РУСАЛ ИТЦ
ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«ОБЪЕДИНЕННАЯ КОМПАНИЯ РУСАЛ
ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР»
Адрес: 660111, Российская Федерация, г. Красноярск, ул. Пограничников, д. 37, строение 1

Утверждаю:

Генеральный директор
ООО «РУСАЛ ИТЦ»

_____ Д.И. Макаров

«28» декабря 2016г.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ВЫБРОСЫ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРУ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРА В ГАЗАХ ОРГАНИЗОВАННЫХ ИЗА (фотометрический метод)

МИ ПрВ-2016/5

КОПИЯ ВЕРНА
КРИВОЛАПОВА А.С.
11.07.17

Директор департамента экологии ОП
ООО «РУСАЛ ИТЦ» в г. Санкт-Петербурге

_____ В.С. Буркат

Санкт-Петербург,
Красноярск
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАНА Департаментом экологии общества с ограниченной ответственностью «Объединенная компания РУСАЛ ИТЦ», адрес: 199106, г. Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., 86.

2 ВЗАМЕН МВИ № ПрВ 2000/8 «Методика выполнения измерений массовой концентрации хлора в воздухе в промышленных выбросах фотометрическим методом» (свидетельство об аттестации МВИ № 2420/51 - 2001 от 21.03.2001 г., выдано «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»).

3 АТТЕСТОВАНА Федеральным Государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева" (аттестат аккредитации № RA.RU.310494), адрес: 190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19.
Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 823/242-(RA.RU.310494)-2016 от «23» декабря 2016 г.
Регистрационный код методики измерений в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений_____

1 Назначение и область применения

1.1 Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации хлора в пробах промышленных выбросов фотометрическим методом.

1.2 Методика предназначена для контроля промышленных выбросов в атмосферу.

1.3 Диапазон измерений массовой концентрации хлора и относительная расширенная неопределенность измерений приведены в таблице 1.

1.4 Настоящая методика не распространяется на промышленные выбросы, содержащие другие галогены (бром, йод, фтор) и окислители: озон, диоксид азота.

2 Нормативные ссылки

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

ГОСТ 12.1.018-93 ССБТ Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие требования.

ГОСТ 12.1.019-79 ССБТ Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ Пожарная безопасность. Общие требования.

ГОСТ Р 8.563-2009 ГСИ. Методики выполнения измерений.

ГОСТ Р 52361-2005 Контроль объекта аналитический. Термины и определения.

ГОСТ 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

ГОСТ 7328-82 Гири. Общие технические условия.

ГОСТ 2405-88 Манометры, вакуумметры, мановакуумметры, напоромеры, тягомеры и тягонапоромеры. Общие технические условия.

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.

ГОСТ 29169-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой.

ГОСТ 61-75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия.

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия.

ГОСТ 3399-76 Трубки медицинские резиновые. Технические условия.

ГОСТ 4220-75 Калий двухромово-кислый. Технические условия.

ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия.

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия.

ГОСТ 18300-87 Спирт этиловый ректификационный технический. Технические условия.

СП 2528-82 Санитарные правила для предприятий цветной металлургии.

ГОСТ 17.2.4.06-90 Охрана природы. Атмосфера. Методы определения скорости и расхода газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения.

ГОСТ 17.2.4.07-90 Охрана природы. Атмосфера. Методы определения давления и температуры газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения.

ГОСТ 17.2.3.02-78. Охрана природы. Атмосфера. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями.

3 Термины и определения

Термины и определения, используемые в настоящей методике, соответствуют приведенным в ГОСТ Р 8.563 и ГОСТ Р 52361.

4 Показатели точности измерений

4.1 Диапазон измерений массовой концентрации компонента и относительная расширенная неопределенность приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Метрологические характеристики

Диапазон измерений массовой концентрации хлора, С, мг/м^3	Относительная расширенная неопределенность измерений при коэффициенте охвата k=2 U^0, %
От 0,2 до 25 включ.	25

Примечания

1 Относительная расширенная неопределенность измерений при коэффициенте охвата k=2.[1] соответствует границам относительной суммарной погрешности измерений (±δ, %), при доверительной вероятности P = 0,95.

2 Массовая концентрация хлора приведена к нормальным условиям: T_0=273 К, P_0=760 мм рт.ст. и сухой газ.

3 Результат измерений (С, мг/м^3) формируется на основе анализа одной отобранной пробы.

4.2 Метрологические характеристики методики соответствуют обязательным метрологическим требованиям, указанным в Приказе Министерства природных ресурсов и экологии РФ № 425 от 07.12.2012 г.

5 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам и материалам

5.1 Средства измерений

5.1.1 Спектрофотометр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны от 575 до 590 нм, например, Unico 2800 (номер в госреестре 54737-13), допустимая погрешность установки длины волны ±1,0 нм.

5.1.2 Весы лабораторные общего назначения с пределами допускаемой погрешности не более ± 1,0 мг по ГОСТ Р 53228, например, Ohaus Discovery DV 215CD (номер в госреестре 49793-12).

5.1.3 Гири по ГОСТ 7328.

5.1.4 Вакуумметр пружинный типа ВП2-У (номер в госреестре 10135-05) по ГОСТ 2405, диапазон от -1 до 0 кгс/см^2, класс точности 1,5.

5.1.5 Термометр контактный цифровой типа ТК-5.11 (номер в госреестре 17192-05), диапазон измерений от -40 °С до 100 °С, с пределами допускаемой погрешности ± 0,5 °С, диапазон измерений свыше 100 °С, пределы допускаемой погрешности ±(0,5+P[2]).

5.1.6 Аспирационное устройство для отбора проб воздуха типа АЦ-2С (номер в госреестре 516617-14) (или аналогичное) с пределы основной допускаемой погрешности не более ±5 %.

5.1.7 Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2, 2-1000-2 пределы допускаемой погрешности ± 0,12 см^3, ± 0,20 см^3, ± 0,80 см^3, соответственно, по ГОСТ 1770.

5.1.8 Пипетки мерные с одной отметкой 2-2-1, 2-2-2, 2-2-5, 2-2-10 пределы допускаемой погрешности ± 0,015 см^3, ± 0,02 см^3, ± 0,03 см^3, ± 0,04 см^3 по ГОСТ 29169.

5.1.9 Пипетки градуированные 2-1-2-1, 2-1-2-2, 2-1-2-5, пределы допускаемой погрешности ± 0,01 см^3, ± 0,02 см^3, ± 0,05 см^3, соответственно, по ГОСТ 29227-91.

5.1.10 Метеометр типа МЭС-200А (номер в госреестре 17976-98), диапазон измерений от 80 до 110 кПа, с пределами допускаемой погрешности ±0,3 кПа при температуре от 0 до 60 °С и

[1] Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. Руководство. ЕВРАХИМ/СИТАК, 2-ое издание, С-Пб, 2002.

[2] P – единица наименьшего разряда.

±1,0 кПа при температуре от -20 до 0 °С.

5.1 11 Секундомер механический не ниже 3 класса точности, цена деления секундной шкалы 0,2 с, пределы допускаемой погрешности ± 4,8 с.

5.1.12 Цилиндры 1-100-2, пределы допускаемой погрешности ± 1,00 $см^3$ по ГОСТ 1770.

5.1.13 Пробирки мерные П-2-10-0,2 по ГОСТ 1770.

Примечание - Допускается применение других средств измерений утвержденного типа, прошедших поверку (п.1 ст.5 102-ФЗ), с метрологическими характеристиками не выше указанных. Применяемые средства измерений должны иметь клеймо или свидетельство о поверке.

5.2 Вспомогательное оборудование и материалы

5.2.1 Трубки резиновые медицинские или полиэтиленовые диаметром 6 мм по ГОСТ 3399.

5.2.2 Сушильный шкаф с терморегулятором, обеспечивающий температуру нагрева до (105±10) °С типа LOIP LF по ТУ 4389-005-44330709-2009.

5.2.3 Фильтровальный патрон по приложению А.

5.2.4 Фторопластовая стружка шириной 0,5 мм и толщиной 0,1 мм.

5.2.5 Волокно фторин по ГОСТ 30102.

5.2.6 Сетка латунная диаметр проволоки 0,4 мм, размер ячейки 1 мм по ГОСТ 6613.

5.2.7 Ступка 2 по ГОСТ 9147.

5.2.8 Пестик 1 по ГОСТ 9147.

5.2.9 Пробоотборная трубка по приложению Б.

5.2.10 Ловушки по приложению В.

5.2.11 Поглотитель Зайцева по приложению Г.

5.2.12 Патрон фильтровальный с обогревом для отбора проб газа после аппаратов мокрой очистки по приложению Д.

5.2.13 Плитка электрическая бытовая по ГОСТ 14919.

Примечание - Допускается использование вспомогательного оборудования и материалов других производителей, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

5.3 Реактивы

5.3.1 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

5.3.2 Калий йодистый по ГОСТ 4232, х.ч.

5.3.3 Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

5.3.4 Крахмал растворимый по ГОСТ 10163, ч.д.а.

5.3.5 Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220, х.ч.

5.3.6 Спирт этиловый по ГОСТ 18300.

5.3.7 Ртуть двуйодистая по ТУ 6-09-02-374-85, ч.д.а

5.3.8 Йод, стандарт-титр (фиксанал), 0,1 Н по ТУ 6-09-2540-87.

Примечание - Допускается использование реактивов аналогичной или более высокой квалификации, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

6 Метод измерений

Метод измерения основан на проведении следующих операций:

- отбор пробы газа через фильтровальный патрон (для отделения взвешенных частиц от газа) с использованием поглотителей Зайцева, заполненных раствором йодида калия с крахмалом, при этом, йодид калия окисляется хлором до свободного йода в эквивалентном количестве, который определяется по йодкрахмальной реакции:

$$2KI + Cl_2 = 2KCl + I_2$$

При отборе пробы определяются параметры отобранной пробы, регистрируется объемный расход газа;

- раздельное (по поглотителям) или общее (в зависимости от ожидаемого диапазона

измерений) определение массы йода, которая эквивалентна массе поглощенного хлора (далее массе хлора), фотометрическим методом, с использованием градуировочной характеристики, установленной по градуировочным растворам, приготовленным с использованием стандарт-титра йода;

- вычисление отобранного объема пробы и приведение его к нормальным условиям;
- вычисление массовой концентрации хлора в анализируемом объекте, как отношение массы хлора в пробе, к объему пробы, приведенному к нормальным условиям (результат измерений).

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды

7.1 При подготовке и выполнении измерений необходимо соблюдать требования охраны труда для операторов при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007 и ГОСТ 12.1.018, правила пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004, предусмотренные инструкциями, утвержденными в установленном порядке.

7.2 К работе по обслуживанию и эксплуатации приборов допускаются лица, ознакомленные с общими требованиями охраны труда по ГОСТ 12.1.019 и имеющие допуск по электробезопасности не ниже 2 квалификационной группы.

7.3 Помещение подготовки проб к измерению должно иметь постоянно действующую приточно-вытяжную вентиляцию с не менее чем трехкратным воздухообменом в час.

8 Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица, имеющие высшее или среднее химическое образование, прошедшие инструктаж, освоившие метод в процессе тренировки.

9 Требования к условиям выполнения измерений

9.1 При выполнении измерений массовой концентрации хлора в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия работы:

9.1.1 Температура окружающей среды (20±5) °С.

9.1.2 Относительная влажность воздуха – не более 80 % при температуре 25 °С.

9.1.3 Напряжение питания (220±22) В.

9.1.4 Частота переменного тока (50±1) Гц.

9.1.5 Атмосферное давление от 84 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт.ст.)

9.2 Параметры газовоздушной смеси в газоходе

9.2.1 Температура газопылевой смеси не выше 150 °С

9.2.2 Влажность газопылевой смеси от 20 % до 100 % при температуре 25 °С.

9.2.3. Разряжение (давление) газа в газоходе от -10 кПа до 10 кПа.

9.3 Условия и параметры при отборе проб

9.3.1 Отбор производится при температуре окружающей среды от -10 °С до 40 °С

9.3.2 Объёмный расход 0,5 $дм^3$/мин.

9.3.3 Продолжительность отбора проб в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.3.02-78.

10 Порядок подготовки к выполнению измерений

10.1 Подготовка стеклянной посуды

Стеклянную посуду заливают на 1 час хромовой смесью. Затем промывают водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой. Операция считается выполненной, если на стенках

посуды не образуются отдельные капли и вода оставляет равномерную тончайшую пленку. Посуду сушат в сушильном шкафу при температуре (110±5) °С.

10.2 Приготовление растворов

10.2.1. Исходный раствор йода с молярной концентрацией 0,01 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 раствора йода с молярной концентрацией йода $C(1/2 \cdot I_2)$ = 0,1 моль/дм^3, приготовленного из стандарт-титра (фиксанала) и доводят дистиллированной водой, до метки.

Готовят перед использованием.

10.2.2 Рабочий раствор йода с массовой концентрацией йода 0,0178 мг/см^3

0,7 см^3 раствора йода с молярной концентрацией $C(1/2 \cdot I_2)$ = 0,01 моль/дм^3 помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят раствором йодида калия, приготовленным по 10.2.3 до метки.

1,0 см^3 рабочего раствора йода соответствует 5 мкг хлора.

Срок хранения восемь часов.

10.2.3 Калия йодид, раствор с массовой концентрацией 25 г/дм^3

2,5 г йодида калия помешают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают.

Срок хранения четырнадцать дней.

10.2.4 Раствор крахмала

2 г крахмала помещают в стакан вместимостью 50 см^3, добавляют 10 мг йодида ртути (II) и 10 см^3 дистиллированной воды. Получившуюся смесь растирают и медленно вливают в 1 дм^3 кипящей воды. Кипячение продолжают до просветления раствора. Добавка йодида ртути (II) в качестве консервирующего средства желательна, но не обязательна. По охлаждении раствор переливают в бутыль с пришлифованной пробкой.

Раствор хранят до помутнения.

10.2.5 Поглотительный раствор

100 см^3 раствора йода калия, приготовленный по 10.2.3 помещают в стакан вместимостью 500 см^3, добавляют 50 см^3 раствора крахмала, приготовленного по п.10.2.4 и кипятят 3 минуты. По охлаждении раствор разбавляют дистиллированной водой до 500 см^3 и перемешивают.

Раствор хранят в бутыли с пришлифованной пробкой. Срок хранения не более семи дней.

10.3 Построение градуировочной характеристики

10.3.1 Подготовку спектрофотометра к работе осуществляют согласно руководству по эксплуатации и/или паспорту.

10.3.2 Градуировочную характеристику, выражающую зависимость массы хлора в 5 см^3 раствора от значения оптической плотности раствора, устанавливают по пяти сериям градуировочных растворов.

10.3.3 Градуировочные растворы готовят в мерных пробирках вместимостью 5 см^3 согласно таблице 2.

Таблица 2 – Приготовление градуировочных растворов

Наименование раствора	Номер градуировочного раствора в серии, i						
	0	1	2	3	4	5	6
Объём рабочего раствора йода, $см^3$	0,0	0,20	0,40	0,80	1,0	1,2	1,6
Объём раствора йодида калия, $см^3$	2,5	2,3	2,1	1,7	1,5	1,3	0,9
Объём поглотительного раствора, $см^3$	по 2,5						
Соответствует массе хлора в 5 $см^3$ раствора, мкг	0,0	1,0	2,0	4,0	5,0	6,0	8,0

Измерение оптической плотности проводят через 15 минут после смешивания реактивов в кювете с расстояниями между рабочими гранями 10 мм при длине волны от 575 до 590 нм относительно нулевого раствора.

Растворы устойчивы в течение суток.

10.3.4 Измеряют оптическую плотности i-го градуировочного раствора по пяти сериям. Находят среднее арифметическое значение оптической плотности i-го градуировочного раствора.

Результаты измерений оптической плотности каждого раствора признают приемлемыми при выполнении условия:

$$\frac{D_i^{max} - D_i^{min}}{\overline{D}_i} \cdot 100 \le d_D, \qquad (1)$$

где D_i^{max} и D_i^{min} – оптическая плотность i-го градуировочного раствора, максимальное и минимальное значения из пяти растворов;

$\overline{D}_i$ – оптическая плотность i-го градуировочного раствора, среднее арифметическое значение по пяти сериям;

d_D – норматив для проверки приемлемости значений оптической плотности, при P=0,95, %;

d_D=20 % – для первого градуировочного раствора;

d_D=15 % - для остальных градуировочных растворов.

При невыполнении условия (1) соответствующие градуировочные растворы в пяти сериях готовят заново и проверяют выполнение условия (1).

10.3.5 Устанавливают градуировочную характеристику, которая описывается линейным уравнением:

$$m = A + B \cdot D, \qquad (2)$$

где m – масса хлора в 5 $см^3$ анализируемом растворе, мкг;

D – оптическая плотность анализируемого раствора;

A и B – коэффициенты.[3]

10.3.6 Проверка приемлемости градуировочной характеристики

Проверяют отклонение среднего арифметического значения оптической плотности i-го градуировочного раствора по пяти сериям от соответствующего значения оптической плотности градуировочной характеристики.

Градуировочную характеристику признают приемлемой при выполнении условия:

[3] Обработка полученных результатов производится на ПК с использованием програмного обеспечения прибора или с помощью программных приложений позволяющих автоматически получать требуемое уравнение, например Microsoft Office Excel и др.

$$\frac{\left|\overline{D_i} - D_i^{гх}\right|}{D_i^{гх}} \le d_{гх}, \qquad (3)$$

где $\overline{D_i}$ – оптическая плотность i-го градуировочного раствора, среднее арифметическое значение по пяти сериям;

$D_i^{гх}$ - оптическая плотность i-го градуировочного раствора, соответствующая i-ому градуировочному раствору по градуировочной характеристики;[4]

$d_{гх}$ – норматив для проверки приемлемости ГХ, %,

$d_{гх} = 13$ %

При невыполнении условия (3) соответствующие градуировочные растворы в пяти сериях готовят заново и заново выполняют измерение оптической плотности растворов, проверяя выполнение условия (1). Градуировочную характеристику устанавливают заново.

10.4 Подготовка к отбору проб

10.4.1 Подготовка фильтровального патрона

При отборе проб сухих газов методом внутренней фильтрации при температуре до 50 °С возможно использование фильтровального патрона, изготовленного из полиэтилена, а при температуре газа от 50 °С до 150 °С используются фильтровальные патроны, изготовленные из фторопласта.

При отборе проб газа после аппаратов мокрой очистки используют фильтровальный патрон с обогревом (приложение Д), состоящий из фторопластовой трубки с набивкой из фторопластовой стружки и электрообогревателя, автоматически поддерживающего температуру внутри патрона 100 °С во время пропускания газа через патрон.

Фильтровальный патрон набивают фторопластовой стружкой таким образом, чтобы при пропускании воздуха с объёмным расходом от 0,2 до 0,27 дм^3/с (от 12,0 до 16 дм^3/мин), сопротивление патрона составляло от 10,6 до 13,3 кПа (от 80 до 100 мм рт.ст.). После фторопластовой стружки вкладывают фторин, далее вкладывается металлическая сеточка (для предотвращения механических потерь).

10.4.2 Подготовка места отбора

Выбирают прямолинейный (при отборе проб влажных газов - лучше вертикальный) участок газохода, удалённый от вентилятора и регулирующих устройств. На выбранном месте приваривают штуцера, изготовленные из стальных труб диаметром 40 мм и длиной от 40 до 50 мм. На расстоянии от 30 до 70 мм выше штуцера приваривают пруток диаметром от 8 до 10 мм и длиной около 1 м для крепления оборудования. Штуцера привариваются по двум взаимно перпендикулярным осям. К месту отбора должен быть подведен побудитель расхода (вакуумная линия, сжатый воздух с эжектором, вакуумный насос) или розетки с напряжением 220 В, электроосвещение. При наличии постоянного места отбора проб оно должно быть оборудовано будкой или навесом. При отборе проб в зимнее время будка должна быть обогреваемой.

10.4.3 Подготовка гирлянды

Гирлянда состоит из трех поглотителей Зайцева и ловушки. В сухие поглотители помещают поглотительный раствор объемом 5,0 см^3. На поглотителях ставят метки, соответствующие

---

[4] Значение оптической плотности градуировочной характеристики рассчитывают по формуле:

$$D_i^{гх} = \frac{m_i - A}{B}, \qquad (4.1)$$

где А, В – коэффициенты линейного уравнения;

m_i - масса хлора в 5 см^3 i-ом градуировочном растворе, мкг.

уровню помещённого в них раствора. Поглотители и ловушку соединяют встык резиновыми трубками. Открытые концы первого поглотителя и ловушки закрывают заглушками.

10.5 Подготовка индикаторного силикагеля

Перед каждым отбором пробы в герметичный сосуд засыпают сухой индикаторный силикагель, окрашенный в синий цвет. Насыщенный порами воды силикагель окрашивается в розовый цвет. После отбора насыщенный силикагель регенерируют нагреванием при температуре не выше 150 °С.

11 Отбор проб

11.1 Отбор проб сухих газов

Собирают схему пробоотбора в соответствии с приложением Е. Для этого фильтровальный патрон соединяют с пробоотборной трубкой, к которой подсоединяют гирлянду, подготовленную по 10.4.3. Далее подсоединяют кран, вакуумметр, сосуд с силикагелем и пробоотборное устройство. Проверяют герметичность собранной схемы. Для этого до ввода патрона с пробоотборной трубкой в газоход устанавливают расход газа 0,5 дм^3/мин и закрывают носик патрона. При соблюдении герметичности поплавок на ротаметре аспиратора должен опуститься до нуля. Если этого не происходит, то ищут причину негерметичности и устраняют ее.

После этого вводят пробоотборную трубку с патроном в газоход таким образом, чтобы носик патрона был направлен по ходу газового потока (в этом случае в патрон попадает меньше пыли).

При открытом кране перед вакуумметром с помощью второго крана на ротаметре аспиратора выставляют объемный расход 0,5 дм^3/мин.

В связи с тем, что сопротивление фильтровального патрона по мере забивания его пылью растёт, краном, установленным перед вакуумметром, в начале отбора создают дополнительное сопротивление 13,3 кПа (100 мм рт.ст.), уменьшением которого в процессе отбора компенсируют рост сопротивления системы. Регулируя положения кранов, поддерживают постоянными объемный расход и показания вакуумметра.

Продолжительность отбора пробы 20 минут.

Во время отбора фиксируют атмосферное давление, температуру газа в газоходе, температуру газа у ротаметра, разрежение (давление) в системе, объемный расход и продолжительность отбора.

После окончания отбора отключают аспиратор, отсоединяют гирлянду, закрывают открытые концы первого поглотителя и ловушки заглушками (для предотвращения попадания хлора из наружного воздуха) и передают пробу в лабораторию на анализ.

Срок хранения отобранной пробы не более 24 часов.

11.2 Отбор проб влажных газов

Собирают схему пробоотбора, используя обогреваемый патрон для отбора влажных газов, проверяют схему на герметичность, включают обогрев, помещают обогреваемый патрон в газоход, кранами устанавливают объемный расход газа в пределах от 0,5 дм^3/мин и разрежение до 13,3 кПа (100 мм рт.ст.). Все последующие операции проводят согласно 11.1.

Продолжительность отбора 20 минут.

12 Порядок выполнения измерений

12.1 Приготовление растворов для градуировки прибора, по п. 10.2.

12.2 Построение градуировочной характеристики, по п. 10.3.

12.3 Отбор проб по п. 11.

12.4 Определение массы хлора в пробе газа в диапазоне измерений от 0,2 до 0,8 мг/м^3 выполняют по п. 12.4.1.

12.4.1 Содержимое поглотителей анализируют раздельно. В лаборатории содержимое поглотителей доводят до метки. Содержимое каждого поглотителя тщательно перемешивают, переносят в кювету с расстоянием между рабочими гранями 10 мм и фотометрируют при той же длине волны при которой устанавливали градуировочную характеристику.

12.5 Определение массы хлора в пробе газа в диапазоне измерений св. 0,8 до 25 мг/м^3 выполняют по п. 12.5.1

12.5.1 Пользуясь поглотительным раствором содержимое поглотителей количественно переносят в мерную колбу соответствующей вместимости:

50 см^3 - при ожидаемой массовой концентрации хлора св. 0,8 до 8,0 мг/м^3;

100 см^3 - при ожидаемой массовой концентрации хлора св. 8,0 до 15 мг/м^3.

200 см^3 - при ожидаемой массовой концентрации хлора св. 15 до 25 мг/м^3.

Анализируемый раствор в мерной колбе доводят до метки, тщательно перемешивают и через 15 минут производят измерение оптической плотности, согласно п. 10.3.3.

12.6 Обработка результатов измерений, по п. 13.

13 Вычисление и обработка результатов измерений

13.1 Массовую концентрацию хлора (C_{Cl_2}, мг/м^3) в пробе промышленных выбросов вычисляют по формуле:

$$C_{Cl_2} = \frac{m_{Cl_2}}{V_0}, \quad (4)$$

где m_{Cl_2} - масса хлора в отобранной пробе, вычисленная по формуле (5) или (6), мкг;

V_0 - объём отобранной пробы газа, приведенный к нормальным условиям, вычисленный по формуле (7), дм^3.

13.2 Массу хлора (m_{Cl_2}, мкг) в диапазоне измерений массовой концентрации хлора от 0,2 до 0,8 мг/м^3, вычисляют по формуле:

$$m_{Cl_2} = m_1 + m_2 + m_3, \quad (5)$$

где m_1, m_2, m_3 - масса хлора в 5 см^3 поглотительного раствора первого, второго и третьего поглотителя, вычисленная по формуле (2), мкг;

13.3 Массу хлора в диапазоне измерений массовой концентрации хлора св. 0,8 до 25 мг/м^3, вычисляют по формуле:

$$m_{Cl_2} = \frac{m \cdot V_к}{5} \quad (6)$$

где m - масса хлора, соответствующая массе хлора в 5 см^3 поглотительного раствора, рассчитанная по формуле (2), мкг;

$V_к$ – объём мерной колбы, в которую переведён поглотительный раствор из поглотителей, см^3;

5– соответствует значению объема градуировочного раствора, см^3.

13.4 Объём отобранной пробы воздуха (V_0, дм^3), приведённый к нормальным условиям (T_0=273 К, P_0=760 мм рт.ст., сухой газ), рассчитывают по формуле:

$$V_0 = Q_p \cdot \tau \cdot \frac{T_0 \cdot (P \pm \Delta P_p)}{P_0 \cdot (273 + t_p)}, \quad (7)$$

где Q_p – объёмный расход воздуха, выставленный на ротаметре, при отборе пробы, дм^3/мин;

τ – продолжительность отбора, мин;

$t_р$ - температура газа у ротаметра, °С;

P - атмосферное давление, кПа;

$\Delta P_р$ - разрежение у ротаметра, кПа.

14 Оформление результатов измерений

Полученное значение массовой концентрации хлора округляют до разряда, который получается при вычислении значения абсолютной расширенной неопределенности измерений (абсолютной суммарной погрешности измерений) следующим образом:

- если значащая цифра значения абсолютной расширенной неопределенности измерений начинается с 1 или 2, то при округлении вычисленного значения неопределенности, оставляют две значащие цифры,
- если с 3 и выше, оставляют одну значащую цифру.

Результат измерений массовой концентрации хлора в пробе анализируемого объекта в полном формате записывают как:

$$(C \pm 0{,}01\times U^0\times C)\ мг/м^3 \text{ или } C\ мг/м^3,\ U^0 = 25\ \%\ (при\ k=2)$$
$$допускается\ запись:\ C\ мг/м^3,\ \delta = \pm 25\ \%\ (при\ P = 0{,}95) \qquad (8)$$

где C – массовая концентрация хлора, вычисленная по формуле (4), мг/м^3;

U^0 – относительная расширенная неопределенность измерений, %, указана в таблице 1.

Примеры записи:
(0,75±0,19); (8,6 ± 2,2); (24 ± 6) мг/м^3
допускается запись: 0,75 мг/м^3, U^0 = 25 % или 0,75 мг/м^3, δ=± 25 %

15 Контроль качества результатов измерений

15.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводится не реже одного раза в квартал, а также при смене реактивов. В качестве контрольных растворов используют градуировочные растворы № 2 и № 6, приготовленные в пяти сериях. Оптическую плотность каждого контрольного раствора измеряют в соответствии с п. 10.3.3, проверяя выполнение условия (1).

Градуировочную характеристику признают стабильной, если для каждого контрольного раствора выполняется условие:

$$\frac{\left|m_{к_i} - m^*_{к_i}\right|}{m^*_{к_i}} \cdot 100 \le K_{ст} \qquad (9)$$

где $m^*_{к_i}$ – масса хлора в 5 см^3 контрольного раствора, приписанное значение, мкг;

$m_{к_i}$ – масса хлора в 5 см^3 контрольного раствора, измеренное значение, мкг;

$K_{ст}$ – норматив контроля, при P = 0,95

$K_{ст}$ = 15 %.

15.2 Контроль сходимости результатов измерений

Контроль сходимости результатов измерений проводится при освоении методики, и по решению руководителя лаборатории.

Образцами для контроля являются две пробы газа, отбираемые параллельно (одновременно) с использованием двух пробоотборных точек (штуцеров), расположенных на одном сечении газохода. Отбор проб осуществляется с использованием двух наборов оборудования и анализируемые с точной прописью методики. Получают два результата измерения (C_1 и C_2).

Результаты контроля признаются приемлемыми при выполнении условия:

$$\frac{(C_1 - C_2)\cdot 2}{C_1 + C_2}\cdot 100 \le K_{ск}, \qquad (10)$$

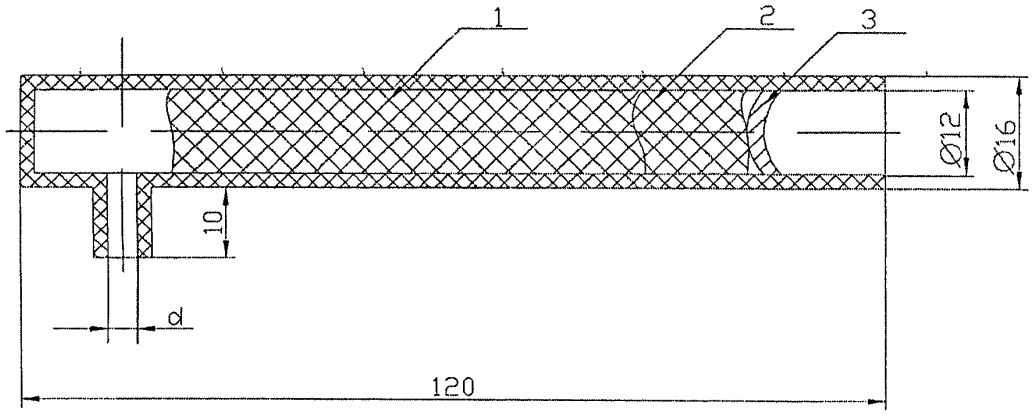
где C_1 и C_2 – результаты измерений одновременно отобранных проб газа, мг/м^3;

$K_{СХ}$ – норматив контроля, %, при Р = 0,95.

$K_{СХ}$ = 20 %.

Приложение А
«справочное»

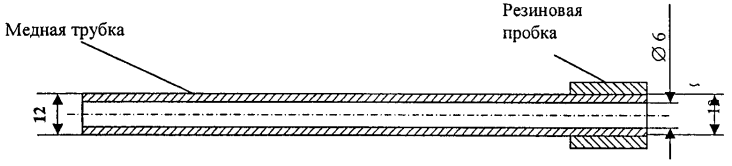
Эскиз фильтровального патрона



1 – фторопластовая стружка;
2 – фториновое волокно;
3 – латунная сетка;
d – внутренний диаметр носика от 4 до 6 мм.

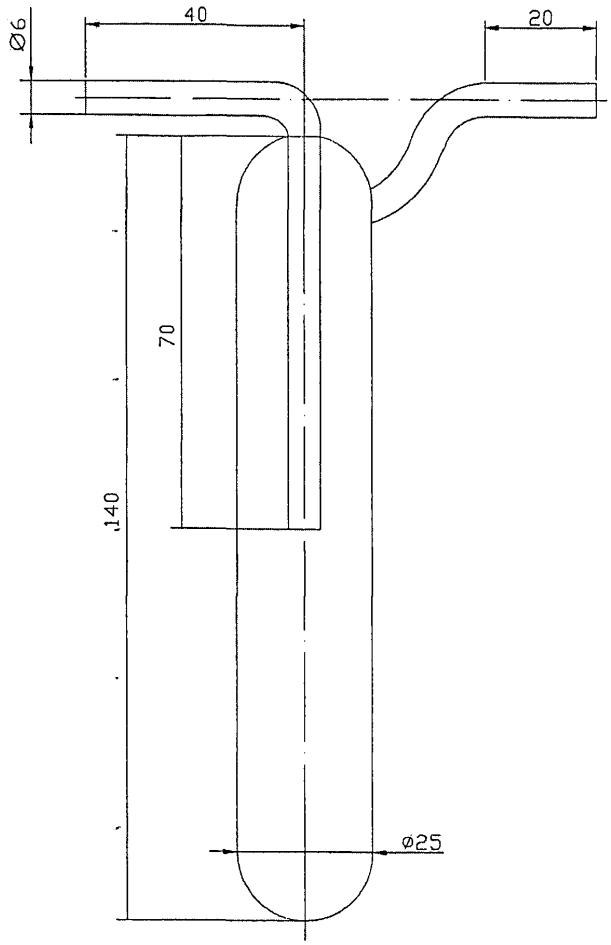
Приложение Б
«справочное»

Эскиз пробоотборной трубки



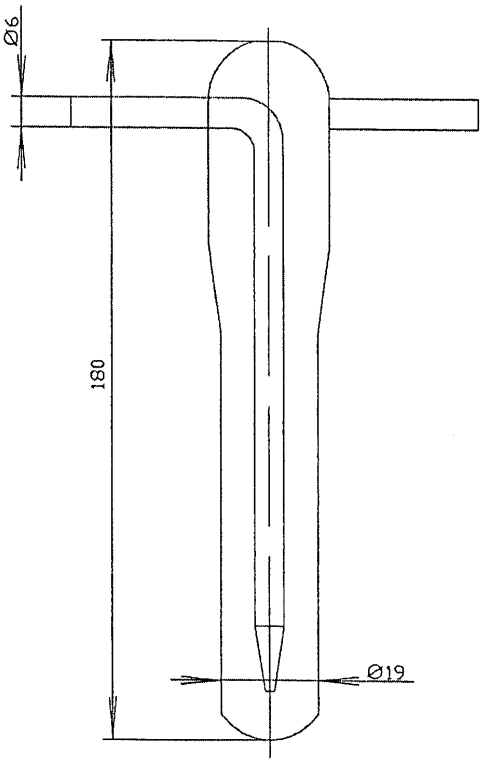
Приложение В
«справочное»

Эскиз ловушки



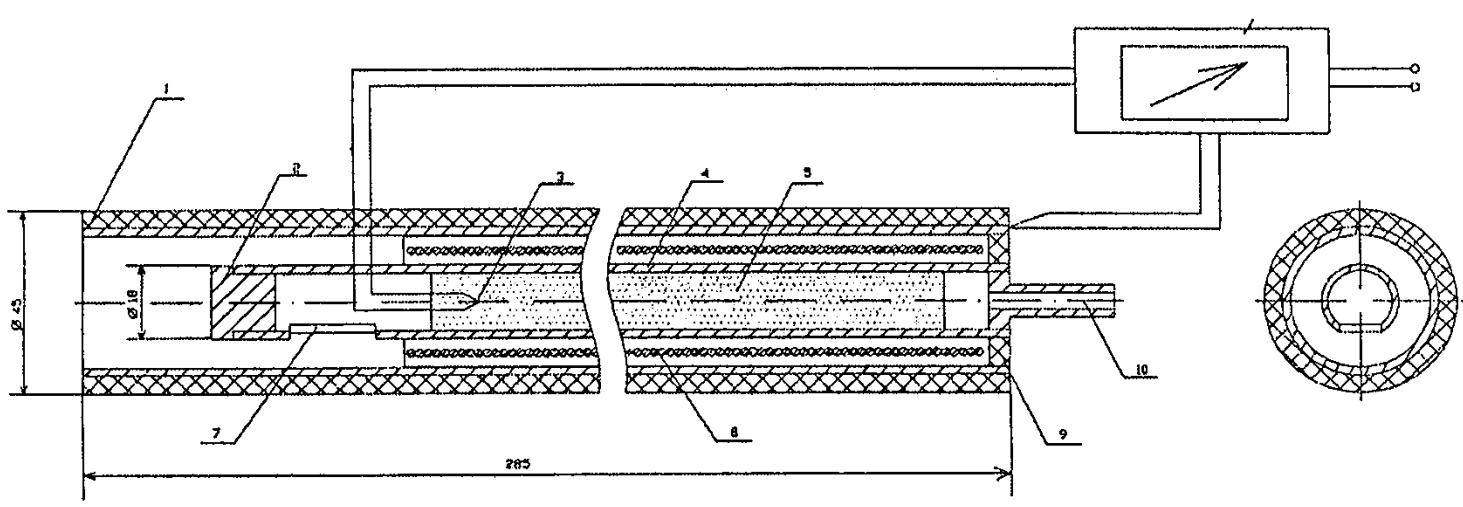
Приложение Г
«справочное»

Эскиз поглотителя Зайцева



Приложение Д
«справочное»

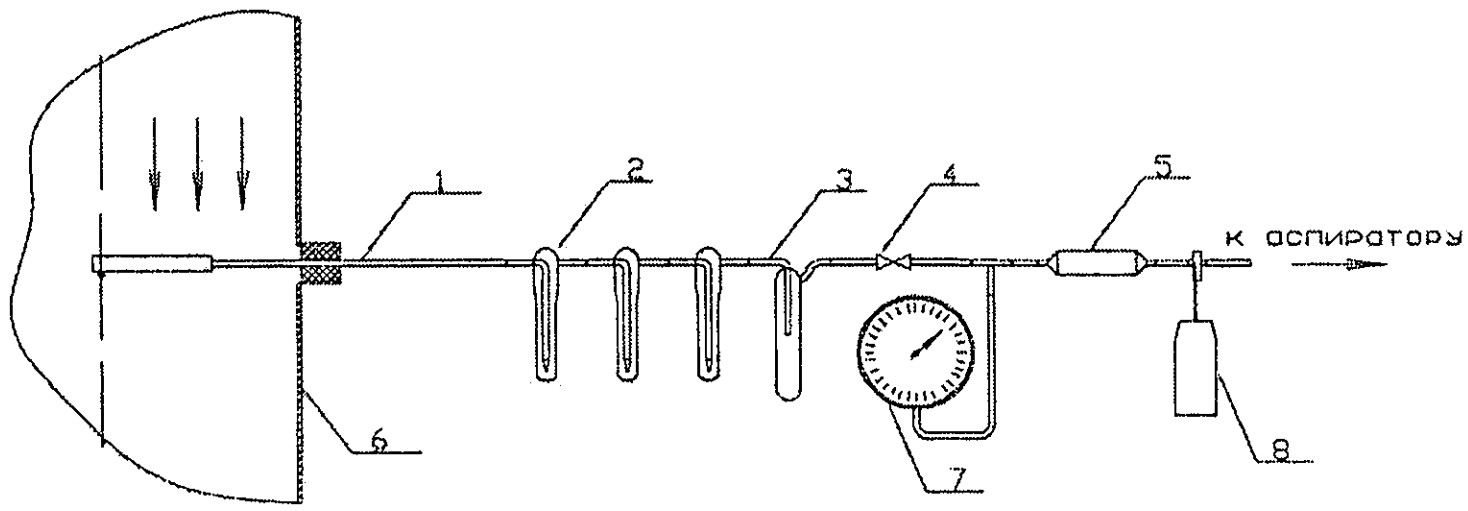
Эскиз фильтровального патрона



1 – кожух;
2 – пробка;
3 – термопара;
4 – фторопластовая трубка;
5 – фторопластовая стружка;
6 – модуль контроля температуры;
7 – входное отверстие;
8 - резистор;
9 – уплотнитель;
10 – штуцер выхода газа.

Приложение Е
«справочное»

Схема отбора проб



1 – газозаборная трубка с фильтродержателем;
2 – поглотитель;
3 – ловушка;
4 – кран;
5 – сосуд с силикагелем;
6 – газоход;
7 – вакуумметр;
8 – термометр.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

FEDERAL STATE
UNITARY ENTERPRISE
"D.I.MENDELEYEV INSTITUTE
FOR METROLOGY"
(VNIIM)

ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
"ВНИИМ
им.Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА"

001084

19, Moskovsky pr.,
St. Petersburg,
190005, Russia

Fax: 7 (812) 713-01-14
Phone: 7 (812) 251-76-01
e-mail: info@vniim.ru
http:// www.vniim.ru

190005, Россия,
г. Санкт-Петербург
Московский пр., 19

Факс: 7 (812) 713-01-14
Телефон: 7 (812) 251-76-01
e-mail: gost.e-ecolog.ru
http://www.vniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО
CERTIFICATE

об аттестации методики (метода) измерений

№ 823/242-(RA.RU.310494)-2016

Методика измерений массовой концентрации хлора в пробах промышленных выбросов в атмосферу фотометрическим методом, разработанная ООО «Объединенная компания РУСАЛ ИТЦ» (660111, Российская Федерация, г. Красноярск, ул. Пограничников, д. 37, строение 1) и регламентированная в документе МИ ПрВ - 2016/5 «Промышленные выбросы загрязняющих веществ в атмосферу. Методика измерений массовой концентрации хлора в газах организованных ИЗА (фотометрический метод)» (г. Санкт-Петербург, г. Красноярск, 2016 г., 19 стр., взамен МВИ № ПрВ 2000/8), аттестована в соответствии с порядком, утвержденным Приказом Минпромторга России № 4091 от 15.12.2015 г., и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований, проведенных при разработке методики, а также теоретических исследований.

Метрологические характеристики приведены на оборотной стороне свидетельства.

Директор — Подпись — К.В. Гоголинский

«23» декабря 2016

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Таблица 1

Объект анализа	Диапазон измерений массовой концентрации хлора, C, мг/м^3	Относительная расширенная неопределенность измерений*, U^0, % при k =2
Промышленные выбросы загрязняющих веществ в атмосферу	от 0,20 до 25	25

Примечания:

1) Результат измерений (C , мг/м^3) формируется на основе анализа одной отобранной пробы.

*2) * - соответствует границам относительной суммарной погрешности измерений (± δ, %), при P = 0,95.*

3) Массовая концентрация хлора приведена к нормальным условиям: T_0=273 K, P_0=760 мм рт.ст. и сухой газ.

4) Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении к настоящему свидетельству на 6 листах.

Нормативы

Таблица 2

Наименование операции	№ пункта в методике измерений	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Норматив
Проверка приемлемости выходных сигналов спектрофотометра при градуировке и контроле	10.3.4 15.1	Размах значений оптической плотности градуировочного раствора (ГР) в пяти сериях, отнесенный к среднему арифметическому	(P = 0,95) d_D = 20 % -для ГР №1 d_D = 15 % - для остальных ГР
Проверка приемлемости градуировочной характеристики (ГХ)	10.3.6	Модуль относительного отклонения среднего значения оптической плотности ГР от соответствующего значения по ГХ	$d_{гх}$ = 13 %.
Контроль стабильности градуировочной характеристики	15.1	Модуль относительного отклонения результата измерений массы йода, эквивалентной массе хлора в контрольном растворе от массы йода, эквивалентной массе хлора, приписанной этому раствору	(P = 0,95) $K_{кон}$ = 15 %
Контроль сходимости результатов двух параллельных измерений массовой концентрации хлора	15.2	Модуль разности результатов двух параллельных измерений, отнесенный к среднему арифметическому	(P = 0,95) $K_{сх}$ = 20 %

Методика соответствует обязательным метрологическим требованиям к измерениям, установленным в Приказе Министерства природных ресурсов и экологии РФ № 425 от 07.12.2012 г.

Результаты измерений по настоящей методике прослеживаются к государственному первичному эталону единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах (ГЭТ-154-2011).

Руководитель НИО государственных эталонов в области физико-химических измерений — Л.А. Конопелько

Руководитель лаборатории исследований физико-химических измерительных процедур — Г.Р. Нежиховский

Ведущий инженер — Н.Н.Звягина

Бюджет неопределенности измерений

1. Методика расчёта неопределённости измерений

Расчет расширенной неопределенности измерений массовой концентрации хлора в пробах промышленных выбросов в атмосферу фотометрическим методом проводился в соответствии с [1] на основе модели измерений, выраженной формулой (1). По формулам (2), (3), (4) и (5) вычисляются составляющие формулы (1).

$$C_{Cl_2} = \frac{m_{Cl_2}}{V_0} \cdot f \qquad (1)$$

Для диапазона измерений массовой концентрации хлора от 0,2 до 0,8 мг/м^3:

$$m_{Cl_2} = m_1 + m_2 + m_3 \qquad (2)$$

Для диапазона измерений массовой концентрации хлора св.0,8 мг/м^3:

$$m_{Cl_2} = \frac{m \cdot V_к}{5} \qquad (3)$$

Градуировочная характеристика:

$$m = A + B \cdot D \qquad (4)$$

$$V_0 = Q_p \cdot \tau \cdot \frac{T_0 \cdot (P \pm \Delta P_p)}{P_0 \cdot (273 + t_p)} \qquad (5)$$

где C_{Cl_2} - массовая концентрация хлора в пробе промышленных выбросов, мг/м^3; m_{Cl_2} - масса хлора в отобранной пробе газа, мкг; V_0 - объём отобранной пробы газа, приведённый к нормальным условиям, дм^3; f - коэффициент, учитывающий возможный проскок при отборе пробы (при расчете массовой концентрации хлора $f = 1$); $m_{1(2,3)}$ - масса хлора в 5 см^3 поглотительного раствора первого, второго и третьего поглотителя, найденная по градуировочной характеристике с помощью градуировочных коэффициентов (А, В), в соответствии с показаниями прибора (D - оптическая плотность раствора), мкг; m - масса хлора, соответствующая массе хлора в 5 см^3 поглотительного раствора, мкг; $V_к$ - объем анализируемого раствора, см^3; 5 – соответствует значению объема градуировочного раствора, см^3; Q_p – объёмный расход воздуха, выставленный на ротаметре, при отборе пробы, дм^3/мин; τ – продолжительность отбора, мин; t_p - температура газа у ротаметра, °С; P - атмосферное давление, кПа; ΔP_p - разрежение у ротаметра, кПа;

Суммарную относительную стандартную неопределенность (u_C^0 в %) вычислялась по формуле (6).

$$u_C^0 = \sqrt{(u_{m_{Cl_2}}^0)^2 + (u_{V_0}^0)^2 + (u_f^0)^2 + (\sigma_C)^2} \qquad (6)$$

где $u_{m_{Cl_2}}^0$ - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) массы хлора в отобранной пробе газа, рассчитывается по формуле (7) или (9), %;

$u_{V_0}^0$ - относительная стандартная неопределенность объема отобранного газа, приведенного к нормальным условиям (оценка по типу В), рассчитывается по формуле (15), %;

u_j^0 - относительная стандартная неопределенность коэффициента, учитывающего возможный проскок при отборе пробы, соответствует 5/√3 = 2,9 (в %) – экспертная оценка;

σ_C - относительное стандартное отклонение результатов измерений (оценка по типу А), рассчитывается по формуле (20), %.

2. Расшифровка вкладов в u_C^0

2.1 Вклад $u_{m_{Cl_2}}^0$

А) Для диапазона измерений от 0,2 до 0,8 мг/м^3:

$$u_{m_{Cl_2}}^0 = \sqrt{\frac{u_{m_1}^2 + u_{m_2}^2 + u_{m_3}^2}{(m_1 + m_2 + m_3)^2} \cdot 10^4 + 3 \cdot (u_{V_{п.р.}}^0)^2} \qquad (7)$$

где $u_{m_{1(2,3)}}$ - абсолютная стандартная неопределенность (оценка по типу В) массы йода, эквивалентной массе хлора в 5 см^3 поглотительного раствора, рассчитывается по формуле (8), мкг.

$u_{V_{п.р.}}^0$ - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) объема поглотительного раствора в каждом поглотителе, рассчитывается по формуле (13), %.

$$u_{m_j} = \frac{u_{m_j}^0 \cdot m_j}{100} \qquad (8)$$

Расчет проводился исходя из: m_1 = 5 мкг, m_2 = 2 мкг m_3 = 1 мкг.

Б) Для диапазона измерений св.0,8 мг/м^3:

$$u_{m_{Cl_2}}^0 = \sqrt{(u_m^0)^2 + (u_{V_и}^0)^2} \qquad (9)$$

где u_m^0 - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) массы хлора, соответствующая массе хлора, содержащейся в 5 см^3 анализируемого (поглотительного) раствора, рассчитывается по формуле (10), %;

$u_{V_и}^0$ - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) объема анализируемого раствора, рассчитывается по формуле (14), %;

2.1.1 Вклад $u_{m_{(j)}}^0$

$$u_{m_{(j)}}^0 = \sqrt{(u_{гр}^0)^2 + (u_{гх}^0)^2} \qquad (10)$$

где $u_{гр}^0$ - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) приготовления градуировочных растворов, рассчитывается по формуле (11), %;

$u_{гх}^0$ - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) градуировочной характеристики, рассчитывается по формуле (15), %.

$$u_{гр}^0 = \sqrt{(u_{ст.титр}^0)^2 + (u_{исх.р-р}^0)^2 + (u_{раб.р-р}^0)^2 + (u_{доз.реактивов}^0)^2} \qquad (11)$$

Если расшифровать формулу (11), то получится следующее:

$$u_{гр}^0 = \sqrt{(u_{ст.титр}^0)^2 + \left((u_{V_{п1}}^0)^2 + (u_{V_{к1}}^0)^2\right) + \left((u_{V_{п2}}^0)^2 + (u_{V_{к2}}^0)^2\right) + \left((u_{V_{п3(д.раб.р.)}}^0)^2 + (u_{V_{п4(д.КТ)}}^0)^2 + (u_{V_{п5(д.п.р.)}}^0)^2\right)} \qquad (11.1)$$

где $u^0_{ст.титр}$ - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) стандарт-титра йода с молярной концентрацией $C(1/2 \cdot I_2) = 0{,}1$ моль/дм^3, рассчитывается по формуле (12), %;

$u^0_{исх.р-р}$ - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) исходного раствора йода (0,01 моль/дм^3), расшифровка ниже, %;

$u^0_{раб.р-р}$ - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) рабочего раствора йода, расшифровка ниже, %;

$u^0_{дозр.реактивов}$ - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) дозирования растворов реактивов для приготовления градуировочных растворов, расшифровка ниже, %;

$u^0_{V_{п1}}$ - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) объема 0,1 моль/дм^3 раствора йода, отобранного пипеткой 1, для приготовления 0,01 моль/дм^3 раствора йода, рассчитывается по формуле (13), %;

$u^0_{V_{к1}}$ - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) объема колбы 1, используемой для приготовления 0,01 моль/дм^3 раствора йода, рассчитывается по формуле (14), %;

$u^0_{V_{п2}}$ - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) объема 0,01 моль/дм^3 раствора йода, отобранного пипеткой 2, для приготовления рабочего раствора йода, рассчитывается по формуле (13), %;

$u^0_{V_{к2}}$ - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) объема колбы 2, используемой для приготовления рабочего раствора йода, рассчитывается по формуле (14), %;

$u^0_{V_{п3(д.раб.р.)}}, u^0_{V_{п4(д.KI)}}, u^0_{V_{п5(д.п.р.)}}$ - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) объемов растворов (рабочего, йодида калия и поглотительного), отобранных пипетками 3,4 и 5, для приготовления градуировочного раствора № 1, рассчитывается по формуле (13), %;

$$u^0_{ст.титр} = \frac{\delta_{ст.титр}}{\sqrt{3}} \qquad (12)$$

Расчет проводился исходя из того, что: $\delta_{ст.титр} = \pm 1$ %

$$u^0_{V_{пi}} = \frac{\Delta_{пi} \cdot 100}{V_{пi} \cdot \sqrt{3}} \qquad (13)$$

Расчет проводился исходя из: $\Delta_{п1} = \pm 0{,}04$ см^3, $V_{п1} = 10$ см^3; $\Delta_{п2} = \pm 0{,}01$ см^3, $V_{п2} = 0{,}7$ см^3; $\Delta_{п3} = \pm 0{,}01$ см^3, $V_{п3(д.раб.р.)} = 0{,}2$ см^3 (худший вариант); $\Delta_{п4} = \pm 0{,}02$ см^3, $V_{п4(д.KI)} = 2{,}3$ см^3 (худший вариант); $\Delta_{п5} = \pm 0{,}05$ см^3, $V_{п5(д.п.р.)} = 2{,}5$ см^3; $\Delta_{п} = \pm 0{,}05$ см^3, $V_{п.р} = 5{,}0$ см^3.

$\Delta_п$ - согласно ГОСТ 29227

$$u^0_{V_{кi}} = \frac{\Delta_{кi} \cdot 100}{V_{кi} \cdot \sqrt{6}} \qquad (14)$$

Расчет проводился исходя из: $\Delta_{к1} = \pm 0{,}20$ см^3, $V_{к1} = 100$ см^3; $\Delta_{к_2} = \pm 0{,}12$ см^3, $V_{к2} = 50$ см^3;

$\Delta_к$ - согласно ГОСТ 1770

$$u^0_{ГХ} = \frac{K_{ст}}{2} \qquad (15)$$

Расчет проводился исходя из того, что: $K_{ст} = 15$ %, указано в табл.2 свидетельства.

Результаты вычислений:

$u^0_{гр}$ = 3,7 % (включает в себя: $u^0_{ст.титр}$ = 0,6 % $u^0_{вех\ р-р}$ = 0,2 %; $u^0_{раб\ р-р}$ = 0,8 %; $u^0_{доз.реактивов}$ = 3,6 %); $u^0_{ГХ}$ = 7,5 %; $u^0_{V_{п.р.}}$ = 0,6 %

2.2 Вклад $u^0_{V_0}$

$$u^0_{V_0} = \sqrt{(u^0_{Q_p})^2 + (u^0_{\tau})^2 + (u^0_{(P\pm\Delta P)})^2 + (u^0_{(273+t_p)})^2} \qquad (16)$$

где $u^0_{Q_p}$ - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) объемного расхода, устанавливаемого на ротаметре, рассчитывается по формуле (17), %;

u^0_{τ} - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) времени отбора пробы, рассчитывается по формуле (18), %;

$u^0_{(P\pm\Delta P)}$ - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) разряжения (давления) газа у ротаметра, рассчитывается по формуле (19), %;

$u^0_{(273+t_p)}$ - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) температуры газа у ротаметра, рассчитывается по формуле (20), %.

2.2.1 Вклад u_{Q_p}

$$u_{Q_p} = \frac{\Delta_p \cdot 100}{Q_p \cdot \sqrt{3}} \qquad (17)$$

Расчет проводился исходя из того, что: Δ_p = ± 0,05 дм^3/мин, Q_p = 0,5 дм^3/мин.

2.2.2 Вклад u^0_{τ}

$$u^0_{\tau} = \frac{\Delta_c / \sqrt{3}}{\tau} \cdot 100 \qquad (18)$$

Расчет проводился исходя из того, что: Δ_c = ± 4,8 с, τ = 1200 с.

2.2.3 Вклад $u^0_{(P\pm\Delta P)}$

$$u^0_{(P\pm\Delta P)} = \frac{\sqrt{2} \cdot \Delta_P / \sqrt{3}}{(P - \Delta P)} \cdot 100 \qquad (19)$$

Расчет проводился исходя из того, что: Δ_P = ± 10 Па, $(P - \Delta P)$ = 70000 Па.

2.2.3 Вклад $u^0_{(273+t)}$

$$u^0_{(273+t)} = \frac{\Delta_t / \sqrt{3}}{(273 + t)} \cdot 100 \qquad (20)$$

Расчет проводился исходя из того, что: Δ_t = ± 1 °С, $(273 + t)$ = 273 °С

2.3 Вклад σ_C^0

$$\sigma_C^0 = \frac{K_{ск}}{2{,}8} \qquad (21)$$

Расчет проводился исходя из: $K_{ск}$ = 20 % - значение указано в п.15.2 методики и в табл. 2 настоящего свидетельства.

2. Оценивание относительной расширенной неопределенности

$$U^0 = k \cdot u_c^0 \qquad (22)$$

где k -коэффициент охвата, принимался равным 2 (что соответствует уровню доверия P=0,95)

Результаты оценивания U^0 представлены в табл. 3.

Литература:

[1] **Валидация аналитических методик**: пер. с англ. яз. 2-го изд. под ред. Г.Р. Нежиховского. **Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях:** пер. с англ. яз. 3-го изд. под ред. Р.Л. Кадиса. **Руководства для лабораторий**. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2016. – 312 с., ил. ISBN 978-5-91884-075-7

[2] МИ № ПрВ - 2016/5 «Промышленные выбросы загрязняющих веществ в атмосферу. Методика измерений массовой концентрации хлора в газах организованных ИЗА (фотометрический метод)» (г.Санкт-Петербург, г. Красноярск, 2016 г., 19 стр., взамен МВИ № ПрВ 2000/8)

[3] Отчет о метрологическом исследовании методики выполнения измерений массовой концентрации хлора в промышленных выбросах (фотометрического метода), АО ВАМИ, г. Санкт-Петербург, 2000 г., на 24 стр. Результаты измерений, контроля (на 5 стр.) и прослеживаемости к первичному эталону (ГЭТ-154- 2011) на 1 стр., РУСАЛ ИТЦ, г. Санкт-Петербург, 2016 г.

Приложение к свидетельству об аттестации
№ 823/242-(RA.RU.310494)-2016 на 6 листах, лист 6

Составляющие неопределенности измерений массовой концентрации хлора

Таблица 3

Источник неопределенности		Тип оценки	Относительная стандартная неопределенность (вклады в u_C^0), %	
			От 0,20 до 0,8 мг/м³	Св. 0,8 до 25 мг/м³
Масса хлора в пробе газа, $u_{m_{Cl_2}}^0$	масса хлора в 5 см³ поглотительного раствора, $u_{m_2}^0$	В	5,8	8,4
	объем поглотительного раствора в трех поглотителях,	В	1,0	-
	объем поглотительного раствора в мерной колбе,	В	-	0,08
Объем отобранной газовой пробы, $u_{V_0}^0$	объемный расход, $u_{Q_p}^0$	В	5,8	5,8
	время отбора, u_{τ}^0	В	0,2	0,2
	разрежение у ротаметра, $u_{(P\pm\Delta P)}^0$	В	0,01	0,01
	температура у ротаметра, $u_{(273+t_p)}^0$	В	0,1	0,1
Возможный проскок при отборе проб, u_f^0		В	-	2,9
Стандартное отклонение результатов измерений (разброс результатов измерений), σ_C		А	7,1	7,1
Относительная суммарная стандартная неопределенность, u_C^0, %			11	12,7
Относительная расширенная неопределенность (k=2), U^0, %			22	25,4
Принято:			25	

Ведущий инженер Н.Н. Звягина

Руководитель лаборатории исследований физико-химических измерительных процедур Г.Р. Нежиховский

gost.e-ecolog.ru