония в градуировочных растворах, мкг в 5 см^3
0	0,0	5,0	0,0
1	0,1	4,9	1,0
2	0,2	4,8	2,0
3	0,3	4,7	3,0
4	0,4	4,6	4,0
5	0,5	4,5	5,0
6	0,6	4,4	6,0
7	0,7	4,3	7,0
8	0,8	4,2	8,0
9	0,9	4,1	9,0
10	1,0	4,0	10,0
11	1,5	3,5	15,0
12	2,0	3,0	20,0

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 результатам полученных измерений может быть рассчитано уравнение линейной зависимости по методу «наименьших квадратов». При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс – величину концентрации вещества, мкг в пробе.

8.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

Измеряют оптическую плотность (не менее 5 замеров) и находят среднее арифметическое полученных значений.

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца для градуировки следующего условия:

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

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации аммиака в образце для градуировки, мкг;

C – аттестованное значение массовой концентрации аммиака 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.

8.5 Отбор проб

Отбор проб следует проводить в соответствии с ГОСТ 17.2.4.06-90 «Охрана природы. Атмосфера. Методы определения скорости и расхода газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения» и ПНД Ф 12.1.1-99 «Методические рекомендации по отбору проб при определении концентрации вредных веществ (газов и паров) в выбросах промышленных предприятий» 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. Приваривают штуцер с отверстием по размеру пробоотборной трубки (Приложение А рис.1). В случае отбора проб газа с высоким содержанием влаги (больше 80%) применяют обогреваемую пробоотборную трубку (Приложение А рис.2). При отборе запыленных газов применяется фильтровальный патрон, заполненный стекловолокном. Носик пробоотборной трубки устанавливают по ходу газа.

В поглотительные приборы (Приложение А рис.3) вносят по 6 $см^3$ поглотительного раствора. Анализируемый газ отбирают в два соединенных последовательно поглотительных прибора. Расход газа устанавливают 0,5–1,0 $дм^3$/мин при концентрациях аммиака менее 0,4 мг/$м^3$ или 0,2–0,5 $дм^3$/мин при концентрациях аммиака более 0,4 мг/$м^3$.

В процессе отбора проб следят за показаниями ротаметра электроаспиратора, а также измеряют температуру и давление (разряжение) газа у ротаметра и атмосферное давление.

По окончании отбора закрывают вход и выход поглотителей резиновыми шлангами с пробками для предотвращения потерь поглотительного раствора.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Поглотительные приборы после отбора выдерживают при комнатной температуре не менее 30 минут.

Из каждого поглотительного прибора отбирают пипеткой 5 $см^3$ раствора, переносят в колориметрические пробирки, приливают по 0,5 $см^3$ реактива Несслера (отбирают пипеткой прозрачную жидкость, не взмучивая осадок со дна, и вливают быстро во избежание опалесценции раствора). Содержимое пробирки тщательно перемешивают, выдерживают 10 минут и измеряют оптическую плотность растворов в кювете с толщиной оптического слоя 10 мм при длине волны 450 нм относительно «холостой пробы». В качестве «холостой пробы» используется поглотительный раствор. По градуировочному графику определяют содержание ионов аммония в пробе.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Приведение отобранного объема газа к нормальным условиям

Объем отобранной пробы газа к нормальным условиям приводят по формуле:

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

где V_0 – объем газа, приведенный к нормальным условиям, дм^3;

V – объем газа при условиях отбора пробы, дм^3;

P – атмосферное давление, кПа;

ΔP – избыточное давление (разрежение) перед ротаметром, кПа;

t – температура газа у ротаметра,°С.

10.2 Расчет результатов анализа

Расчет массовой концентрации аммиака X (мг/м^3) проводят по формуле:

$$X = \frac{0{,}94\,(m_1 + m_2) * a}{V_0 * b} \qquad (3)$$

где m_1 и m_2 – содержание ионов аммония в пробах, взятых для анализа из первого и второго поглотителей соответственно, найденное по градуировочному графику, мкг в пробе;

0,94 – коэффициент пересчета ионов аммония на аммиак;

a – объем поглотительного раствора, залитого в поглотительный прибор, см^3;

b – объем пробы, взятый на анализ, см^3;

V_0 – объем газа, приведенный к нормальным условиям, дм^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: $\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X$. 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 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела повторяемости (r). Значение r приведено в таблице 3.

Таблица 3 – Диапазон измерений, значение предела повторяемости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/м^3	Предел повторяемости (относительные значения допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
От 0,2 до 5 вкл.	22

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 контроля исполнителем процедуры выполнения измерений и алгоритмы контрольных процедур, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют 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:

$$К_к = | \overline{X} - C | \qquad (4)$$

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

С - аттестованное значение образца для контроля.

Значение r приведено в таблице 3.

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:

$$К = \Delta_л \qquad (5)$$

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:

$$K_K \leq K \qquad (6)$$

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

ПРИЛОЖЕНИЕ А

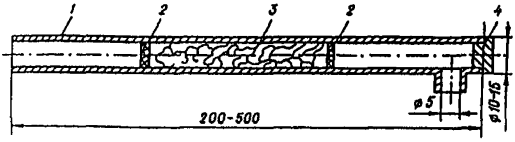

Рис. 1. Пробоотборная трубка
1- корпус; 2 – латунная сетка; 3 – тампон из стекловолокна; 4 – пробка.

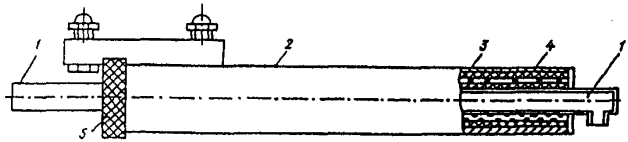

Рис. 2. Пробоотборная обогреваемая трубка

1 – трубка; 2 – корпус; 3 – нихромовая обмотка; 4 – изоляция; 5 – изолирующая шайба.

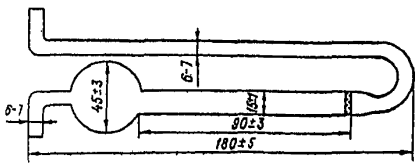

Рис. 3. Поглотительный прибор с пористой стеклянной пластинкой

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

№ 009/01.00301-2010/2012

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

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

разработанная Ярославский филиал ФБУ «ЦЛАТИ по ЦФО» 150040, г.Ярославль, пр-т Октября, д. 88,

и содержащаяся в ПНД Ф 13.1.33-2002 «Методика измерений массовой концентрации аммиака 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» В.И.Цуканов

Дата выдачи: 20.06.2012 г.

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

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 009/01.00301-2010/2012 об аттестации методики измерений массовой концентрации аммиака 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 0,2 до 5 включ.	8	19	25

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения предела повторяемости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/м^3	Предел повторяемости r, %
От 0,2 до 5 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