МП "Центр экологических исследований "

УТВЕРЖДАЮ
Директор "Центра экологических исследований" А.М. Царев
_____1999 г.
Методика действительна только с оригинальной печатью разработчика

Методика выполнения измерений массовой концентрации сероводорода в источниках загрязнения атмосферы фотоколориметрическим методом с отбором проб в поглотители Рыхтера

М - 1

Разработчик:
Звягина Н.Н.

Аттестована ГП "ВНИИМ им. Менделеева"
Свидетельство № 2420\ 8 - 99
от " 3 " февраля 1999 г.

Тиражировать только с разрешения "Центра экологических исследований"
Санкт-Петербург
1999 г.

gost.e-ecolog.ru

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации сероводорода в источниках загрязнения атмосферы в диапазоне от 0,05 до 60 мг/м^3 фотометрическим методом. Содержание сероводорода в отобранной пробе от 0,5 до 30 мкг.

Мешающее действие взвешенных веществ устраняется на стадии отбора проб. Сероуглерод в концентрации до 5000 мг/м^3 влияния не оказывает. Меркаптаны, диметилсульфид не мешают определению сероводорода в соизмеримых количествах. Диоксид серы при массовых концентрациях более 10 мг/м^3 задерживает развитие окраски.

1. Характеристики погрешности измерений

Границы относительной погрешности при измерении массовой концентрации сероводорода в выбросах предприятий ± 25% при доверительной вероятности 0,95.

2. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Таблица 1

2.1. Средства измерения

Наименование, марка	Нормативные документы
Фотоэлектроколориметр КФК-3	ГОСТ 15150-69
Электроаспиратор ПУ - 4Эп	ТУ 4215-000-11696625-95
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2; цена деления 1°С, 0-55°С	ГОСТ 215-73Е
Манометр U-образный	ГОСТ 9933-75
Барометр-анероид М - 67	ГОСТ 23696-79Е
Секундомер; класс 3; цена деления секундной шкалы 0,2 с	ГОСТ 5072-79Е
Весы аналитические ВЛР-200-М	ГОСТ 24104-80Е
Меры массы	ГОСТ 7328-82Е
Колбы мерные 2-25-2, 2-100-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770-74Е
Колбы конические вместимостью 500 см^3	ГОСТ 25336-82Е
Стаканы термостойкие В-1-50 , В-1-250	ГОСТ 25336-82Е
Пипетки 2-1-5, 5-2-10, 4-2-1, 2-2-5	ГОСТ 20292-74Е
Государственный стандартный образец состава раствора сероводорода, ГСО 73 89-97 Государственный стандартный образец состава газовых смесей H_2S/ азот, ГСО 6122-91	ГОСТ 8.315

Таблица 2

2.2 . Вспомогательные устройства

Наименование, марка	Нормативные документы
Пробоотборный зонд	рис.1
Поглотители Рыхтера	ТУ 25.11.1136-75
Трубки резиновые медицинские	ГОСТ 54962-76
Гребенка для отбора проб	
Металлические зажимы	ТУ 64-1-964-75
Сушильный шкаф	ТУ 79 РСФСР 335-77
Воронка Бюхнера	
Фильтры "синяя лента"	ТУ 6-09-1678-77
Силикагель марки КСК или МСК	
Электрическая плита с водяной баней	ТУ 46-22-606-75

Таблица 3

2.3. Реактивы

Наименование, марка	Нормативные документы
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
Тиоацетамид, ч. д. а.	ТУ 6-09-4000-75
Кадмий уксуснокислый, ч.д.а.	ГОСТ 5824-79
N,N'-диметил-п-фенилендиамина гидрохлорид, чда перекристаллизованный (см. приложение 1)	ТУ 6-09-1903-73
Натрий едкий, ч.д.а.	ГОСТ 4328-78
Железо хлорное, х.ч.	ГОСТ 4147-74
Этанол	ТУ 6-09-1710-77
Ацетон	ГОСТ 2603-79
Соляная кислота, х.ч.	ГОСТ 3118-77

Могут быть использованы средства измерений, оборудование и реактивы, не уступающие по своим характеристикам вышеперечисленным.

3. Метод измерения

Метод измерения основан на поглощении сероводорода в поглотители Рыхтера гидроокисью кадмия, затем реакции взаимодействия сульфида кадмия с N,N'-диметил-п-фенилендиамина гидрохлоридом в присутствии хлорида железа с образованием красителя метиленового голубого. Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре при длине волны 675 нм.

4. Требования безопасности

Измерение на свечах, дымовых трубах должны осуществляться в соответствии с ГОСТ 12.2.003-74. Участки газоходов, на которых проводится измерение, должны быть изолированы, если температура стенок выше 45 ^{0}С.

Площадки для замеров должны быть ограждены перилами и бортовыми листами, согласно требованиям ГОСТ 12.2.062-81.

Работы на высоте следует проводить в соответствии с СНиП Ш-4-80.

Производственные помещения, в которых выполняется анализ, должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности (ТБ) при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.018-86 и ГОСТ 12.1.007-76, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке результатов допускаются лица, имеющие высшее или среднее специальное химическое образование и опыт работы в химической лаборатории, прошедшие соответствующий инструктаж, освоившие метод в процессе тренировки и уложившиеся в нормативы при выполнении процедур контроля точности результатов измерений.

6. Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории согласно ГОСТ 15150-69 должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	20 ± 10 °С;
атмосферное давление	84,0-106,7 кПа (630-800 мм рт.ст.);
влажность воздуха	не более 80% при температуре 25 °С;
напряжение в сети	220 ± 10 В

При отборе проб должны выполняться следующие требования:

температура газа в газоходе	до 350 ^{0}С
избыточное давление (разрежение)	± 10 кПа

влажность	до 100%
запыленность	до 1 г/м^3

7. Подготовка к выполнению измерений

7.1. Приготовление растворов

7.1.1. Приготовление 30% раствора гидроксида натрия: 30 г NaOH растворяют в 70 см^3 дистиллированной воды, срок хранения раствора три месяца при хранении в плотно закрытой посуде из полиэтилена или фторопласта.

7.1.2. Приготовление составного реактива

7.1.2.1. Приготовление 4% раствора хлорного железа: в мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 14,5 см^3 насыщенного при 20 °С (над твердой фазой) раствора хлорного железа. Доводят до метки дистиллированной водой.

7.1.2.2. В мерную колбу, вместимостью 100 см^3, с примерно 20 см^3 дистиллированной H_2O вносят 20,5 см^3 концентрированной HCl, доводят до метки.

7.1.2.3. Затем два раствора смешивают в равных объемах. Срок хранения раствора 6 месяцев при хранении в посуде с притертой пробкой в холодильнике.

7.1.2.4. Приготовление 0,214% раствора N,N′-диметил-п-фенилендиамина гидрохлорида: 0,214 г (перекристаллизованного в случае необходимости в соответствии с приложением 1) N,N′-диметил-п-фенилендиамина гидрохлорида растворяют в 100 см^3 концентрированной соляной кислоты. Срок хранения раствора 3 месяца в посуде из темного стекла с притертой пробкой в холодильнике.

7.1.2.5. Для приготовления составного реактива сливают 7 объемов раствора N,N′-диметил-п-фенилендиамина гидрохлорида и 1 объем р-ра хлорного железа.Раствор готовить перед использованием.

7.1.3. Приготовление 20% раствора ацетата кадмия: 20г ацетата кадмия растворяют в 80 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения 1 месяц в холодильнике.

7.1.4. Приготовление исходного раствора сероводорода из тиоацетамида с концентрацией сульфида эквивалентной массовой концентрациии сероводорода - 50 мкг/ см^3 : 110,4 мг перекристаллизованного тиоацетамида вносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят дистиллированной водой до метки. Срок хранения раствора 1 месяц при хранении в посуде с притертой пробкой в холодильнике.

Для перекирсталлизации тиоацетамида 5 - 7 г его растворяют в 30 мл горячей воды (90°С) в стаканчике; горячий раствор фильтруют и затем охлаждают, поместив стаканчик в лед. Бесцветные кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при температуре 60 - 70°С в течение 2 часов. Температура плавления кристаллов должна быть 111 - 115°С. Хранить перекристаллизованный продукт в хорошо закрытой склянке в холодильнике в течение года.

7.1.5. Приготовление рабочих растворов (раствора А, Б).

7.1.5.1. Приготовление рабочего раствора А с массовой концентрацией сероводорода 1,0 мкг/ см^3 : Раствор готовят соответствующим разбавлением исходного раствора. Исходного раствора 10см^3 помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доводят до метки дистиллированной водой. Раствор готовят в день анализа.

7.1.5.2. Приготовление рабочего раствора Б с массовой концентрацией сероводорода 5 мкг/см^3 : Раствор готовят соответствующим разбавлением исходного раствора. Исходного раствора 10см^3 помещают в мерную колбу

вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой. Раствор готовят в день анализа.

7.2. Приготовление градуировочных растворов

7.2.1. Градуировочные растворы с массой H_2S от 0,5 до 5 мкг (для диапазона концентраций от 0,05 до 0,5 $мг/м^3$) готовят в стеклянных стаканчиках.

Таблица4

Приготовление градуировочных растворов с массой H_2S от 0,5 до 5 мкг

Номер градуировочного раствора	хол. проб	1	2	3	4	5	6
Объём рабочего раствора А, $см^3$	0	0,5	1	2	3	4	5
Масса H_2S, мкг	0	0,5	1	2	3	4	5
Объем дистиллированной воды, $см^3$	10	9,5	9	8	7	6	5
Объём ацетата кадмия,$см^3$	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Объём едкого натра, $см^3$	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Поставить на кипящую водяную баню на 5 мин. , затем охладить под струей холодной воды.							
Составной реактив, $см^3$	1	1	1	1	1	1	1

7.2.2. Градуировочные растворы с массой H_2S от 5 до 30 мкг (для диапазона концентраций от 0,5 до 60 $мг/м^3$) готовят в мерных колбах вместимостью 25 $см^3$.

Таблица 5

Приготовление градуировочных растворов с массой H_2S от 5 до 30 мкг

Номер градуировочного раствора	хол. проб	1	2	3	4	5	6
Объём рабочего раствора Б, $см^3$	0	1	2	3	4	5	6
Масса H_2S в 25$см^3$, мкг	0	5	10	15	20	25	30
Объем дистиллированной воды, $см^3$	10	9	8	7	6	5	4
Объём ацетата кадмия,$см^3$	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Объём едкого натра, $см^3$	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Поставить на кипящую водяную баню на 5 мин. , затем охладить под струей холодной воды.							
Составной реактив, $см^3$	1	1	1	1	1	1	1
Довести до метки дистиллированной водой.							

7.3. Построение градуировочной характеристики (ГХ)

Для построения градуировочной характеристики при массе H_2S в растворе от 0,5 до 5 мкг используют кювету 20 мм. Для построения градуировочной характеристики при массе H_2S в растворе от 5 до 30 мкг используют кювету 5 мм. Для каждой градуировочной характеристики проводят три серии измерений; желательно, в разные дни с вновь приготовленными растворами. Для развития окраски градуировочные растворы выдерживают 20 мин. Затем их, поочередно, заливают в кювету и измеряют оптическую плотность при λ = 675 нм относительно холостой пробы. Процедуру измерения оптической плотности повторяют два раза для каждого ($\bar{D}_i$) градуировочного раствора (дважды заливают кювету). Размах двух значений оптической плотности не должен превышать норматива контроля по. п. 10.1.

7.3.3. Градуировочная характеристика описывается линейным уравнением:

$$D = A + B \cdot m \qquad (1)$$

где D - оптическая плотность соответствующая массе сероводорода в растворе, е.о.п.,

m - масса сероводорода в растворе, мкг ,

A и B - Коэффициенты, определяются методом наименьших квадратов по формулам:

$$A = \frac{\sum m_i^2 \sum \bar{D}_{icp} - \sum m_i \sum m_i \bar{D}_{icp}}{n \sum m_i^2 - \left(\sum m_i\right)^2} \qquad (2)$$

где $\bar{D}_{icp}$ - оптическая плотность i-го градуировочного раствора (среднее арифметическое результатов по трем сериям измерений) относительно холостой пробы, е.о.п.

n - количество градуировочных растворов; n = 6

$$B = \frac{n \sum m_i \bar{D}_{icp} - \sum m_i \sum \bar{D}_{icp}}{n \sum m_i^2 - \left(\sum m_i\right)^2} \qquad (3)$$

7.4. Подготовка поглотителей Рыхтера

В поглотитель Рыхтера заливают 10 $см^3$ дистиллированной воды, затем 1,5$см^3$ 20 % раствора ацетата кадмия и 0,25 $см^3$ 30 % раствора едкого натра, раствор перемешивают, закрывают заглушками вход и выход поглотителя.

8. Выполнение измерений

8.1 Отбор проб

Отбор проб следует проводить при установившемся технологическом режиме работы источника выделения загрязняющего вещества. На прямолинейном участке газохода приваривают штуцер Ø 30 мм с навинчивающейся крышкой. Собирают две установки для параллельного отбора

проб в соответствии с рис.2 или 3, в зависимости от ожидаемой концентрации и условий в газоходе. Проверяют установки на герметичность: закрывают входное отверстие зонда при включённом электроаспираторе, при этом создается разрежение в установке и если в течение 0,5 мин показания индикатора достигнут нуля, установка считается герметичной .

В соответствии с ГОСТ 17.2.3.02-78 отбор проб должен проводится в течение 20 мин. Объемный расход при отборе проб выбирают в соответствии с табл. 6

Таблица 6

Количество поглотителей и объемный расход газа при отборе проб в зависимости от ожидаемой массовой концентрации сероводорода в промышленных выбросах

Массовая концентрация H_2S в промышленных выбросах, мг/м^3	Объемный расход газа при отборе пробы, дм^3/мин	Количество поглотителей, шт	Градуировочная характеристика	Время отбора, мин
от 0,05 до 0,5	0,5	1	1	20
св. 0,5 до 3	0,5	1	2	20
св. 3 до 15	0,1	1	2	20
св. 15 до 60	0,1	3	2	за 20 мин. отбор в каждый поглотитель по 5 мин. последовательно

После отбора проб установки разбирают, поглотители Рыхтера закрывают заглушками и передают в лабораторию для анализа.

8.2. Анализ проб

8.2.1. При ожидаемой массовой концентрации сероводорода в промышленных выбросах в диапазоне от 0,05 до 0,5 мг/м^3 в поглотители Рыхтера (две параллельные пробы) заливают по 1 см^3 составного реактива и выдерживают пробы в течение 20 мин. Затем растворы, поочередно, переливают в кювету 20 мм и фотометрируют при λ = 675 нм относительно холостой пробы. Процедуру измерения оптической плотности повторяют два раза для каждого анализируемого раствора (дважды заливают кювету). Размах полученных значений не должен превышать норматива контроля по. п. 10.1. Результатом измерения оптической плотности является средняя величина двух измерений.

8.2.2. Для тех случаев когда при отборе проб температура газового потока превышает 100 °С , а влажность 100 % и больше, в поглотители Рыхтера (две параллельные пробы) заливают по 1 см^3 составного реактива затем растворы переливают в мерные колбы вместимостью 25 см^3 (для таких случаев строят дополнительную градуировочную характеристику по градуировочным растворам,

приготовленным в мерных колбах вместимостью 25 см^3). Поглотители Рыхтера промывают примерно 5 см^3 дистиллированной воды не менее двух раз, смывы помещают в те же колбы, доводят до метки дистиллированной водой. Затем в соответствии с см. п. 8.2.1.

8.2.3. При ожидаемой массовой концентрации сероводорода в промышленных выбросах в диапазоне от 0,5 до 60 мг/м^3 , для измерения оптической плотности используют кювету 5 мм и мерные колбы вместимостью 25 см^3. Затем в соответствии с см. п. 8.2.2 .

9. Обработка результатов измерений

9.1. Объем отобранной пробы (U_r, дм^3) рассчитывают по формуле :

$$U_r = \omega \times \tau \qquad (4)$$

где τ - время отбора проб, мин

ω-объемный расход, дм^3/мин

Объем газовой пробы (U_0 , дм^3 ,) приведенный к нормальным условиям (101,3 кПа, 0 ^{0}C) рассчитывают по формуле :

$$U_0 = \frac{273 \times U_r (P \pm \Delta P)}{101{,}3 \times (273 + T)} \qquad (5)$$

где P - атмосферное давление, кПа,

ΔP - разрежение (избыточное давление) перед аспиратором, кПа,

T - температура газа перед аспиратором, ^{0}C.

9.2. Массовую концентрацию сероводорода ($C^{/(\omega)}$, мг/м^3) в каждой отобранной пробе рассчитывают по формуле:

для диапазона от 0,05 до 15 мг/м^3

$$C^{/(\omega)} = \frac{m}{U_0} \qquad (6)$$

для диапазона от 15 до 60 мг/м^3

$$C^{/(\omega)} = \frac{m_1 + m_2 + m_3}{U_{o1} + U_{o2} + U_{o3}} \qquad (7)$$

где 1,2,3, - индексы, соответствуют последовательно соединенным поглотителям Рыхтера,

U_0 - объем газовой пробы , дм^3 / мин, приведенный к нормальным условиям, рассчитанный по см. п. 9.1.

m - масса сероводорода, (мкг) найденная по формуле:

$$m = \frac{\overline{D}_u - A}{B} \qquad (8)$$

где $\overline{D_x}$ - оптическая плотность анализируемого раствора, измеренная относительно холостой пробы, е.о.п. (среднее арифметическое двух измерений),

A,B - коэффициенты, найденные по формулам (2) и (3).

9.3. При выполнении условия см. п.10.4. , за результат измерения принимают (С, мг/м^3), рассчитанную по формуле:

$$C = \frac{C' + C''}{2} \qquad (9)$$

где C', C'' - значения массовой концентрации сероводорода , в параллельных пробах, рассчитанные по см. п. 9.2.; мг/м^3.

10. Контроль точности результатов измерений

10.1. Контроль сходимости выходных сигналов фотоэлектроколориметра

Контролируемым параметром является относительный размах двух значений оптической плотности раствора (раствор дважды заливается в кювету) . Контроль осуществляется при проведении градуировки, при периодическом контроле стабильности градуировочной характеристики, а также при анализе. Результат контроля признается положительным при выполнении условия:

$$\frac{D_{max} - D_{min}}{\overline{D}} \times 100 \le \tau_ф \qquad (10)$$

где $\iota_ф$ - норматив контроля, %.

D_{max}, D_{min} - значения оптической плотности раствора, е.о.п.,

$\overline{D}$ - среднее арифметическое результатов двух измерений оптической плотности раствора, е.о.п.,

Для диапазона концентраций от 0,05 до 0,5 мг/м^3 , $\iota_ф$ = 3%

Для диапазона концентраций свыше 0,5 до 60 мг/м^3 , $\iota_ф$ = 5%

10.2 Контроль погрешности построения градуировочной характеристики

Результат контроля признаётся положительным при выполнении условия:

$$\sqrt{\frac{\sum\left(D_{iср} - D_i\right)^2 \times 100^2}{(n-2) \times \left(\frac{\sum D_i}{n}\right)^2}} \le K_r \qquad (11)$$

где K_r - норматив контроля, %,

D_i - оптическая плотность i-го градуировочного раствора, рассчитанная

по градуировочной характеристике, е.о.п.,

$\bar{D}_{icp}$ - оптическая плотность i- го градуировочного раствора, е.о.п., (среднее арифметическое результатов по трем сериям измерений),

n - количество градуировочных растворов; n=6,

K_r = 3 %.

10.3. Периодический контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводится не реже одного раза в квартал, а так же при смене реактивов, места положения фотоэлектроколориметра. Контроль проводится по градуировочным растворам, приготовленным в соответствии с п. 7.2. Для проведения контроля используются два контрольных раствора идентичных градуировочным растворам 2 и 5 по табл.4 и 5. Контроль проводится для каждой градуировочной характеристики.

Результат контроля признается положительным при выполнении условия:

$$\frac{|m^* - m_k|}{m_k} \times 100 \le K_p \qquad (12)$$

где K_P- норматив контроля, %,

m_k - расчетное значение массы H_2S в контрольном растворе, мкг, соответствующее градуировочным растворам 2 и 5 см. по табл.4 и 5

m^* - масса H_2S, (мкг), вычисленная по формуле:

$$m^* = \frac{D^* - A}{B} \qquad (13)$$

где D^* - оптическая плотность контролируемого раствора (среднее арифметическое результатов двух измерений) относительно холостой пробы, приготовленного в соответствии с п.7.2 табл.4 или 5,

A,B - коэффициенты по формулам ,(2) и (3),

K_p = 10 %.

10.4. Контроль сходимости результатов измерений массовой концентрации сероводорода.

Контроль сходимости результатов измерений массовых концентраций сероводорода в параллельных пробах (C',C'', мг/м^3,) осуществляется при каждом анализе.

Результат контроля признается положительным при выполнении условия:

$$\frac{|C' - C''|}{C} \times 100 \le R \qquad (14)$$

где R - норматив контроля, %,

С - среднее арифметическое результатов параллельных измерений, мг/м^3,
R = 20%.

10.5. Контроль погрешности результатов измерений массовой концентрации сероводорода

Контроль погрешности измерения массовой концентрации сероводорода осуществляется при смене реактивов, на этапе освоения МВИ, по требованию организации, осуществляющей надзор за аттестованными МВИ. Контроль проводится по ГСО состава газовых смесей H_2S/ азот. При контроле проводится отбор и анализ двух проб. Измерение и обработка результатов проводится в соответствии с см.п. 8; 9 методики. Результат контроля считается положительным при выполнении для каждой пробы условия:

$$\frac{\left|k \times X_{гсо} - C_{1(2)}\right|}{k \times X_{гсо}} \times 100 \le K_c \qquad (15)$$

где K_c - норматив контроля, для P = 0,90, %,
$X_{гсо}$ - объемная доля H_2S, ppm , согласно паспорта ГСО,

k - коэффициент пересчёта объемной доли H_2S (ppm) в массовую концентрацию H_2S (мг/м^3), при 0°С и 101,3 кПа; k =1,52,
$C_{1(2)}$ - результаты измерений в параллельных пробах ГСО, мг/м^3,
K_c = 21 %.

11. Оформление результатов измерений

Результат измерения записывается в виде:

$$(C \pm 0{,}25C)\ мг/м^3 \quad (P = 0{,}95) \qquad (16)$$

Приложение 1

Методика перекристаллизации N,N' диметил-п- фенилендиамина гидрохлорида.

6г N,N' диметил-п-фенилендиамина гидрохлорида помещают в термостойкий стакан объемом 400-500 $см^3$, добавляют 90 $см^3$ этанола и помещают в водяную баню, температура 90-100 ^0C. После растворения раствор, по возможности, быстро фильтруют через складчатый фильтр (синяя лента). Фильтрат помещают в водяную баню и после закипания вынимают из бани и осторожно но довольно быстро добавляют около 160 $см^3$ ацетона до появления устойчивой мути. Стакан вновь помещают в водяную баню и энергично перемешивают стеклянной палочкой до выпадения мелкокристаллического осадка. Вынимают из бани и приливают еще 120 $см^3$ ацетона и помещают стакан в охлаждающую баню (смесь льда с водой). После охлаждения (около 15 мин) раствор декантируют. К осадку добавляют около 60 $см^3$ ацетона, перемешивают и отфильтровывают на воронке Бюхнера (фильтр синяя лента, вакуум).

Процедуру перекристаллизации повторяют используя около 2/3 объемов растворителей от первоначальных.

Полученный осадок промывают на воронке Бюхнера дважды, используя по 50 $см^3$ ацетона, высушивают между листами фильтровальной бумаги и помещают в эксикатор над прокаленным $CaCl_2$.

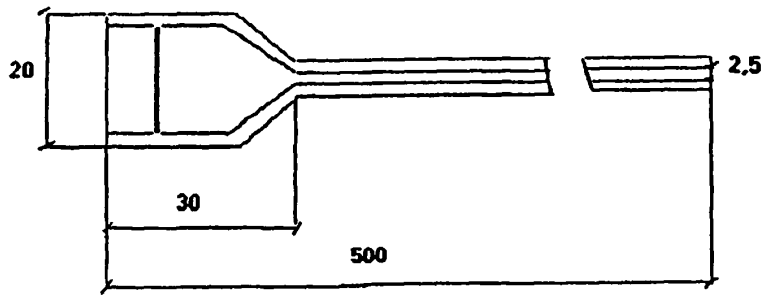

Рис.1

Трубка пробоотборная из стекла со стеклянным фильтром. Размеры приведены ориентировочные.

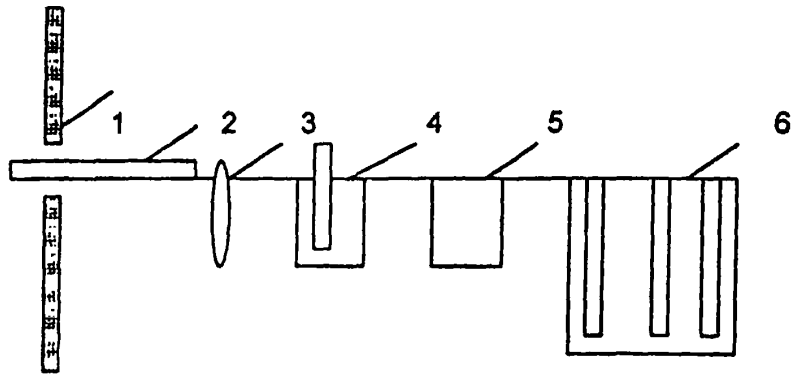

Рис. 2

1-газоход, 2- пробоотборная трубка (зонд), 3- поглотитель Рыхтера, 4- сосуд с термометром и силикагелем, 5- манометр U- образный, 6- аспиратор.

(в случае когда температура в газоходе выше 150 ° С, влажность 100 % и выше, поглотитель Рыхтера поместить в ванну со льдом)

Для параллельного отбора пробы собирают еще одну установку. Пробоотборную трубку устанавливают в тот же штуцер. Входные отверстия зондов должны быть смещены относительно друг друга на несколько сантиметров. Установку подсоединяют к другому каналу аспиратора.

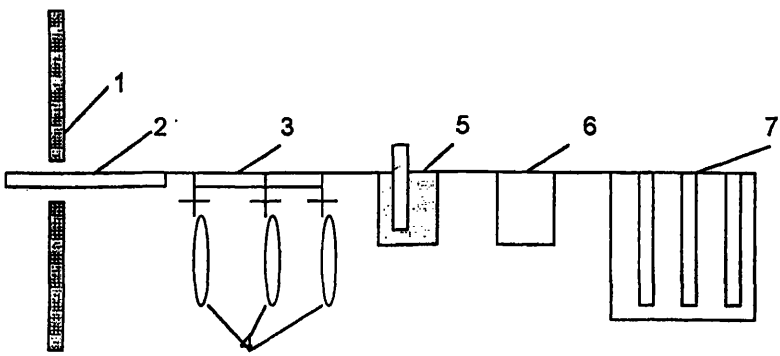

Рис. 3

1-газоход, 2- пробоотборная трубка (зонд),3- гребенка, 4 - поглотители Рыхтера, 5- сосуд с термометром и силикагелем, 6- манометр U- образный, 7- аспиратор.

Для параллельного отбора пробы собирают еще одну установку. Пробоотборную трубку устанавливают в тот же штуцер. Входные отверстия зондов должны быть смещены относительно друг друга на несколько сантиметров. Установку подсоединяют к другому каналу аспиратора.

СОГЛАСОВАНО:
Директор
НИИ Атмосфера

Миляев

"____" _____2005г.

УТВЕРЖДАЮ:
Директор
ООО" Центр экологических исследований»

А.М. Царев

_____2005г.

Дополнения и изменения

к «Методике выполнения измерений массовой концентрации сероводорода в источниках загрязнения атмосферы фотометрическим методом с отбором проб в поглотители Рыхтера»
М-1

В соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725 - 2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений» ниже перечисленные разделы методики читать в следующей редакции:

1. Характеристики погрешности измерений

Расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата 2): **0,25 С**, где **С** - результат измерений массовой концентрации сероводорода, мг/м^3.

Примечание: указанная неопределенность измерений соответствует границам относительной погрешности ±23% при доверительной вероятности 0,95.

10. Контроль точности результатов измерений

10.1 Проверка приемлемости выходных сигналов фотоэлектроколориметра, полученных в условиях повторяемости.

Контролируемым параметром является размах двух значений оптической плотности раствора (раствор дважды заливают в кювету). Проверка осуществляется при проведении градуировки, при периодической проверке градуировочной характеристики и при проведении анализов. Результат проверки признается приемлемым при выполнении условия:

$$\frac{D_{max} - D_{min}}{\overline{D}} \times 100 \le \tau_{\phi} \qquad (10)$$

где: τ_{ϕ} - норматив в относительной форме (допускаемое расхождение результатов измерений), соответствующий вероятности 0,95,

D_{max}, D_{min} - максимальное и минимальное значение оптической плотности раствора, е.о.п.,

$\overline{D}$ - среднее арифметическое значение результатов двух измерений оптической

плотности раствора, е.о.п.,

Для диапазона от 0,05 до 0,5 мг/м^3, $\tau_ф$ =3%,

Для диапазона свыше 0,5 до 60 мг/м^3, $\tau_ф$ = 5%

Если результаты измерений не удовлетворяют указанному условию, то необходимо проверить исправность прибора.

10.2 Проверка приемлемости градуировочной характеристики, полученной в условиях повторяемости

Градуировочная характеристика признаётся приемлемой при выполнении условия:

$$\sqrt{\frac{\sum(\overline{D}_{icp}-D_i)^2\cdot 100^2}{(n-2)\cdot\left(\frac{\sum D_i}{n}\right)^2}} \le K_г \qquad (11)$$

где: $K_г$ - норматив в относительной форме (стандартное отклонение результатов измерений оптической плотности растворов в середине шкалы), соответствующий вероятности 0,95;

D_i - оптическая плотность i-го градуировочного раствора, рассчитанная по градуировочной характеристике, е.о.п;

$\overline{D}_{icp}$ - оптическая плотность i–го градуировочного раствора (среднее арифметическое значение результатов по трем сериям измерений) относительно холостой пробы, е.о.п;

n - количество градуировочных растворов; n=6;

Кг = 3 %.

Если результаты измерений не удовлетворяют указанному условию, то необходимо проверить чистоту посуды и соответствие посуды и реактивов стандартам или техническим условиям. Затем готовят дополнительно две серии градуировочных растворов, проводят измерения и проверяют приемлемость градуировочной характеристики по всем пяти сериям.

10.3 Периодический контроль градуировочной характеристики

Контроль градуировочной характеристики проводится не реже одного раза в квартал, а так же при смене реактивов, места положения фотоэлектроколориметра. Контроль проводится по градуировочным растворам, приготовленным в соответствии с п.п. 7.2. Для проведения контроля используются два контрольных раствора, идентичных градуировочным растворам 2 и 5 в соответствии с табл.4 и 5. Контроль проводится для каждой градуировочной характеристики. Результат контроля признаётся положительным при выполнении условия:

$$\frac{|m^* - m_k|}{m_k}\times 100 \le K_р \qquad (12)$$

где: $K_р$ - норматив контроля в относительной форме (допустимое расхождение результата измерения с опорным значением), соответствующий вероятности 0,95;

$K_р$=10%,

m_k – расчетное значение массы сероводорода (мкг) в контрольном растворе, соответствующее градуировочным растворам 2и5 по табл. 4 и 5;

m^* - масса сероводорода (мкг), вычисленная по формуле:

$$m^* = \frac{D^* - A}{B} \qquad (13)$$

где: D^*–оптическая плотность контролируемого раствора (среднее арифметическое значение результатов двух измерений) относительно холостой пробы, приготовленного в соответствии с п.7.2 табл. 4 и 5;

A, B - коэффициенты по формулам (2) и (3).

Если результаты измерений не удовлетворяют указанному условию, то необходимо проверить чистоту посуды и соответствие посуды и реактивов стандартам или техническим условиям, затем приготовить дополнительно по два контрольных раствора и повторить проверку.

10.4. Проверка приемлемости полученных значений массовых концентраций сероводорода в параллельных пробах.

Проверкой приемлемости является относительных размах результатов параллельных определений (C′, C″), отнесенный к среднему арифметическому (C). Проверка проводится при выполнении каждого измерения. Результат проверки признается удовлетворительным при выполнении условия:

$$\frac{|C' - C''|}{C} \times 100 \leq R \qquad (14)$$

где: R – норматив в относительной форме, соответствующий вероятности 0,95, R=20%,

C′, C″ - значения массовой концентрации в параллельных определениях, мг/м^3,

C – среднее арифметическое значение двух параллельных определений, мг/м^3.

10.5. Контроль правильности результатов измерений массовой концентрации сероводорода

Контроль правильности результатов измерений осуществляется на этапе освоения методики и периодически по требованию организации, осуществляющей надзор за аттестованными МВИ. Проверка осуществляется путём анализа ГСО состава газовые смеси H_2S/азот.

Результат контроля признаётся приемлемым при выполнении условия:

$$\frac{|k \times X_{гco} - C_{1(2)}|}{k \times X_{гco}} \cdot 100 \leq K_c \qquad (15)$$

где K_c - норматив контроля в относительной форме (допустимое расхождение результата измерений с опорным значением), соответствующий вероятности 0,95;

$X_{гco}$ – объемная доля H_2S (ppm), согласно паспорта ГСО,

k – коэффициент пересчета объемной доли H_2S (ppm) в массовую концентрацию H_2S (мг/м^3), k=1,52

$C_{1(2)}$ – результаты измерений в параллельных пробах ГСО, мг/м^3,

K_c =21%.

При постоянной работе рекомендуется регистрировать результаты контроля на контрольных картах, руководствуясь ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. В этом случае нормативы, указанные в МВИ, используют в качестве первоначальных пределов действия, которые затем корректируют по накопленным в лаборатории данным.

КОМИТЕТ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ

D.I.MENDELEYEV INSTITUTE FOR METROLOGY (VNIIM)

State Centre for Measuring Instrument Testing and Certification

9 Moskovsky pr.
t.Peterburg
98005, Russia

Fax (812) 113 01 14
Phone (812) 251 76 01
(812) 259 97 59
E-mail hal@onti.vniim.spb.su

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"

Государственный сертификационный испытательный центр средств измерений

198005
Санкт-Петербург
Московский пр., 19

Факс (812) 113 01 14
Телефон (812) 251 76 01
(812) 259 97 59
Телетайп 821 788
E-mail hal@onti.vniim.spb.su

СВИДЕТЕЛЬСТВО
CERTIFICATE OF COMPLIANCE

№ _____

об аттестации МВИ

№ 2420/ 8 - 99

Методика выполнения измерений массовой концентрации сероводорода в выбросах предприятий, разработанная Центром экологических исследований (194021, Санкт-Петербург, ул.Карбышева, 7) и регламентированная в документе М-1 "Методика выполнения измерений массовой концентрации сероводорода в источниках загрязнения атмосферы фотоколориметрическим методом и отбором проб в поглотители Рыхтера" аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ и экспериментальных исследований МВИ.

В результате аттестации МВИ установлено, что МВИ соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на оборотной стороне свидетельства.

Дата выдачи свидетельства 2 февраля 1999 г.

Руководитель лаборатории
Государственных эталонов в
области аналитических измерений _____ Л.А.Конопелько

тел. (812)-315-11-45

Метрологические характеристики МВИ:

Диапазон измерений массовой концентрации сероводорода: от 0,05 до 60 мг/м^3.

Границы относительной погрешности результата измерений (при доверительной вероятности 0,95): ± 25 %

Нормативы контроля точности результатов измерений:

Наименование операции	№ пункта в документе на МВИ	Контролируемая характеристика	Норматив контроля
Пределы сходимости результатов измерений оптической плотности раствора	10.1.	размах двух результатов измерений оптической плотности, отнесённый к среднему арифметическому (для P = 0,95)	а) $l_ф$=3 % - в диапазоне от 0,05 до 0,5 мг/м^3; б) $l_ф$=5 % - в диапазоне св. 0,5 до 60 мг/м^3;
Контроль погрешности построения градуировочной характеристики	10.2.	характеристика, вычисляемая по формуле (12)	$K_г$=3 %
Контроль стабильности градуировочной характеристики	10.3.	относительное отклонение результата измерений массы сероводорода в контрольном растворе от расчётного значения массы	Кр=10 %
контроль сходимости результатов измерений массовой концентрации сероводорода	10.4	размах двух результатов измерений, отнесённый к среднему арифметическому (для P = 0,95)	R = 20 %
контроль погрешности измерений массовой концентрации сероводорода	10.5	характеристика, вычисляемая по формуле (15) для P=0,90	Кс = 21 %

Ведущий инженер Л.В. Осинова

Методика прошла с положительным результатом экспертизу во НИИ "Атмосфера" Госкомэкологии России (Экспертное заключение № 85/33-09 от 23.09.98 г.)

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
**Научно-исследовательский
институт охраны
атмосферного воздуха
НИИ Атмосфера**

RUSSIAN FEDERATION
STATE COMMITTEE FOR
ENVIRONMENTAL PROTECTION
**Scientific Research Institute
for Atmospheric Air
Protection
SRI Atmosphere**

194021, С-Петербург,
ул.Карбышева, д.7.
Тел.: (812) 2478662, 2478658
Факс: (812) 2478662. Телекс: 122612
E-mail: milyaev@comset.net

194021, St.Petersburg, Russia
Karbyshev st., 7.
Tel.: (812) 2478662, 2478658
Fax: (812) 2478662. Telex: 122612
E-mail: milyaev@comset.net

экспертное заключение

№ 85/33-09 от 23.09.1998

В НИИ Атмосфера рассмотрена "МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРОВОДОРОДА В ИСТОЧНИКАХ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ОТБОРОМ ПРОБ В ПОГЛОТИТЕЛИ РЫХТЕРА",представленную МП "Центр Экологических Исследований.

По результатам экспертизы методика соответствует требованиям ГОСТ и других нормативных документов и может быть использована для измерения концентрации сероводорода в источниках загрязнения атмосферы в диапазоне концентраций от 0,05 до 60 мг/м3. Ограничения на применение данной методики приведены на обороте заключения.

Срок действия методики 5 лет.

Директор В.Б.Миляев

Прокофьев М.Ю. 247-34

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

Федеральное государственное унитарное предприятие "Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха" ФГУП "НИИ Атмосфера"

194021, г.Санкт-Петербург,
ул.Карбышева, 7
тел.: (812) 297-8662
факс: (812) 297-8662
E-mail: gost.e-ecolog.ru
ОКПО: 23126426 ОКОГУ: 13376
ОГРН: 1027801575724 ИНН: 7802038234

Federal State Unitary Enterprise "Scientific Research Institute of Atmospheric Air Protection" FSUE "SRI Atmosphere"

194021, St.Petersburg, Russia,
Karbyshev st, 7
Phone.: (812) 297-8662
Fax: (812) 297-8662
E-mail: gost.e-ecolog.ru

Исх. № 09-2-118/09-0 от 12.02.09
На без № от 26.01.09

Директору
ООО «Центр экологических исследований»
А.М. Цареву

194021, г. Санкт-Петербург,
ул. Карбышева, 7

О продлении срока действия экспертного заключения на МВИ

Настоящим письмом срок действия экспертного заключения НИИ Атмосфера №85/33-09 от 23.09.1998 года на «Методику выполнения измерений массовых концентраций сероводорода в источниках загрязнения атмосферы фотоколориметрическим методом с отбором проб в поглотители Рыхтера», разработанную «ООО «Центр экологических исследований», продлен на 5 лет до 03.02.2014 года.

Заместитель директора В.А. Коплан-Дикс

Исп. Цибульский В.В.
Тел/факс (812) 3331225

НИИ АТМОСФЕРА

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
“Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха”
ОАО “НИИ Атмосфера”

194021, г.Санкт-Петербург, ул.Карбышева, 7, тел./факс: (812) 297-86-62
E-mail: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
ОКПО: 23126426, ОГРН: 1097847184555, ИНН/КПП: 7802474128 / 780201001

Исх № 09-2-36/140 от 06.02.2014 г.

Руководителю предприятия
(организации)
.....

О продлении срока

Настоящим письмом срок действия экспертного заключения НИИ Атмосфера № 85/33-09 от 23.09.1998 года на «Методику выполнения измерений массовой концентрации сероводорода в источниках загрязнения атмосферы фотоколориметрическим методом с отбором проб в поглотители Рыхтера» продлен до **03.02.2019** года.

И.О. генерального директора **С.Э. Левен**

Открытое акционерное общество * Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха * Санкт-Петербург

Исп. Л.И.Короленко
Тел/факс: (812) 380-92-41

gost.e-ecolog.ru