ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 17211— 2022

ВЫБРОСЫ СТАЦИОНАРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Отбор проб и определение соединений селена в дымовых газах

(ISO 17211:2015, IDT)

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2022

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Акционерным обществом «Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха» (АО «НИИ Атмосфера») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 457 «Качество воздуха»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 3 октября 2022 г. № 1040-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 17211:2015 «Выбросы стационарных источников. Отбор проб и определение соединений селена в дымовых газах» (ISO 17211:2015 «Stationary source emissions — Sampling and determination of selenium compounds in flue gas», IDT).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные и межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© ISO, 2015
© Оформление. ФГБУ «РСТ», 2022

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 2
4 Обозначения и сокращения 2
4.1 Обозначения 2
4.2 Сокращения 4
5 Основные положения 4
6 Реактивы 5
7 Оборудование для испытания 5
7.1 Общие положения 5
7.2 Сопло 6
7.3 Фильтр и корпус фильтра 7
7.4 Линия передачи 7
7.5 Импинджер 7
7.6 Насос 7
7.7 Термометр 8
7.8 Манометр 8
7.9 Счетчик газовый 8
7.10 Ротаметр 8
7.11 Барометр 8
8 Отбор проб 8
8.1 Общие положения 8
8.2 Положение и точка отбора проб 8
8.3 Минимальная продолжительность отбора проб и минимальный объем пробы 8
8.4 Дополнительные измерения до отбора проб 8
8.5 Сборка пробоотборной установки 9
8.6 Отбор проб 9
8.7 Проверка утечки 9
8.8 Гарантия качества 9
8.9 Восстановление пробы 10
8.10 Холостая проба 10
9 Приготовление проб 10
9.1 Общие положения 10
9.2 Подготовка проб к анализу гидридным методом 10
9.3 Подготовка пробы к анализу без образования гидридов 11
10 Аналитическая процедура 11
11 Вычисление результатов 12
11.1 Расчет объема сухого дымового газа, отобранного в условиях отбора проб, V_m 12
11.2 Расчет объема сухой пробы дымового газа, приведенный к стандартной температуре и давлению, V_d 12
11.3 Массовая концентрация селена, выраженная как элементарный селен в дымовых газах на сухой основе, приведенная к стандартным условиям, $\rho_{Se,dry}$ 12

11.4 Массовая концентрация селена, выраженная как элементарный селен в дымовых газах на сухой основе, приведенная к стандартным условиям и эталонной концентрации кислорода, $\rho_{Se,dry,O}$ 13
11.5 Скорость массового выброса селена, выраженная в элементарном селене, $q_{m,Se}$ 14
11.6 Массовая концентрация селена, выраженная как элементарный селен, в дымовых газах на влажной основе, приведенная к стандартным условиям, $\rho_{Se,wet}$ 14
11.7 Массовая концентрация селена, выраженная как элементарный селен, в дымовых газах на влажной основе, приведенная к стандартным условиям и эталонной концентрации кислорода, $\rho_{Se,wet,O}$ 14
12 Рабочие характеристики 14
12.1 Пределы обнаружения 14
12.2 Оценка неопределенности измерения 15
13 Протокол испытаний 15
Приложение А (справочное) Результаты оценки неопределенности измерения 16
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным и межгосударственным стандартам 20

Введение

Соединения селена поступают в атмосферу в составе выбросов от стационарных источников при сжигании угля в теплоэнергетике, при обжиге селенового шлама в цветной металлургии и т. д., в связи с этим необходим инструментальный метод определения концентраций соединений селена в выбросах в атмосферу.

Настоящий стандарт содержит метод отбора проб и определения соединений селена в дымовых газах, проходящих через газоходы или дымоходы. Предложенный метод позволяет определять соединения селена как в газовой, так и в твердой фазе в дымовых газах[1)].

[1)] В настоящее время в Перечень нормируемых в составе выбросов в атмосферу (распоряжение Правительства РФ от 8 июля 2015 г. № 1316-р) соединения селена не включены. Однако в соответствии с СанПиН 1.2.3685-2021 установлены гигиенические нормативы для атмосферного воздуха населенных мест для трех соединений селена: диоксид селена (ПДКмр и ПДКсс), сульфид селена (ОБУВ) и селен аморфный (ОБУВ).

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВЫБРОСЫ СТАЦИОНАРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Отбор проб и определение соединений селена в дымовых газах

Stationary source emissions. Sampling and determination of selenium compounds in flue gas

Дата введения — 2023—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод отбора проб и определения соединений селена как в газовой, так и в твердой фазе, проходящих через газоходы или дымоходы. Содержание селена в дымовом газе выражается как массовая концентрация элементарного селена в дымовом газе.

Твердые и газообразные соединения селена улавливают фильтром и раствором поглотителя соответственно. Общая концентрация соединений селена в дымовых газах выражается как сумма значений полученных концентраций.

Массовую концентрацию селена в пробах определяют с помощью оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ОЭС-ИСП), масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) или атомно-абсорбционной спектрометрии с графитовой печью (ААС-ГП). Также используют атомно-абсорбционную спектрометрию с гидридным методом (ААС-ГМ), атомно-флуоресцентную спектрометрию с гидридным методом (АФС-ГМ), оптическую эмиссионную спектрометрию с индуктивно связанной плазмой с гидридным методом (ОЭС-ИСП-ГМ) и масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой с гидридным методом (МС-ИСП-ГМ).

Предел обнаружения газообразных соединений селена составляет 0,3 мкг/м^3 с использованием МС-ИСП-ГМ при объеме отбора проб 0,12 м^3. Предел обнаружения твердых частиц соединений селена составляет 0,0012 мкг/м^3 при использовании этой методики при объеме отбора проб 2,0 м^3.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты [для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного стандарта, для недатированных — последнее издание (включая все изменения)]:

ISO 3696, Water for analytical laboratory use — Specification and test methods (Вода для аналитического лабораторного использования. Спецификация и методы испытаний)

ISO 9096, Stationary source emissions — Manual determination of mass concentration of particulate matter (Выбросы стационарных источников. Определение массовой концентрации твердых частиц ручным методом)

ISO 10396, Stationary source emissions — Sampling for the automated determination of gas emission concentrations for permanently-installed monitoring systems (Выбросы стационарных источников. Отбор проб для автоматического определения концентраций выбросов газов для стационарных систем мониторинга)

ISO 11885, Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) [Качество воды. Определение отдельных элементов методом оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ОЭС-ИСП)]

Издание официальное

ISO 12141, Stationary source emissions — Determination of mass concentration of particulate matter (dust) at low concentrations — Manual gravimetric method [Выбросы стационарных источников. Определение массовой концентрации твердых частиц (пыли) при низких концентрациях. Ручной гравиметрический метод]

ISO 15586, Water quality — Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace (Качество воды. Определение микроэлементов с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии с графитовой печью)

ISO 16911-1, Stationary source emissions — Manual and automatic determination of velocity and volume flow rate in ducts — Part 1: Manual reference method (Выбросы стационарных источников. Ручное и автоматическое определение скорости и объемного расхода в воздуховодах. Часть 1. Ручной эталонный метод)

ISO 17294-1, Water quality — Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) — Part 1: General guidelines [Качество воды. Применение масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИПС). Часть 1. Общие требования]

ISO 17294-2, Water quality — Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) — Part 2: Determination of 62 elements [Качество воды. Применение масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИПС). Часть 2. Определение 62 элементов]

ISO/TS 17379-1, Water quality — Determination of selenium — Part 1: Method using hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS) [Качество воды. Определение селена. Часть 1. Метод атомной флуоресцентной спектрометрии с образованием гидридов (АФС-ГМ)]

ISO/TS 17379-2, Water quality — Determination of selenium — Part 2: Method using hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS) [Качество воды. Определение селена. Часть 2. Метод атомной абсорбционной спектрометрии с образованием гидридов (ААС-ГМ)]

ISO 20988, Air quality — Guidelines for estimating measurement uncertainty (Качество воздуха. Рекомендации по оценке неопределенности измерений)

ISO 23210:2009, Stationary source emissions — Determination of PM10/PM2,5 mass concentration in flue gas — Measurement at low concentrations by use of impactors (Выбросы стационарных источников. Определение массовой концентрации PM10/PM2,5 в дымовых газах. Измерение низких концентраций с использованием ударных элементов)

ISO/IEC Guide 98-3, Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995) [Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения (GUM:1995)]

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **газообразные соединения селена** (gaseous selenium compounds): Соединения селена, проходящие через фильтр, имеющий эффективность отбора для частиц диаметром 0,3 мкм не менее 99,5 %.

3.2 **изокинетический отбор проб** (isokinetic sampling): Отбор проб с такой скоростью потока, чтобы скорость и направление газа, поступающего в пробоотборный наконечник, были такими же, как и у газа в воздуховоде в точке отбора проб.

3.3 **твердые соединения селена** (particulate selenium compounds): Соединения селена, содержащиеся в твердофазной частице, собираемой фильтром, имеющим эффективность отбора не менее 99,5 % для частиц диаметром 0,3 мкм.

3.4 **точка отбора проб** (sampling point): Конкретное место на участке отбора проб, в котором отбирается проба.

3.5 **стандартные условия** (STP): Нормальные условия при температуре 273,15 К и давлении 101,325 кПа.

4 Обозначения и сокращения

4.1 Обозначения

$C_{A1,Se}$ — концентрация селена в подготовленной пробе первого и второго растворов поглотителя, мкг/см^3;

$C_{A2,Se}$ — концентрация селена в подготовленной пробе третьего раствора поглотителя, мкг/см^3;

$C_{R,Se}$ — концентрация селена в подготовленной пробе промывочного раствора, поступающего в линию передачи от корпуса фильтра к первому соплу импинджера при отборе проб в основном потоке, мкг/см^3;

$C_{R1,Se}$ — концентрация селена в подготовленной пробе промывочного раствора, поступающего в линию передачи от корпуса фильтра к тройнику при отборе проб в боковом потоке, мкг/см^3;

$C_{R2,Se}$ — концентрация селена в подготовленной пробе промывочного раствора, поступающего в линию передачи после тройника к первому соплу импинджера при отборе проб в боковом потоке, мкг/см^3;

$C_{S,Se}$ — концентрация селена в подготовленном растворе пробы для анализа твердых частиц на селен, мкг/см^3;

d — плотность раствора реагента, г/см^3;

$p_{атм}$ — атмосферное давление, кПа;

p_{av} — средний перепад давления между измеряемым газом перед газовым счетчиком и атмосферой, кПа;

$q_{m,Se}$ — скорость массового выброса селена, выраженная в элементарном селене, мг/с;

$q_{V,fg,i}$ — объемный расход дымового газа через плоскость отбора проб при условиях i температуры, давления, влажности и содержания кислорода, м^3/с;

T_{av} — средняя температура измеряемого газа перед газовым счетчиком, К;

$u(y)$ — стандартная неопределенность, мкг/м^3;

V_d — объем сухой пробы дымовых газов, приведенный к стандартному тепловому потоку, м^3;

V_f — показание ротаметра в конце отбора проб, м^3;

$V_{G,d}$ — объем пробы сухого дымового газа для анализа газообразного селена, приведенный к стандартным условиям, м^3;

V_i — показание ротаметра в начале отбора пробы, м^3;

V_l — объем воздуха, проходящего через ротаметр во время любых промежуточных испытаний на герметичность, м^3;

V_m — объем сухой пробы дымовых газов, м^3;

$V_{main,d}$ — объем пробы сухого дымового газа в основном потоке, приведенный к стандартным условиям, при отборе проб в боковом потоке, м^3;

$V_{S,d}$ — объем сухой пробы дымового газа для анализа твердых частиц на селен, приведенный к стандартным условиям, м^3;

$V_{side,d}$ — объем сухого дымового газа в боковом потоке, приведенный к стандартным условиям, при отборе проб в боковом потоке, м^3;

v_{A1} — объем восстановленной пробы первого и второго растворов поглотителя, см^3;

v_{A2} — объем восстановленной пробы третьего раствора поглотителя, см^3;

v_R — объем восстановленной пробы промывочного раствора, поступающего в линию передачи от корпуса фильтра к первому соплу импинджера при отборе проб в основном потоке, см^3;

v_{R1} — объем восстановленной пробы промывочного раствора, поступающего в линию передачи от корпуса фильтра к тройнику при отборе проб в боковом потоке, см^3;

v_{R2} — объем восстановленной пробы промывочного раствора, поступающего в линию передачи после тройника к первому соплу импинджера при отборе проб в боковом потоке, см^3;

v_S — объем подготовленного раствора пробы для анализа твердых частиц на селен, см^3;

w_W — среднее содержание влаги в дымовых газах в плоскости отбора проб за период отбора проб, %;

$y_{1,j}$ — j-е значение концентрации первой измерительной системы, мкг/м^3;

$y_{2,j}$ — j-е значение концентрации второй измерительной системы, мкг/м^3;

$\rho_{G,Se,dry}$ — массовая концентрация газообразного селена в сухом виде, выраженная как элементарный селен в дымовых газах на сухой основе, приведенная к стандартным условиям, мкг/м^3;

$\rho_{S,Se,dry}$ — массовая концентрация селена в виде твердых частиц, выраженная как элементарный селен в дымовых газах на сухой основе, приведенная к стандартным условиям, мкг/м^3;

$\rho_{Se,dry}$ — массовая концентрация общего селена в сухом виде, выраженная как элементарный селен в дымовых газах на сухой основе, приведенная к стандартным условиям, мкг/м^3;

$\rho_{Se,dry,O}$ — массовая концентрация селена, выраженная как элементарный селен в дымовых газах на сухой основе, приведенная к стандартным условиям и эталонной концентрации кислорода, мкг/м^3;

$\rho_{Se,i}$ — массовая концентрация селена, выраженная как элементарный селен в условиях *i* температуры, давления, кислорода и влажности, мкг/м^3;

$\rho_{Se,wet}$ — массовая концентрация селена, выраженная как элементарный селен в дымовых газах на влажной основе, приведенная к стандартным условиям, мкг/м^3;

$\rho_{Se,wet,O}$ — массовая концентрация селена, выраженная как элементарный селен в дымовых газах на влажной основе, приведенная к стандартным условиям и эталонной концентрации кислорода, мкг/м^3;

$\varphi_{O,d}$ — объемная доля кислорода в пересчете на сухое вещество, измеренная во время отбора проб, %;

$\varphi_{O,ref}$ — объемная доля эталонного кислорода для процесса, %.

4.2 Сокращения

ААС — атомно-абсорбционная спектрометрия;
АФС — атомно-флуоресцентная спектрометрия;
ААС-ГП — атомно-абсорбционная спектрометрия с графитовой печью;
ГМ — гидридный метод (метод с использованием генерации гидридов);
МС-ИСП — масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;
ОЭС-ИСП — оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;
ФЭП — гексафторэтен пропен, перфтор (этан-пропен);
ПФА — перфторалкокси;
ПТФЭ — политетрафторэтилен.

5 Основные положения

Соединения селена существуют в дымовых выбросах в газовой и в твердой фазе. Твердые и газообразные соединения селена улавливают фильтром и раствором поглотителя соответственно. Общая концентрация соединений селена в дымовых газах выражается как сумма значений полученных концентраций.

Для определения содержания селена в дымовых газах изокинетически отбирают пробу дымового газа и собирают частицы на фильтре в соответствии с ИСО 9096 или ИСО 12141.

Чтобы определить содержание газообразного селена в дымовых газах, пробу дымового газа отбирают через фильтр. Газообразные соединения селена, проходящие через фильтр, улавливаются раствором поглотителя. Поскольку некоторые из газообразных соединений селена, в основном SeO_2, адсорбируются и в некоторых случаях превращаются в элементарный селен на внутренней поверхности системы отбора проб в присутствии пара и SO_2, компоненты системы отбора проб, такие как корпус фильтра, нагреваемая линия отбора проб и форсунка импинджера, промываются раствором для окисления и извлечения выпавшего в осадок селена.

Если скорости потока и общие объемы отбора проб для измерений твердых частиц и газообразного селена одинаковы, отбор проб твердых частиц и газообразных веществ должен выполняться одновременно.

Каждую пробу анализируют с помощью ОЭС-ИСП, МС-ИСП или ААС-ГП. Если для определения концентрации селена требуется более высокая аналитическая чувствительность, то применяют ААС-ГМ, АФС-ГМ, ОЭС-ИСП-ГМ или МС-ИСП-ГМ.

6 Реактивы

6.1 Для исследования требуются следующие реактивы определенной аналитической чистоты.

6.2 Вода, соответствующая степени чистоты 1, указанной в ИСО 3696, для всех проб и разбавлений.

6.3 Кислота азотная, $d(HNO_3)$ = 1,4 г/см^3.

Примечание — Используют азотную кислоту разной плотности: $d(HNO_3)$ = 1,40 г/см^3 [$w(HNO_3)$ = 650 г/кг] и $d(HNO_3)$ = 1,42 г/см^3 [$w(HNO_3)$ = 690 г/кг].

6.4 Перекись водорода, $w(H_2O_2)$ = 30 %.

6.5 Кислота серная, $d(H_2SO_4)$ = 1,84 г/см^3.

6.6 Перманганат калия $KMnO_4$.

6.7 Исходный раствор селена, соответствующий стандартным растворам селена, как указано в ISO/TS 17379-1 и ISO/TS 17379-2.

6.8 Раствор поглотителя: смесь 0,7 моль/дм^3 раствора HNO_3 и 3 моль/дм^3 раствора H_2O_2.

Для приготовления осторожно приливают 50 см^3 концентрированной HNO_3 (6.3) в мерную колбу на 1000 см^3, содержащую приблизительно 500 см^3 воды, а затем осторожно добавляют 333 см^3 30 % H_2O_2 (6.4). Добавляют воду при перемешивании до получения 1000 мл.

6.9 Раствор промывочный: смесь 0,06 моль/дм^3 раствора $KMnO_4$ и 1,8 моль/дм^3 раствора H_2SO_4.

Осторожно при перемешивании приливают 100 см^3 концентрированной H_2SO_4 (6.5) в мерную колбу на 1000 см^3, содержащую примерно 500 мл воды, а затем осторожно добавляют 10 г $KMnO_4$ (6.6) при перемешивании. Добавляют воду при перемешивании до получения 1000 см^3.

6.10 Осушитель измеряемого газа, крупнозернистый силикагель с самоиндикацией.

6.11 Кислота плавиковая, $w(HF)$ = 40 %.

6.12 Раствор соляной кислоты, $c(HCl)$ = 6 моль/дм^3.

Осторожно при перемешивании добавляют 250 см^3 концентрированной HCl [$d(HCl)$ = 1,19 г/см^3] в мерную колбу на 500 см^3, содержащую приблизительно 150 см^3 воды. При перемешивании добавляют воду до объема 500 см^3.

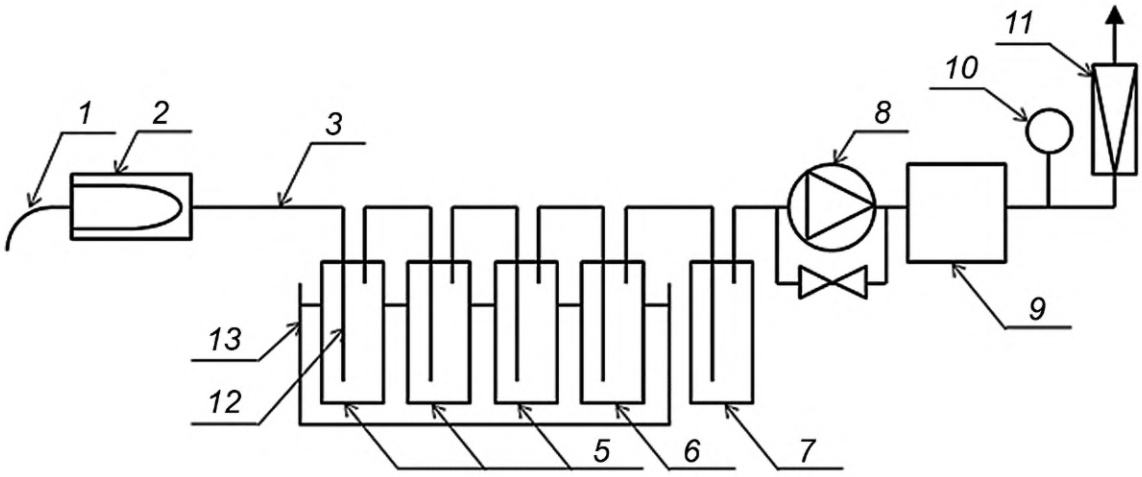
7 Оборудование для испытания

7.1 Общие положения

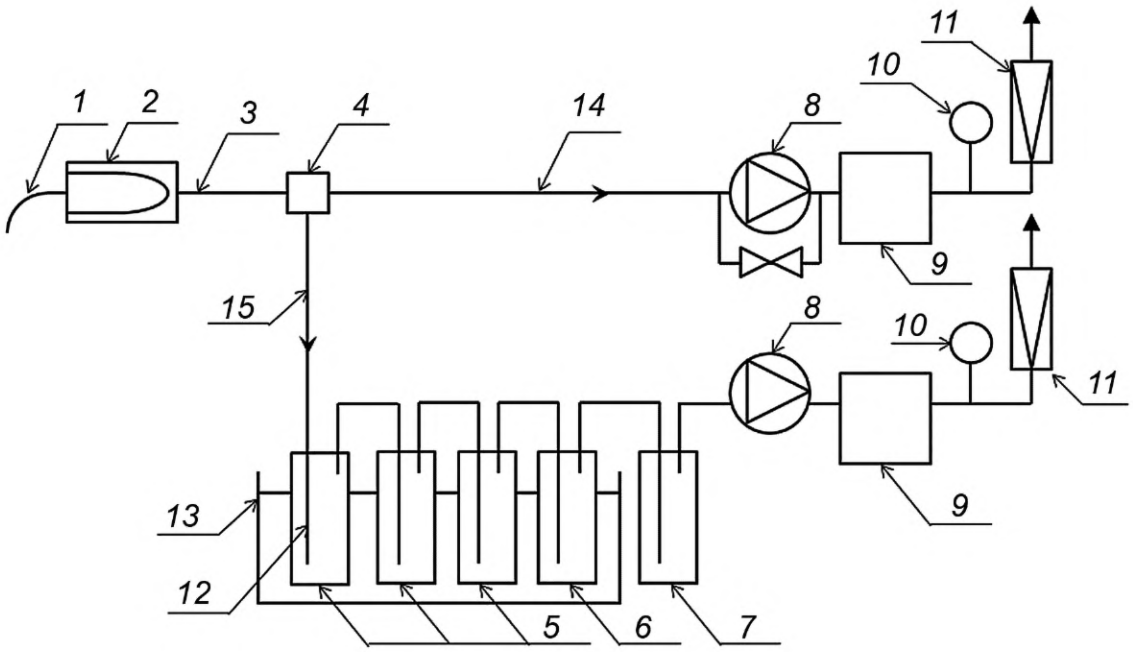
В основном используют два типа абсорбционных систем: основная и боковая. Схемы систем приведены на рисунке 1. В системе с основным потоком весь отобранный дымовой газ проходит через растворы поглотителя, в то время как в устройстве с боковым потоком проходит через него только часть отобранного дымового газа. Если скорость потока и общий объем отбора проб для измерений газообразного и твердого селена одинаковы, то используют отбор проб из основного потока. Если расход или общий объем отбора проб для измерений газообразного и твердого селена различаются, то используют отбор проб в боковом потоке.

При отборе представительной пробы селена в виде твердых частиц и газообразного селена пробы отбирают отдельно с использованием двух основных потоков. Представительную точку отбора проб определяют в соответствии с ИСО 23210:2009, приложение G. Два пробоотборных зонда для твердых частиц селена и газообразного селена соответственно расположены в соседних точках, в которых физико-химические параметры, такие как концентрация селена и скорость потока газа, считаются эквивалентными. Пробу твердых частиц селена улавливают фильтром изокинетически. Пробу газообразного селена улавливают в растворе поглотителя изокинетически или анизокинетически после удаления частиц.

Устройство состоит из пробоотборного зонда, включающего сопло и фильтр в сборе, который при необходимости может быть нагрет, импинджер, содержащий раствор абсорбера для улавливания газообразного селена, манометр, всасывающий насос, газовый счетчик и измеритель объемного расхода измеряемого газа. В систему отбора проб должны быть включены термометр и манометр для измерения температуры и давления измеряемого газа. Для измерения атмосферного давления во время испытания необходимо использовать барометр, чтобы объем отбираемого газа можно было привести к стандартным условиям — 273,15 К и 101,325 кПа.



a) Отбор проб из основного потока



b) Отбор проб из побочного потока

1 — насадка; *2* — фильтр и корпус фильтра; *3* — линия передачи; *4* — ротаметр; *5* — импинджеры HNO_3/H_2O_2; *6* — сухой импинджер; *7* — сушильная трубка или силикагель; *8* — насос; *9* — газовый счетчик; *10* — термометр и манометр; *11* — ротаметр; *12* — импинджер сопла; *13* — охлаждающая ванна; *14* — основной поток; *15* — боковой поток

Рисунок 1 — Схема системы отбора проб

7.2 Сопло

Диаметр сопла выбирают таким образом, чтобы он соответствовал требуемому объемному расходу газа при отборе проб. Сопло выбирают в соответствии с ИСО 9096 или ИСО 12141.

Сопло должно выдерживать температуру в воздуховоде и быть устойчивым к химическому воздействию различных загрязняющих веществ в воздуховоде. Подходящими материалами для отбора проб селена являются кварцевое стекло, ПТФЭ и титан.

Необходимо тщательно очищать сопло перед каждым анализом пробы путем ополаскивания дистиллированной водой. Ополаскивание следует повторять до тех пор, пока в промывочной воде не останется твердых частиц.

7.3 Фильтр и корпус фильтра

Фильтр из кварцевого волокна помещают в канал между соплом и линией передачи (фильтрация внутри трубы). Рекомендуются для применения фильтры из кварцевого волокна. Держатель фильтра должен иметь герметичное уплотнение от протечек. Если температура дымовых газов ниже точки росы или корпус фильтра не может быть вставлен в канал, корпус фильтра должен быть размещен вне канала (фильтрация вне трубы) в соответствии с ИСО 9096 или ИСО 12141.

Примечание — Если разделение между частицами и газообразным селеном затруднено, определяют только общий селен.

Фильтр должен выдерживать продолжительное воздействие температуры до 40 К выше температуры отбора проб, чтобы предотвратить изменение качества фильтра. Эффективность фильтра должна быть выше 99,5 % для испытательного аэрозоля со средним диаметром частиц 0,3 мкм при максимальной ожидаемой скорости потока.

Корпус фильтра необходимо тщательно очищать промывочным раствором (6.9), 0,1 моль/дм^3 HNO_3 и дистиллированной водой и высушить перед отбором проб.

Фильтр необходимо высушить и взвесить в соответствии с ИСО 9096 или ИСО 12141.

7.4 Линия передачи

Линия передачи должна быть устойчивой к химическому воздействию различных загрязняющих веществ в пробе газа. Подходящими материалами для отбора проб газообразного селена являются кварцевое стекло и ПТФЭ.

Кроме того, линия передачи должна быть тщательно очищена с использованием промывочного раствора (6.9), 0,1 моль/дм^3 HNO_3 и дистиллированной воды, а также высушена перед отбором проб.

Линия передачи должна иметь систему обогрева, способную поддерживать температуру газа на выходе не менее 423 К или более чем на 20 К выше температуры точки росы, в зависимости от того, что выше.

7.5 Импинджер

Система отбора проб состоит из пяти импинджеров. Для эффективного поглощения газообразного селена три импинджера устанавливают последовательно. Импинджеры могут быть изготовлены из кварцевого стекла, боросиликатного стекла или ПТФЭ.

Первые три импинджера должны содержать раствор поглотителя.

Четвертый импинджер должен оставаться пустым, чтобы уловить любой унос абсорбирующего раствора.

Пятый импинджер используют как сушильный агрегат. Он должен быть заполнен силикагелем для сушки пробы газа перед всасывающим устройством, счетчиком газа и ротаметром. Перед использованием все импинджеры должны быть промыты и очищены промывочным раствором (6.9), 0,1 моль/дм^3 HNO_3 и дистиллированной водой в указанном порядке и тщательно высушены.

Геометрия импинджеров и количество поглотительного раствора должны быть такими, чтобы эффективность поглощения газообразного селена составляла не менее 90 % при выбранной скорости потока проб и в исследуемом диапазоне концентраций.

Если массовая концентрация селена в третьем импинджере составляет более 10 % от общей концентрации в отобранном газе, то общий результат не принимается.

Для высокой эффективности абсорбции рекомендуется распределять газовый поток в растворе абсорбера как можно более однородно и иметь достаточно длительное время контакта между газом и раствором. Раствор абсорбера не должен переноситься газовым потоком к следующему импинджеру.

Примечание — Если используется отбор проб в боковом потоке или пробы твердых частиц селена и газообразного селена отбираются отдельно, то удобный размер импинджеров составляет 250 см^3, а оптимальный объем раствора поглотителя — 100 см^3.

7.6 Насос

Насос используется для отбора пробы через линию отбора проб. Он должен быть герметичным, способным поддерживать выбранную скорость потока проб в течение всего периода отбора проб, и его необходимо регулировать с помощью регулятора расхода.

7.7 Термометр

Термометр должен быть встроен в линию отбора проб между сушильной установкой и газовым счетчиком. Он должен обеспечивать измерение абсолютной температуры с точностью до 1 % от абсолютной температуры.

7.8 Манометр

Манометр должен использоваться для измерения разницы между атмосферным давлением и поступающим в ротаметр. Он должен быть способен измерять перепад давления с точностью до 1 % от перепада давления.

7.9 Счетчик газовый

Объем осушенной пробы газа следует измерять с помощью калиброванного газового счетчика. Он должен иметь точность в пределах 2 % при объеме, определяемом по расходу системы отбора проб.

7.10 Ротаметр

Ротаметр должен быть способен измерять расход с точностью ±10 % от расхода.

7.11 Барометр

Барометр должен использоваться для измерения местного атмосферного давления в килопаскалях (кПа) с точностью до 1 % от абсолютного давления.

8 Отбор проб

8.1 Общие положения

Отбор проб селена в виде твердых частиц выполняют изокинетическим методом, а отбор проб газообразного селена — изокинетическим или анизокинетическим. При отборе представительной пробы газообразный селен отбирают отдельно с использованием системы отбора проб в боковом потоке или двух систем отбора проб в основном потоке.

На месте отбора проб должна быть предусмотрена безопасная рабочая платформа, чтобы все точки отбора проб были доступны в соответствии с ИСО 10396.

8.2 Положение и точка отбора проб

Отбор проб проводят в месте, соответствующем требованиям ИСО 9096 или ИСО 12141. Отбор проб следует проводить через подходящее отверстие для доступа, через которое пробоотборник может быть введен в канал. Порт должен быть запломбирован, когда он не используется. Если выполняют представительный отбор, отбор газообразного селена проводят в точке, примыкающей к точке отбора проб твердых частиц селена.

8.3 Минимальная продолжительность отбора проб и минимальный объем пробы

Минимальный период отбора проб и количество проб зависят от характера процесса, приводящего к выбросам. Если необходимо измерить выбросы от циклического процесса, общий период отбора проб должен охватывать как минимум один цикл технологической операции.

Минимальная продолжительность отбора проб также должна учитывать предел обнаружения аналитического метода. Если процесс работает в установившемся режиме, минимальное время и объем отбора проб допускается рассчитать до отбора проб, используя ожидаемую выделяемую концентрацию.

8.4 Дополнительные измерения до отбора проб

8.4.1 Объемный расход газа через канал в плоскости отбора проб

Измерение объемного расхода газа в плоскости отбора проб необходимо, если результаты должны быть представлены в виде массы загрязнителя, выбрасываемого в единицу времени. Измерения следует проводить в соответствии с ИСО 16911-1.

8.4.2 Содержание влаги в газе

Содержание влаги в дымовых газах необходимо для расчета концентрации селена на влажной основе и изокинетической скорости потока.

8.4.3 Содержание кислорода в газе

Если результаты должны быть представлены после корректировки на конкретную концентрацию кислорода, измерение концентрации кислорода в дымовых газах следует проводить во время периода отбора проб.

8.5 Сборка пробоотборной установки

Собирают оборудование для отбора проб таким образом, как показано на рисунке 1. Оборудованию системы отбора проб следует достичь рабочей температуры, затем проверяют систему на утечки, как описано в 8.7.

8.6 Отбор проб

Вставляют зонд в трубу таким образом, чтобы сопло было направлено навстречу газовому потоку, избегая контакта с любыми частями канала. Закрывают отверстие порта доступа, чтобы минимизировать попадание воздуха.

Записывают время и текущие показания газового счетчика. Поворачивают пробоотборный зонд так, чтобы входное сопло было обращено по направлению с газовым потоком в пределах ±10°, открывают запорный клапан, включают насос и регулируют скорость потока, чтобы получить изокинетический отбор проб. При перемещении точек необходимо, чтобы насос оставался включенным, а изокинетический расход немедленно проверялся и при необходимости корректировался. Скорость потока для отбора проб должна быть достаточной, чтобы обеспечить сильное выделение пузырьков внутри первых трех импинджеров линии отбора проб, но не настолько сильной, чтобы раствор попадал в четвертый пустой импинджер. Постоянный расход отбора проб поддерживают в пределах диапазона, описанного в 8.8. Следует периодически регистрировать измеряемую температуру и давление окружающей среды.

В конце периода отбора проб клапан регулирования всасывания должен быть закрыт, а насос выключен. Ротаметр необходимо снять. Затем следует провести испытание оборудования на герметичность.

Примечание — Если выполняют отбор проб в боковом потоке или пробы твердых частиц селена и газообразного селена отбирают отдельно, скорость потока проб для газообразного селена от 0,5 до 3,0 дм^3/мин может быть достаточной для обеспечения интенсивного образования пузырьков. Если продолжительность отбора проб газообразного и твердого селена существенно различается, отбор проб меньшей продолжительности допускается повторить в течение большей продолжительности.

8.7 Проверка утечки

Проверку утечки перед пробой выполняют при максимальном вакууме, ожидаемом во время отбора проб, а проверку утечки после отбора пробы — при максимальном вакууме, достигнутом во время отбора проб. Скорость потока утечки, определяемая изменением давления или калиброванным ротаметром с соответствующей шкалой после вакуумирования линии при максимальном вакууме, должна быть ниже 2 % от нормального расхода. Во время отбора проб рекомендуется контролировать проверку герметичности путем непрерывного измерения концентрации соответствующего газового компонента (CO_2, O_2 и т. д.). Непосредственно в воздуховоде и после линии отбора проб любая обнаруживаемая разница между этими концентрациями указывает на утечку в частях оборудования для отбора проб, расположенных вне трубы. Затем эта утечка должна быть исследована и устранена.

8.8 Гарантия качества

Перед отбором пробы записывают время и текущие показания газового счетчика. Во время отбора проб необходимо периодически регистрировать расход пробы газа вместе с температурой и давлением на газовом счетчике для расчета средней температуры и давления в течение периода отбора проб.

Во время отбора проб периодически проверяют следующее:

- отклонение расхода при отборе проб газа (не более чем на ±10 % от выбранного расхода);
- отклонение скорости потока для отбора проб твердых частиц (в пределах ±10 % согласно ИСО 9096 или от минус 5 % до плюс 15 % в соответствии с ИСО 12141 в отношении изокинетической скорости отбора проб);
- наличие силикагеля.

При изменении цвета силикагеля насос выключают, а пробоотборник извлекают из канала для проверки утечки, далее в систему помещают дополнительный силикагель.

При замене любого из компонентов повторно выполняют испытание на утечки.

Скорость потока утечки, измеренная во время испытания на герметичность, не должна превышать 2 % от номинального расхода. В противном случае результат недействителен.

8.9 Восстановление пробы

8.9.1 Извлечение пробы газообразного селена

Селен, содержащийся в импинджерах, тщательно извлекают сразу после отбора проб.

Вынимают зонд из воздуховода и оставляют до полного охлаждения.

Содержимое первого и второго импинджера количественно переносят в мерную колбу соответствующего объема. Каждый импинджер промывают примерно 20 см^3 0,7 моль/дм^3 HNO_3 и 3 моль/дм^3 H_2O_2, промывные жидкости сливают в мерную колбу. Добавляют воду до метки и записывают объем раствора в мерной колбе. Для эффективного поглощения газообразного селена третий раствор импинджера восстанавливают с использованием той же операции и переносят в другую мерную колбу. Добавляют воду до метки и записывают объем раствора в мерной колбе.

После улавливания твердых частиц в соответствии с 8.9.2 промывают сопло, корпус фильтра, передающую линию и первое сопло импинджера примерно 10 см^3 промывочного раствора (6.9). Повторяют этот процесс три раза. Затем переносят все растворы в мерную колбу. Добавляют воду до метки и записывают объем раствора в мерной колбе.

Восстановленный и промывочный раствор хранят в контейнере для пробы. Закрывают контейнеры для проб и помечают их датой и уникальным идентификатором, чтобы можно было отследить пробу до измерения.

Если используют отбор проб в боковом потоке, то промывают промывочным раствором (6.9) все части от сопла к тройнику и пробоотборной линии от тройника к первому соплу импинджера, отдельно. Затем переносят каждый промывочный раствор в разные мерные колбы и доводят до метки водой. Записывают объем раствора в каждой мерной колбе. Восстановленные промывочные растворы следует хранить в контейнере для проб.

8.9.2 Извлечение пробы твердых частиц селена

Осторожно извлекают фильтр из корпуса и помещают его в чашку Петри с этикеткой. Для работы с фильтром используют промытые кислотой полипропиленовые пинцеты или пинцеты с тефлоновым покрытием и чистые одноразовые перчатки. При складывании фильтра твердые частицы должны находиться внутри складки. Также переносят твердые частицы перед фильтром и волокна фильтра, приставшие к прокладке держателя фильтра, в чашку Петри в соответствии с ИСО 9096 или ИСО 12141.

8.10 Холостая проба

Холостую пробу отбирают на каждом участке, на котором проводят измерения, путем выполнения всех этапов процедуры отбора проб газа, но без пропуска дымовых газов через оборудование для отбора проб. Полученный раствор обрабатывают так же, как и растворы после основного испытания. Результаты для холостой пробы должны быть обобщены с пробами с соответствующего участка.

9 Приготовление проб

9.1 Общие положения

Приведенные методы анализа содержания селена в твердых частицах действительны для концентрации приблизительно 100 мг на фильтр и максимум 10 мг твердых частиц, собранных на фильтре. Если фактические значения существенно отличаются от этих значений, количества растворов HNO_3 и HF, описанные в 9.2.2 и 9.3.2 соответственно, должны быть изменены пропорционально.

9.2 Подготовка проб к анализу гидридным методом

9.2.1 Подготовка проб для анализа газообразного селена

Переносят 25 см^3 пробы, в соответствии с 8.9.1, в стакан на 100 см^3. Добавляют 1 см^3 концентрированной H_2SO_4 и 2 см^3 концентрированной HNO_3. Нагревают раствор на горячей плите до появления белых паров H_2SO_4 и охлаждают раствор.

Добавляют 20 $см^3$ 6 моль/$дм^3$ HCl и нагревают раствор примерно до 363 К в течение 1 ч. Переносят раствор в мерную колбу на 25 $см^3$ и доводят до метки водой.

9.2.2 Подготовка проб для анализа твердых частиц селена

Осушают фильтр и держатель без нагрева (не следует нагревать фильтры для ускорения сушки), а затем взвешивают высушенную пробу.

Помещают высушенную пробу в закрытый сосуд из фторопласта под давлением. Добавляют в сосуд 2 $см^3$ концентрированной HNO_3 и 3 $см^3$ концентрированной HF. Нагревают закрытый сосуд под давлением при 383 К в течение 1 ч.

Переносят раствор во фторопластовый стакан и нагревают на горячей плите для испарения фтористоводородной кислоты. Затем добавляют 20 $см^3$ 6 моль/$дм^3$ HCl и нагревают раствор примерно до 363 К в течение 1 ч.

Раствор фильтруют с использованием кислотостойкой фильтровальной бумаги (0,45 мкм). Разбавляют водой до 25 $см^3$ (или соответствующего объема для ожидаемой концентрации селена). Измеряют и записывают объем пробы.

Примечание — Пункты 9.2.1 и 9.2.2 содержат основные процедуры для гидридного метода (ГМ) (см. ISO/TS 17379-1 и ISO/TS 17379-2).

9.3 Подготовка пробы к анализу без образования гидридов

9.3.1 Подготовка проб для анализа газообразного селена

Извлеченные пробы, описанные в 8.9.1, используют в качестве аналитической пробы.

9.3.2 Подготовка проб для анализа твердых частиц селена

Осушают фильтр и держатель без нагрева (не следует нагревать фильтры для ускорения сушки), а затем взвешивают высушенную пробу.

Помещают высушенную пробу в закрытый сосуд из фторопласта под давлением. Добавляют в сосуд 2 $см^3$ концентрированной HNO_3 и 3 $см^3$ концентрированной HF. Нагревают закрытый сосуд под давлением при 383 К в течение 1 ч.

Фильтруют раствор с использованием кислотостойкой фильтровальной бумаги (0,45 мкм). Разбавляют водой до 25 $см^3$ (или до соответствующего объема для ожидаемой концентрации селена). Записывают объем пробы.

При приготовлении и анализе проб, содержащих фтористоводородную кислоту, не допускается использовать стеклянную посуду для фильтрования, мерные колбы и горелки ИСП. Следует использовать горелку для оксида алюминия.

10 Аналитическая процедура

Стандартный метод определения селена в пробе — ОЭС-ИСП, МС-ИСП или ААС-ГП. Если для определения концентрации селена требуется более высокая аналитическая чувствительность, рекомендуется использовать ААС-ГМ, АФС-ГМ, ОЭС-ИСП-ГМ или МС-ИСП-ГМ. Подробные сведения о методике ГМ и настройке измерения приведены в ISO/TS 17379-1 или ISO/TS 17379-2. Выбирают метод, соответствующий желаемому уровню обнаружения согласно разделу 12, из нижеприведенных.

Оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

Анализируют концентрацию селена в пробах в соответствии с ИСО 11885.

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

Анализируют концентрацию селена в пробах в соответствии с ИСО 17294 (все части).

Атомно-абсорбционная спектрометрия с графитовой печью

Анализируют концентрацию селена в пробах в соответствии с ИСО 15586.

Атомно-абсорбционная спектрометрия с гидридным методом

Анализируют концентрацию селена в пробах в соответствии с ISO/TS 17379-2.

Атомно-флуоресцентная спектрометрия с гидридным методом

Анализируют концентрацию селена в пробах в соответствии с ISO/TS 17379-1.

11 Вычисление результатов

11.1 Расчет объема сухого дымового газа, отобранного в условиях отбора проб, V_m

Объем пробы сухого дымового газа (V_m) рассчитывают путем вычитания начального показания газового счетчика (V_i) из окончательного показания газового счетчика (V_f) с поправкой на воздух, проходящий через газовый счетчик во время проверки герметичности (V_l) при замене оборудования или если выполняется между отбором проб. Объем газа измеряют в сухом виде.

Объем пробы сухого дымового газа V_m, м^3, вычисляют по формуле

$$V_m = V_f - V_i - V_l, \quad (1)$$

где V_f — показание ротаметра в конце отбора проб, м^3;

V_i — показание газового счетчика в начале отбора проб, м^3;

V_l — объем воздуха, проходящего через ротаметр во время промежуточных испытаний на герметичность, м^3.

11.2 Расчет объема сухой пробы дымового газа, приведенный к стандартной температуре и давлению, V_d

Объем пробы сухого дымового газа, приведенный к стандартной температуре и давлению, V_d, м^3, вычисляют по формуле

$$V_d = V_m \cdot \frac{(p_{атм} + p_{av}) \cdot 273{,}15}{T_{av} \cdot 101{,}325}, \quad (2)$$

где V_m — объем сухой пробы дымовых газов, м^3;

$p_{атм}$ — атмосферное давление, кПа;

p_{av} — средний перепад между давлением измеряемого газа перед газовым счетчиком и атмосферным давлением, кПа;

T_{av} — средняя температура измеряемого газа перед газовым счетчиком, К.

11.3 Массовая концентрация селена, выраженная как элементарный селен в дымовых газах на сухой основе, приведенная к стандартным условиям, $\rho_{Se,dry}$

Массовую концентрацию общего селена рассчитывают как сумму концентрации селена в газообразном виде и твердых частицах.

Массовую концентрацию общего селена, выраженную как элементарный селен, в дымовых газах на сухой основе, приведенную к стандартным условиям $\rho_{Se,dry}$, мкг/м^3, вычисляют по формуле

$$\rho_{Se,dry} = \rho_{G,Se,dry} + \rho_{S,Se,dry} \quad (3)$$

Для основного потока:

$$\rho_{G,Se,dry} = \frac{C_{A1,Se} \cdot v_{A1} + C_{A2,Se} \cdot v_{A2} + C_{R,Se} \cdot v_R}{V_{G,d}}, \quad (4)$$

$$\rho_{S,Se,dry} = \frac{C_{S,Se} \cdot v_S}{V_{S,d}}, \quad (5)$$

где $\rho_{G,Se,dry}$ — массовая концентрация газообразного селена в сухом виде, выраженная как элементарный селен в дымовых газах на сухой основе, приведенная к стандартным условиям, мкг/м^3;

$\rho_{S,Se,dry}$ — массовая концентрация селена в виде твердых частиц, выраженная как элементарный селен в дымовых газах на сухой основе, приведенная к стандартным условиям, мкг/м^3;

$C_{A1,Se}$ — концентрация селена в подготовленной пробе первого и второго растворов поглотителя, мкг/см^3;

$C_{A2,Se}$ — концентрация селена в подготовленной пробе третьего раствора поглотителя, мкг/см^3;

$C_{R,Se}$ — концентрация селена в подготовленной пробе промывочного раствора, поступающего в линию передачи от корпуса фильтра к первому соплу импинджера при отборе проб в основном потоке, мкг/см^3 (см. 9.2.1 или 9.3.1);

$C_{S,Se}$ — концентрация селена в подготовленном растворе пробы для анализа твердых частиц на селен, мкг/см^3 (см. 9.2.2 или 9.3.2);

v_{A1} — объем восстановленной пробы первого и второго растворов поглотителя, см^3 (см. 8.9.1);

v_{A2} — объем восстановленной пробы третьего раствора поглотителя, см^3 (см. 8.9.1);

v_R — объем восстановленной пробы промывочного раствора, поступающего в линию передачи от корпуса фильтра к первому соплу импинджера при отборе проб в основном потоке, см^3 (см. 8.9.1);

v_S — объем подготовленного раствора пробы для анализа твердых частиц на селен, см^3 (см. 9.2.2 или 9.3.2);

$V_{G,d}$ — объем пробы сухого дымового газа для анализа газообразного селена, приведенный к стандартным условиям, м^3;

$V_{S,d}$ — объем сухой пробы дымового газа для анализа твердых частиц на селен, приведенный к стандартным условиям, м^3.

Для установки с боковым потоком:

$$\rho_{G,Se,dry} = \frac{C_{A1,Se} \cdot v_{A1} + C_{A2,Se} \cdot v_{A2} + C_{R2,Se} \cdot v_{R2}}{V_{side,d}} + \frac{C_{R1,Se} \cdot v_{R1}}{V_{main,d} + V_{side,d}}, \quad (6)$$

$$\rho_{S,Se,dry} = \frac{C_{S,Se} \cdot v_S}{V_{main,d} + V_{side,d}}, \quad (7)$$

где $C_{A1,Se}$ — концентрация селена в подготовленной пробе первого и второго растворов поглотителя, мкг/см^3;

$C_{A2,Se}$ — концентрация селена в подготовленной пробе третьего раствора поглотителя, мкг/см^3;

$C_{R1,Se}$ — концентрация селена в подготовленной пробе промывочного раствора, поступающего в линию передачи от корпуса фильтра к тройнику при отборе проб в боковом потоке, мкг/см^3;

$C_{R2,Se}$ — концентрация селена в подготовленной пробе промывочного раствора, поступающего в линию передачи после тройника к первому соплу импинджера при отборе проб в боковом потоке, мкг/см^3;

$C_{S,Se}$ — концентрация селена в подготовленном растворе пробы для анализа твердых частиц на селен, мкг/см^3;

v_{A1} — объем восстановленной пробы первого и второго растворов поглотителя, см^3 (см. 8.9.1);

v_{A2} — объем восстановленной пробы третьего раствора поглотителя, см^3 (см. 8.9.1);

v_{R1} — объем восстановленной пробы промывочного раствора, поступающего в линию передачи от корпуса фильтра к тройнику при отборе проб в боковом потоке, см^3;

v_{R2} — объем восстановленной пробы промывочного раствора, поступающего в линию передачи после тройника к первому соплу импинджера при отборе проб в боковом потоке, см^3;

v_S — объем подготовленного раствора пробы для анализа твердых частиц на селен, см^3;

$V_{main,d}$ — объем пробы сухого дымового газа в основном потоке, приведенный к стандартным условиям, при отборе проб в боковом потоке, м^3;

$V_{side,d}$ — объем сухого дымового газа в боковом потоке, приведенный к стандартным условиям, при отборе проб в боковом потоке, м^3.

11.4 Массовая концентрация селена, выраженная как элементарный селен в дымовых газах на сухой основе, приведенная к стандартным условиям и эталонной концентрации кислорода, $\rho_{Se,dry,O}$

Массовую концентрацию селена, выраженную как элементарный селен, в дымовых газах на сухой основе, приведенную к стандартным условиям и эталонной концентрации кислорода, $\rho_{Se,dry,O}$, мкг/м^3, вычисляют по формуле

$$\rho_{Se,dry,O} = \rho_{Se,dry} \cdot \left(\frac{20,9 - \varphi_{O,ref}}{20,9 - \varphi_{O,d}} \right), \quad (8)$$

где $\varphi_{O,ref}$ — объемная доля эталонного кислорода для процесса, %;

$\varphi_{O,d}$ — объемная доля кислорода в пересчете на сухое вещество, измеренная во время отбора проб, %.

11.5 Скорость массового выброса селена, выраженная в элементарном селене, $q_{m,Se}$

Скорость выброса рассчитывают умножением концентрации селена в стандартных условиях в микрограммах на кубический метр на средний расход в воздуховоде в стандартных условиях.

Скорость массового выброса селена, выраженную в элементарном селене, $q_{m,Se}$, мг/с, вычисляют по формуле

$$q_{m,Se} = \frac{\rho_{Se,i} \cdot q_{V,fg,i}}{1000}, \quad (9)$$

где $\rho_{Se,i}$ — массовая концентрация селена, выраженная как элементарный селен в условиях i температуры, давления, кислорода и влажности, мкг/м^3;

$q_{V,fg,i}$ — объемный расход дымового газа через плоскость отбора проб при условиях i температуры, давления, влажности и содержания кислорода, м^3/с.

11.6 Массовая концентрация селена, выраженная как элементарный селен, в дымовых газах на влажной основе, приведенная к стандартным условиям, $\rho_{Se,wet}$

Массовую концентрацию селена, выраженную как элементарный селен, в дымовых газах на влажной основе, приведенную к стандартным условиям, $\rho_{Se,wet}$, мкг/м^3, вычисляют по формуле

$$\rho_{Se,wet} = \rho_{Se,dry} \cdot \frac{(100 - w_W)}{100}, \quad (10)$$

где w_W — среднее содержание влаги в дымовых газах в плоскости отбора проб за период отбора проб, %.

11.7 Массовая концентрация селена, выраженная как элементарный селен, в дымовых газах на влажной основе, приведенная к стандартным условиям и эталонной концентрации кислорода, $\rho_{Se,wet,O}$

Массовую концентрацию селена, выраженную как элементарный селен, в дымовых газах на влажной основе, приведенную к стандартным условиям и эталонной концентрации кислорода, $\rho_{Se,wet,O}$, мкг/м^3, вычисляют по формуле

$$\rho_{Se,wet,O} = \rho_{Se,wet} \cdot \left(\frac{20{,}9 - \varphi_{O,ref}}{20{,}9 - \varphi_{O,d}} \right), \quad (11)$$

где $\rho_{Se,wet}$ — массовая концентрация селена, выраженная как элементарный селен, в дымовых газах на влажной основе, приведенная к стандартным условиям, мкг/м^3;

$\varphi_{O,ref}$ — объемная доля эталонного кислорода для процесса, %;

$\varphi_{O,d}$ — объемная доля кислорода в пересчете на сухое вещество, измеренная во время отбора проб, %.

12 Рабочие характеристики

12.1 Пределы обнаружения

Предел обнаружения зависит от объема пробы газа и метода анализа. Справочные значения предела обнаружения газообразных соединений селена и твердых частиц селена приведены в таблицах 1 и 2, соответственно.

Таблица 1 — Справочные значения предела обнаружения газообразных соединений селена

Предел обнаружения, мкг/м^3	Аналитический метод	Предел обнаружения, мкг/м^3	Аналитический метод
47	ОЭС-ИСП	47	ААС-ГП
1,2	МС-ИСП	1,5	ААС-ГМ
2,3	ОЭС-ИСП-ГМ	0,1	АФС-ГМ
0,3	МС-ИСП-ГМ		
Объем отбора 0,12 м^3 исходя из расхода 1,2 дм^3/мин при периоде отбора проб 100 мин.			

Таблица 2 — Справочные значения предела обнаружения твердых частиц селена

Предел обнаружения, мкг/м^3	Аналитический метод	Предел обнаружения, мкг/м^3	Аналитический метод
0,25	ОЭС-ИСП	0,25	ААС-ГП
0,006	МС-ИСП	0,007	ААС-ГМ
0,012	ОЭС-ИСП-ГМ	0,0005	АФС-ГМ
0,0012	МС-ИСП-ГМ		
Объем отбора 2,0 м^3 исходя из расхода 20 дм^3/мин при периоде отбора проб 100 мин.			

12.2 Оценка неопределенности измерения

Рассчитывают неопределенность измерения в соответствии с ИСО 20988 или руководством ИСО/МЭК 98-3 (см. приложение А).

13 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать ссылку на настоящий стандарт и включать, по крайней мере, следующую информацию:

a) идентификация места отбора проб, включая:
- дату;
- время и продолжительность отбора проб;
- персонал;

b) описание условий эксплуатации установки или технологического процесса, включая:
- изменения в процессе, произошедшие во время отбора проб;
- нагрузку на установку при мониторинге;
- режим максимальной загрузки установки;

c) идентификация места отбора проб, включая:
- размеры воздуховода;
- позицию отбора проб;
- количество и расположение точек отбора проб;

d) характеристики дымовых газов в месте отбора проб, включая:
- скорость дымовых газов;
- статическое давление дымовых газов;
- профили температуры и кислорода;
- содержание водяного пара в дымовых газах;

e) методика измерения:
- производился ли отбор проб изокинетически, в точках отбора проб в соответствии с ИСО 9096 или ИСО 12141 с обоснованием или в одной точке с обоснованием;
- диаметр входного порта;
- расположение фильтра;
- температура фильтрации;
- продолжительность каждого отбора проб;

f) результаты испытаний:
- отобранный объем дымовых газов в условиях отбора проб;
- средний расход измеряемого газа, любые особые обстоятельства или инциденты;
- объем пробы, представленной на анализ;
- концентрация селена в пробе, измеренная в лаборатории;
- скорректированная концентрация при стандартных условиях;

g) обеспечение качества:
- результат проверки на герметичность;
- холостая проба;
- информация о неопределенности измерения;
- эффективность поглощения;

h) комментарии:
- особые обстоятельства, которые могли повлиять на результаты;
- отчет о любых изменениях метода.

Приложение А
(справочное)

Результаты оценки неопределенности измерения

Стандартную неопределенность и расширенную неопределенность измерения рассчитывают на основе результатов парных измерений дымовых газов, образующихся при сжигании угля, с использованием формулы (А.1) в соответствии с ИСО 20988:2007, таблица 1, тип А6 (парное измерение двух идентичных измерений системы). Оба пробоотборных зонда при этом размещают в соседних точках на плоскости отбора проб, и отбор проб проводят одновременно.

Стандартную неопределенность $u(y)$ вычисляют по формуле

$$u(y) = \sqrt{\frac{1}{2n}\sum_{j=1}^{n}\left(y_{1,j} - y_{2,j}\right)^2}, \qquad (A.1)$$

где $y_{1,j}$ — j-е значение концентрации первой измерительной системы, мкг/м^3;

$y_{2,j}$ — j-е значение концентрации второй измерительной системы, мкг/м^3;

n — количество парных измеренных значений.

Результаты анализа неопределенности для газообразного селена приведены в таблице А.1. Оцененные входные данные приведены в таблице А.2.

Таблица А.1 — Рабочие этапы и результаты анализа газообразного селена

Шаг	Элемент	Инструкция	Результат
1	Спецификация проблемы		
	Оценочное количество	Результат измерения	y
	Требуемые параметры неопределенности	Стандартная неопределенность y Расширенная 95 %-ная неопределенность y	$u(y)$ $U_{0,95}(y)$
	Входные данные	Серия наблюдений $y_{1,j}$ и $y_{2,j}$ при j, равном от 1 до n, полученная при парном применении двух идентичных измерительных систем, работающих независимо друг от друга	См. таблицу А.2
	Справочные значения	Средние значения $y_{Rj} = (y_{1,j} + y_{2,j})/2$	См. таблицу А.2
	Дополнительная информация	Стандартная неопределенность $u(y)$ Стандартная неопределенность несмещенных эталонных значений $u(y_R) = u(y)/\sqrt{2}$	Постоянный Постоянный
	Представительность	Оцененные исходные данные считаются представительными для применения рассматриваемого метода измерения на двух типах стационарных источников	—
2	Обработка данных		
	Уравнение модели	$y_{1,j} = y_{Rj} + e_{1,j}$ с отклонением $e_{1,j} = (y_{1,j} - y_{2,j})/2$	—
	Уравнение дисперсии	$\mathrm{var}(y_{1,j}) = \frac{\mathrm{var}(y_{1,j})}{2} + \frac{1}{4n}\sum_{j=1}^{n}\left(y_{1,j} - y_{2,j}\right)^2$ $\mathrm{var}(y_{2,j}) = \mathrm{var}(y_{1,j})$	—
	Ковариация	$\mathrm{cov}(y_{Rj}, e_{k,j})$	0
	Смещение	$u_B(y) = \frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n}\left(y_{1,j} - y_{2,j}\right)$	0,7 мкг/м^3

Окончание таблицы А.1

Шаг	Элемент	Инструкция	Результат
3	Результаты анализа неопределенности		
	Стандартная неопределенность y	$u(y)=\sqrt{\frac{1}{2n}\sum_{j=1}^{n}\left(y_{1,j}-y_{2,j}\right)^2}$	1,6 мкг/м^3
	Количество степеней свободы	$v = n$ при $u_B(y) \le 0{,}5 \cdot u(y)$	23
	Коэффициент охвата	$k_{0,95}$	2,1
	Расширенная неопределенность y	$U_{0,95}(y) = k_{0,95} \cdot u(y)$	3,4
	Область применения	$\min(y) \le y \le \max(y)$	$0{,}5 \le y \le 27{,}2$ мкг/м^3

Таблица А.2 — Исходные данные газообразного селена

Индекс j	Первая измерительная система $y_{1,j}$, мкг/м^3	Вторая измерительная система $y_{2,j}$, мкг/м^3
1	8,8	7,5
2	16,8	14,2
3	14,5	14,6
4	5,9	6,0
5	7,9	7,7
6	11,0	10,7
7	6,8	7,8
8	14,3	14,7
9	24,1	15,3
10	12,0	12,5
11	22,8	22,2
12	20,3	21,4
13	3,2	2,8
14	4,3	5,9
15	7,4	5,0
16	12,2	11,7
17	27,2	23,6
18	0,6	0,5
19	0,7	0,8
20	0,6	0,6
21	0,8	0,7
22	0,8	0,8
23	0,8	0,8

Результаты анализа неопределенности для твердых частиц селена приведены в таблице А.3. Оцененные входные данные приведены в таблице А.4.

Таблица А.3 — Рабочие этапы и результаты анализа содержания селена в твердых частицах

Шаг	Элемент	Инструкция	Результат
1	Спецификация проблемы		
	Оценочное количество	Результат измерения	y
	Требуемые параметры неопределенности	Стандартная неопределенность y Расширенная 95 %-ная неопределенность y	$u(y)$ $U_{0,95}(y)$
	Входные данные	Серия наблюдений $y_{1,j}$ и $y_{2,j}$ при j, равном от 1 до n, полученная при парном применении двух идентичных измерительных систем, работающих независимо друг от друга	См. таблицу А.2
	Справочные значения	Средние значения $y_{Rj} = (y_{1,j} + y_{2,j})/2$	См. таблицу А.4
	Дополнительная информация	Стандартная неопределенность $u(y)$ Стандартная неопределенность несмещенных эталонных значений $u(y_R) = u(y)/\sqrt{2}$	Постоянный Постоянный
	Представительность	Оцененные исходные данные считаются представительными для применения рассматриваемого метода измерения на двух типах стационарных источников	—
2	Обработка данных		
	Уравнение модели	$y_{1,j} = y_{Rj} + e_{1,j}$ с отклонением $e_{1,j} = (y_{1,j} - y_{2,j})/2$	—
	Уравнение дисперсии	$\mathrm{var}(y_{1,j}) = \frac{\mathrm{var}(y_{1,j})}{2} + \frac{1}{4n}\sum_{j=1}^{n}(y_{1,j} - y_{2,j})^2$ $\mathrm{var}(y_{2,j}) = \mathrm{var}(y_{1,j})$	—
	Ковариация	$\mathrm{cov}(y_{Rj}, e_{k,j})$	0
	Смещение	$u_B(y) = \frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n}(y_{1,j} - y_{2,j})$	–0,9 мкг/м^3
3	Результаты анализа неопределенности		
	Стандартная неопределенность y	$u(y) = \sqrt{\frac{1}{2n}\sum_{j=1}^{n}(y_{1,j} - y_{2,j})^2}$	3,1 мкг/м^3
	Количество степеней свободы	$v = n$ при $u_B(y) \le 0{,}5 \cdot u(y)$	22
	Коэффициент охвата	$k_{0,95}$	2,1
	Расширенная неопределенность y	$U_{0,95}(y) = k_{0,95} \cdot u(y)$	6,5
	Область применения	$\min(y) \le y \le \max(y)$	0,5 мкг/м^3 $\le y \le$ 61,2 мкг/м^3

Таблица А.4 — Исходные данные для твердых частиц селена

Индекс j	Первая измерительная система $y_{1,j}$, мкг/м^3	Вторая измерительная система $y_{2,j}$, мкг/м^3
1	4,9	5,8
2	6,9	7,3
3	10,9	12,1
4	2,5	2,4
5	2,8	3,5
6	4,0	5,3
7	25,6	26,5
8	27,5	28,3
9	29,2	26,9
10	38,8	37,1
11	32,1	33,6
12	28,4	28,8
13	19,8	17,9
14	21,3	17,7
15	21,9	20,4
16	32,1	43,3
17	45,8	61,2
18	34,6	30,4
19	0,5	0,5
20	0,5	0,6
21	1,0	1,0
22	1,0	0,9

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным и межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального, межгосударственного стандарта
ISO 3696	MOD	ГОСТ Р 52501—2005 (ИСО 3696:1987) «Вода для лабораторного анализа. Технические условия»
ISO 9096	IDT	ГОСТ Р ИСО 9096—2006 «Выбросы стационарных источников. Определение массовой концентрации твердых частиц ручным гравиметрическим методом»
ISO 10396	IDT	ГОСТ Р ИСО 10396—2012 «Выбросы стационарных источников. Отбор проб при автоматическом определении содержания газов с помощью постоянно установленных систем мониторинга»
ISO 11885	MOD	ГОСТ Р 57165—2016 (ИСО 11885:2007) «Вода. Определение содержания элементов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой»
ISO 12141	—	*
ISO 15586	—	*
ISO 16911-1	—	*
ISO 17294-1	—	*
ISO 17294-2	MOD	ГОСТ Р 56219—2014 (ИСО 17294-2:2003) «Вода. Определение содержания 62 элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой»
ISO/TS 17379-1	—	*
ISO/TS 17379-2	—	*
ISO 20988	—	*
ISO 23210:2009	—	*
ISO/IEC Guide 98-3	IDT	ГОСТ 34100.3—2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008 «Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения»

* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его принятия рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта.

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:

- IDT — идентичные стандарты;
- MOD — модифицированные стандарты.

УДК 504.3:006.354 ОКС 13.040.40

Ключевые слова: выбросы стационарных источников, дымовые газы, селен, твердые частицы селена, газообразные соединения селена

Редактор *Е.В. Якубова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.Д. Дульнева*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 05.10.2022. Подписано в печать 20.10.2022. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 3,26. Уч.-изд. л. 2,95.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «РСТ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru