

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ  
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФБУ «Федеральный центр  
анализа и оценки техногенного



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.)

## 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<sup>3</sup>.

Определению мешают мышьяковая, мышьяковистая кислоты и их соли при содержании выше 0,01 мг/м<sup>3</sup>.

## 2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

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

Диапазон измерений, мг/м <sup>3</sup>	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при Р=0,95), $\pm\delta_c$ , %	Показатель точности <sup>1</sup> (границы относительной погрешности при Р=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.

<sup>1</sup> 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°C, предел 0-100°C 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<sup>3</sup> по ГОСТ 29227-91
- Цилиндры мерные вместимостью 25 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770-74
- Пробирки мерные вместимостью 20 см<sup>3</sup> 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 процедур измерений.

## 7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

### 7.1 Условия выполнения измерений в лаборатории.

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

### 7.2 Условия измерения анализируемых газовых выбросов

	<i>у ротаметра</i>	<i>в газоходе</i>
Температура	от 2°C до 35°C	от 2°C до 50°C
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<sup>3</sup>, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды. Объем доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор применяют свежеприготовленным.

### 8.2.3 Приготовление раствора аммония молибденокислого

Навеску 1 г молибдата аммония растворяют в 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и добавляют 50 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты (1:4).

Срок хранения 3 месяца.

### 8.2.4 Приготовление рабочего градуировочного раствора из ГСО с массовой концентрацией 10 мкг/см<sup>3</sup>

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

1 см<sup>3</sup> 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	Аликовтная часть рабочего градуировочного раствора, помещенная в пробирку, см <sup>3</sup>	Объем дистиллированной воды, см <sup>3</sup>	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<sup>3</sup> раствора молибдата аммония и по 0,5 см<sup>3</sup> 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 приведенных 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:

$$|X - C| \leq 0,01 \cdot C \cdot K_{\text{тр}} \quad (4)$$

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;

$K_{\text{тр}}$  – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, %. ( $K_{\text{тр}}=13\%$ ).

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 атмосфере.

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  $\text{дм}^3/\text{мин}$  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  $\text{см}^3$  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  $\text{см}^3$  дистиллированной воды. Фильтраты сливают в мерный цилиндр, и объем раствора доводят дистиллированной водой до 15  $\text{см}^3$ . В зависимости от предполагаемого содержания фосфорной кислоты и фосфорного ангидрида для анализа в колориметрическую пробирку берут аликвоту от 1 до 10  $\text{см}^3$  исследуемого раствора и доводят дистиллированной водой до общего объема 10  $\text{см}^3$ , приливают 1  $\text{см}^3$  раствора молибдата аммония и 0,5  $\text{см}^3$  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

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

где:

$V_0$  – объем газа, отобранного на анализ, приведенный к нормальным условиям,  $\text{дм}^3$ .

$P$  – атмосферное давление, кПа;

$\Delta P$  – разрежение (избыточное давление) газа у ротаметра, кПа;

$t$  – температура газа перед ротаметром,  $^{\circ}\text{C}$ ;

$P$  – атмосферное давление при отборе проб, кПа;

$V$  – объем газа, отобранного на анализ,  $\text{дм}^3$ .

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

где:

$T$  – время пропускания газа через ротаметр, мин.;

$W$  – расход газа,  $\text{дм}^3/\text{мин.}$

**10.2** Массовую концентрацию фосфорного ангидрида и фосфорной кислоты  $X$  ( $\text{мг}/\text{м}^3$ ) при расчете по градуировочному графику определяют по формуле

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

где

$X'$  – количество фосфат-ионов, найденное по градуировочному графику,  $\text{мкг};$

$V_0$  – объем газа, отобранного на анализ, приведенный к нормальным условиям,  $\text{дм}^3$ .

$K$  – коэффициент, учитывающий разбавление пробы;

$$K = \frac{V_p}{V_s} \quad (8)$$

где

$V_p$  – объем раствора после разбавления,  $\text{см}^3$ ;

$V_s$  – объем аликвоты,  $\text{см}^3$ ;

## 11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

где  $\Delta$  – показатель точности методики.

Величину  $\Delta$  рассчитывают по формуле:  $\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X_{cp}$ . Значение  $\delta$

приведено в таблице 1.

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

$X$  – результат измерений, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_x$  - 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 ( $g$ ). Значения  $g$  приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Предел повторяемости результатов измерений

Диапазон измеряемых концентраций, $\text{мг}/\text{м}^3$	Предел повторяемости $g, \%$
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 регламентируются 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  $K_x$  с нормативом контроля  $K$ .

Результат контрольной процедуры  $K_x$  рассчитывают по формуле:

$$K_x = |\bar{X} - C| \quad (11)$$

где  $\bar{X}$  - 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  $g$ .

Значение  $g$  приведено в таблице 3.

$C$  - 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  $K$  рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_a \quad (12)$$

где  $\Delta_a$  – 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:

$$K_x \leq K \quad (13)$$

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



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ  
(ГОСПРИРОДНАДЗОР)  
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

## 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 <sup>3</sup>	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при $P=0,95$ ), $\pm\delta_c$ , %	Показатель точности <sup>1</sup> (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 <sup>3</sup>	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

<sup>1</sup> Соответствует расширенной стандартной неопределенности при коэффициенте охвата  $k = 2$