

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

УТВЕРЖДАЮ

**И. В. Директора ФБУ «Федеральный
центр анализа и оценки техногенного**



А.Б. Сучков
2013 г.

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ**

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ
КОНЦЕНТРАЦИИ АЭРОЗОЛЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И
РАСТВОРИМЫХ СУЛЬФАТОВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ
ВЫБРОСАХ В АТМОСФЕРУ
ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

ПНД Ф 13.1.75-2013

**Методика допущена для целей государственного
экологического контроля**

МОСКВА 2013 г.

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации аэрозоля серной кислоты и растворимых сульфатов в промышленных выбросах в атмосферу турбидиметрическим методом.

Диапазон измеряемых концентраций от 0,005 до 16 мг/м³ при отборе пробы объемом 0,02-2 м³.

Мешающее влияние нерастворимых аэрозолей устраняют фильтрованием пробы.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

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 0,005 до 0,25 вкл.	8	18	24
Св. 0,25 до 1 вкл.	7	16	21
Св. 1 до 16 вкл.	6	14	19

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.

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

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, ПОСУДА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ И СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, посуда, материалы, реактивы и стандартные образцы.

3.1 Средства измерений

- Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны 400 нм.
- Кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 мм.
- Весы лабораторные специального 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.
 - Электроаспиратор по ТУ 25-11-1414-78.
 - Ртутный манометр, цена деления 1 мм по ГОСТ 2405-88.
 - Термометр лабораторный, диапазон измерений от 0-250 °С по ГОСТ 13646-68.
 - Барометр-анероид по ТУ 2504-1797-75.
 - Секундомер, класс 3, цена деления секундной шкалы 0,2 с.
 - Колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 100 см³ по ГОСТ 1770-74.
 - Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5, 10 см³ ГОСТ 29227-91.

3.2 Посуда и материалы

- Фильтры АФА-ХП-18.
- Стекланный фильтр с пористой пластинкой № 3.
- Водоструйный насос по ГОСТ 25663-83.
- Стаканчики вместимостью 25 см³ по ГОСТ 25663-83.
- Фильтры обеззоленные «сияя лента» по ТУ 2642-001-13927158-2003.

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 и стандартные образцы

- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
- Барий хлористый, х.ч. по ГОСТ 4108-72.
- Кислота соляная, х.ч. по ГОСТ 3118-77
- Глицерин, х.ч. по ГОСТ 6259-75
- или этиленгликоль, ч.д.а. по ГОСТ 19710-83.
- Калий серноокислый, х.ч. по ГОСТ 4145-74.
- Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300-87.
- ГСО с аттестованным значением массовой концентрации сульфатона 10 мг/см³ и погрешностью аттестованного значения не более 1 % при P=0,95.

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

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на отборе аэрозоля серной кислоты и растворимых сульфатов на фильтр, извлечении сульфат-ионов с фильтра и последующем турбидиметрическом их определении по оптической плотности суспензии образующегося сульфата бария при $\lambda = 400$ нм.

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

7 УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$;
- атмосферное давление $(84-106) \text{ кПа}$;
- влажность воздуха не более 80 % при температуре $25 ^\circ\text{C}$;
- напряжение в сети $(220 \pm 22) \text{ В}$.

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

8.2 Приготовление растворов

8.2.1 Приготовление осадительной смеси

Растворяют 11,7 г хлористого бария в 100 см^3 дистиллированной воды. Затем приливают 300 см^3 этилового спирта и 300 см^3 глицерина или этиленгликоля. Величину рН смеси доводят до 2,5-2,8 концентрирован-

ной соляной кислотой. Раствор оставляют на 48 ч и в случае появления осадка фильтруют через фильтр «синяя лента»

Срок хранения раствора 2 месяца.

8.2.2 Приготовление основного градуировочного раствора сульфат-ионов с массовой концентрацией 1 мг/см³

В качестве основного градуировочного раствора сульфат-иона используют ГСО с массовой концентрацией 1 мг/см³.

Срок хранения 1 месяц.

При отсутствии ГСО на сульфат-ион градуировочные растворы готовят из соли.

Сернокислый калий сушат при температуре 120-150 °С в течение 2 часов. Растворяют 0,1814 г сернокислого калия в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 см³ и доводят раствор до метки дистиллированной водой.

8.2.3 Приготовление рабочего градуировочного раствора сульфат-ионов с массовой концентрацией 100 мкг/см³

Рабочий градуировочный раствор готовят разбавлением основного градуировочного раствора.

8.4 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки.

Условия анализа, его проведение должны соответствовать п.п. 6 и 9.

Образцы готовят в мерных колбах вместимостью 100 см³, раствор доводят до метки дистиллированной водой.

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 сульфат-ионов с массовой концентрацией 100 мкг/см^3 , см^3	Аликвотная часть Основного градуировочного раствора сульфат-ионов с массовой концентрацией 1 мг/см^3 , см^3	Содержание сульфат-ионов в 4 см^3 градуировочного раствора, мкг
1	0,0	0,0	0.0
2	1	-	4
3	2	-	8
4	4	-	16
5	6	-	24
6	8	-	32
7	-	1,2	48
8	-	1,6	64
9	-	2,0	80

Для приготовления градуировочной шкалы в 9 стаканчиков вносят по одному фильтру, предназначенному для отбора проб, прибавляют по 4 см^3 каждого градуировочного раствора и проводят все операции по п.9. Одновременно измеряют оптическую плотность нулевой пробы.

Анализ градуировочных образцов проводят в порядке возрастания их концентрации. Каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3-5 раз с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

По полученным результатам строят градуировочную зависимость, откладывая на оси абсцисс оптическую плотность, а на оси ординат значение содержания сульфат-ионов в пробе, мкг .

8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже 1 раза в квартал или при смене партии реактивов, после ремонта или поверки прибора. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в таблице 2).

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

$$| X - C | \leq 0,01 \cdot C \cdot 1,96 \cdot \sigma_{R_s}, \quad (1)$$

где X – результат контрольного измерения содержания сульфат-ионов в образце для градуировки;

C – аттестованное значение содержания сульфат-ионов в образце для градуировки;

σ_{R_s} – среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

Примечание - Допустимо среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\sigma_{R_s} = 0,84 \cdot \sigma_R$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения σ_R приведены в таблице 1.

Если условие стабильности 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 в соответствии с ГОСТ Р 50820-95 «Оборудование газоочистное и пылеулавливающее. Методы определения запыленности газопылевых потоков» 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 установленном 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.

Анализируемый газ пропускают через фильтр АФА-ХП-18 В процессе отбора следят за показаниями ротаметра электроаспиратора, а также измеряют температуру и давление (разряжение) газа у ротаметра и атмосферное давление.

Таблица 3 – Время и скорость отбора в зависимости от предполагаемой концентрации аэрозоля серной кислоты

Время, мин	20	20	1	1
Скорость, дм ³ /мин	100	20	20	20
Объем протянутого воздуха, дм ³	2000	400	20	20
Аликвота, см ³	4	4	4	2
Количество аэрозоля серной кислоты минимальное, мг/м ³	0,005	0,025	0,5	0,5
Количество аэрозоля серной кислоты максимальное, мг/м ³	0,1	0,5	10	20,4

Для пересчета растворимых сульфатов в аэрозоль серной кислоты применяют коэффициент 1,021.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 После отбора проб и взвешивания пыли фильтр пинцетом переносят в стаканчик вместимостью 25 см³, смачивают 0,2 см³ этилового

спирта и приливают 10 см³ горячей дистиллированной воды. Содержимое стаканчика перемешивают в течение 10 мин. Нерастворившуюся часть аэрозоля отфильтровывают через стеклянный фильтр с пористой пластинкой № 3 с помощью водоструйного насоса.

Для определения сульфат-ионов из каждой пробы отбирают по 4 см³ фильтрата и добавляют по 1 см³ осадительной смеси с интервалом 1-2 мин.

Одновременно с пробами готовят нулевой раствор, для чего чистый фильтр обрабатывают аналогично пробам, а затем анализируют 4 см³ фильтрата, как описано выше. Через 15 мин, предварительно встряхивая, определяют оптическую плотность каждого раствора в кюветах с толщиной оптического слоя 10 мм при длине волны 400 нм относительно дистиллированной воды. Время от добавления осадительной смеси до измерения оптической плотности растворов для всех проб должно быть одинаковым.

Значение оптической плотности нулевого раствора должно быть не более 0,010. Если оно выше, необходимо проверить чистоту кювет, посуды, качество приготовленных реактивов.

Содержание аэрозоля серной кислоты и растворимых сульфатов находят по градуировочному графику по разности измерений оптической плотности пробы и нулевого раствора.

9.2 Стеклянный фильтр после каждой пробы тщательно промывают, пропуская через него 5 см³ разбавленной (1:5) азотной кислоты, а затем не менее 50 см³ дистиллированной воды. В конце каждого рабочего дня фильтр смачивают каким-либо моющим средством и промывают под вакуумом 500-700 см³ дистиллированной воды, пропуская ее в направлении, обратном фильтрованию. Для этого фильтр закрывают резиновой пробкой с трубкой, которую подключают к водоструйному насосу. При анализе проб, содержащих большое количество пыли, очистку фильтра с применением моющих средств производят после каждых 3-5 проб. Фильтры, которые не отмываются до белого цвета, применять нельзя.

В том случае, если определяется только один сульфат-ион, вместо стеклянного фильтра могут использоваться бумажные. При этом нулевые пробы обязательно пропускают через фильтры той же упаковки, поскольку

ку содержание сульфат-ионов в разных партиях различно. Употреблять можно лишь те, у которых вымывается не более 3 мкг сульфат-ионов с одного фильтра.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Массовую концентрацию аэрозоля серной кислоты и растворимых сульфатов X ($\text{мг}/\text{м}^3$) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{m * V}{V_1 * V_0}, \quad (2)$$

где m – количество сульфат-иона, найденного по градуировочному графику, мкг;

V – общий объем раствора, полученный после обработки фильтра, см^3 ;

V_1 – объем пробы, взятый для анализа, см^3 ;

V_0 – объем отобранной пробы газа, приведенный к нормальным условиям по формуле, дм^3 :

$$V_0 = \frac{273 \times V_1 \times (P \pm \Delta P)}{101,3 \times (273 + t)}, \quad (3)$$

где V_1 – объем пропущенного через фильтр газа, дм^3 ;

P – атмосферное давление, кПа;

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

t – температура газовой пробы перед аспиратором, $^{\circ}\text{C}$.

Объем пропущенного через фильтр газа определяется по формуле:

$$V_{\text{проп}} = \omega * T, \quad (4)$$

где ω – расход газа, $\text{дм}^3/\text{мин}$;

T – время отбора, с.

10.2 За результат измерений принимают единичный результат (X) или среднее арифметическое значение ($X_{\text{ср}}$) двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (5)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot r \cdot X_{cp}, \quad (6)$$

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Значения предела повторяемости при вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений, мг/м ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), г, %
От 0,005 до 0,25 вкл.	22
Св. 0,25 до 1 вкл.	20
Св. 1 до 16 вкл.	17

При невыполнении условия (6) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат анализа X (мг/м³) в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm \Delta$, $P=0,95$,

где Δ - показатель точности методики.

Значение 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: $X \pm \Delta_n$, $P=0,95$, при условии $\Delta_n < \Delta$, где

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

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

12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 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.

12.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_x с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_x рассчитывают по формуле:

$$K_x = | C_{cp} - C | \quad (7)$$

где C_{cp} – результат анализа массовой концентрации сульфат-ионов в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (6);

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле: $K = \Delta$,

где $\pm \Delta$ – характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 015/01.00301-2010/2013 об аттестации методики измерений массовой концентрации аэрозоля серной кислоты и растворимых сульфатов в промышленных выбросах в атмосферу турбидиметрическим 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 вероятности $P=0,95$), $\pm\delta_s$, %	Показатель точности ¹ (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$), $\pm\delta$, %
От 0,005 до 0,25 вкл.	8	18	24
Св. 0,25 до 1 вкл.	7	16	21
Св. 1 до 16 вкл.	6	14	19

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения 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 0,005 до 0,25 вкл.	22
Св. 0,25 до 1 вкл.	20
Св. 1 до 16 вкл.	17

Начальник отдела ФБУ «ФЦАО»

Эксперт-метролог (Сертификат № RUM 02.33.00389-2,
дата выдачи: 12.11.2012 г.)



Т.Н. Попова

¹ Соответствует расширенной стандартной неопределенности при коэффициенте охвата $k = 2$

