НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ И ПРОЕКТНАЯ ФИРМА

“Э К О С И С Т Е М А”



УТВЕРЖДАЮ:

Директор: А.Н. Лавриненко

М Е Т О Д И К А

выполнения измерений массовой концентрации диоксида серы в промышленных выбросах в атмосферу фотометрическим методом

М - 15

ФР.1.31.2011.11279

Исполнитель - главный специалист
ООО НППФ “Экосистема”
Н.А.Анисёнкова

Санкт-Петербург
2001 г.

gost.e-ecolog.ru

1.Назначение и область применения методики

Методика предназначена для измерения массовой концентрации диоксида серы в промышленных выбросах в атмосферу фотоколориметрическим методом в диапазоне от 0,05 мг/м^3 до 1000 мг/м^3 на: металлургических, (плавка металла), целлюлозно-бумажных (сульфитная варка), топливосжигающих, вулканизация резин, строительных материалов, текстильных (при отбелке) и других предприятиях.

Мешающее влияние (до 200 мг/м^3) оксидов азота устраняется добавлением в поглотительный раствор сульфаминовой кислоты, мешающее влияние солей тяжёлых металлов устраняется добавлением Трилона-Б. Серная кислота не мешает определению диоксида серы.

2. Характеристика погрешности измерений

Расширенная неопределённость измерений (при коэффициенте охвата 2): 0,25С и 0,18С, где С - результат измерений массовой концентрации диоксида серы в диапазонах 0,05 – 5 и 5 - 10000 мг/м^3, соответственно.

Примечание: указанная неопределённость измерений соответствует границам относительной погрешности ± 25% и ±18% соответственно, *при доверительной вероятности 0,95.*

3. Средства измерения, реактивы, материалы

3.1 Средства измерения

Фотоэлектроколориметр	ГОСТ 12083-78
Секундомер класс 3,цена деления-0,2 с	ГОСТ 5072-79Е
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104-88Е
Меры массы	ГОСТ 7328-82Е
Барометр-анероид М-67	ГОСТ 23696-79Е
Термометр жидкостной	ГОСТ 28498
Электроаспиратор (типа ПУ -4Э)	ТУ 4215-000-11696625
Колбы мерные (2-25-2,2-50-2,2-100-2,2-250-2,2-500-2,2-1000-2)	ГОСТ 1770-74Е
Пипетки (1,0; 2,0; 5,0; 10,0 см^3)	ГОСТ 29227-91РН -
Пробирки колориметрические (П-1-10-0,1хс)	ГОСТ 1770-74
Бюретки (1-2-25-0,1)	ГОСТ 20292-74Е

3.2 Вспомогательные устройства

Трубка пробоотборная.	
Поглотительные приборы с пористой пластинкой типа ПА	ТУ-25-11-1136-75
Воронки делительные	ГОСТ 23932-79
Колбы стеклянные лабораторные (ПКШ-250-29/32 ТС)	ГОСТ 10394-72

3.3 Реактивы

Спирт бутиловый	ч.д.а.	ГОСТ 5208-81Е
Дистиллированная вода		ГОСТ 6709-72
Иод, раствор 0,05 моль/дм^3 (0,1 Н),стандарт-титр		ТУ 6-09-2540-72

Кислота соляная	х.ч.	ГОСТ 3118-77
Кислота сульфаминовая	х.ч.	ТУ 6-09-2437-79
Кислота ортофосфорная	х.ч.	ГОСТ 6552-80
Комплексон 111 (трилон Б)	ч.д.а.	ГОСТ 10652-73
Крахмал растворимый	ч.	ГОСТ 10163-76
Натрия сульфит	ч.д.а.	ГОСТ 195-77
Натрия тиосульфат,0,1 моль/дм^3,стандарт-титр		ТУ 6-09-2540-72
Натрия хлорид	х.ч.	ГОСТ 4233-77
Кислота уксусная	х.ч.	ГОСТ 61-75
Ртути (11) оксид (жёлтый)	ч.д.а.	ГОСТ 5230-74
Натрия гидроксид	х.ч.	ГОСТ 4328-77
Натрия сульфид, девятиводный	ч.	ГОСТ 2053-77
Водорода перекись	х.ч.	ГОСТ 10929-76
Фуксин основной для фуксин сернистой кислоты или парарозанилин	ч.д.а.	ТУ 609-07-1182-79
Формальдегид, 40% (формалин)		ГОСТ 1625-75

4. Метод измерения

Метод основан на улавливании диоксида серы в раствор тетрахлормеркурата натрия (ТХМ) и взаимодействии образующегося в результате реакции дихлорсульфитамеркурата натрия с фуксин-формальдегидным реактивом. Образующееся при этом соединение окрашивает раствор в фиолетовый цвет, по интенсивности окраски с помощью фотоэлектроколориметра определяют содержание диоксида серы.

5. Условия безопасного проведения работ

5.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.4.021.

5.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 2.1.019.

5.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

5.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5.5. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005 -88.

5.6. Работы при анализе проб газа должны выполняться с соблюдением требований техники безопасности, регламентируемых "Основными правилами безопасной работы в лаборатории".

5.7. Работы, связанные с отбором проб на высоте, допускается проводить только при наличии прочных и устойчивых площадок, ограждённых перилами.

Обязательным является ознакомление со следующими инструкциями:

"Общие правила по технике безопасности при работе в химической лаборатории".

"Правила пожарной безопасности на предприятиях газовой или химической промышленности".

"Правила пользования спецодеждой и предохранительными приспособлениями".

"Оказание помощи при несчастных случаях".

6.Требования к квалификации оператора

К работе допускаются лица не моложе 18 лет, прошедшие инструктаж по технике безопасности, имеющие квалификацию инженера-химика или техника-химика, имеющие опыт работы и владеющие техникой анализа, прошедшие инструктаж по правилам работы с токсичными газами.

7. Условия измерений

7.1 При отборе проб (ПНД Ф 12.1.1-99):

	Ротаметр	**Газоход**
Температура	от 0^0С до 40^0С	от 2^0С до 80^0С
Давление	от 82,5 кПа до 106,7 кПа	от 82,5к Па до 106,7 кПа
Относительная влажность	от 30 до 80%	от 30 до 80%

7.2 При выполнении измерений в лаборатории
должны быть соблюдены следующие условия - 8 (по СанПиН 2.2.4.548-96):

Температура	20^0С ± 5^0С
Давление	101,3 кПа ± 3 кПа
Относительная влажность	до 80%

8. Подготовка и проведение измерений

8.1.Приготовление растворов

8.1.1.Приготовление градуировочного раствора

8.1.1.1. Приготовление исходного градуировочного раствора (≈ 0,1 мг/см^3)

0,1 г сульфита натрия б/в растворить в мерной колбе, объёмом 500,0 см^3. Точное содержание диоксида серы в исходном градуировочном растворе определяют иодометрически. Для этого в 2 конические колбы с притёртой пробкой, объёмом 250,0 см^3,вносят по 5,0 см^3 2 М раствора уксусной кислоты и по 10,0 см^3 0,01 Н раствора йода. Затем в одну из колб прибавляют 20,0 см^3 дистиллированной воды, а в другую-20,0 см^3 исходного раствора сульфита натрия и через 5 минут титруют 0,01 Н раствором тиосульфата натрия, применяя в качестве индикатора крахмал. Концентрацию диоксида серы в исходном градуировочном растворе ($X_{исх}$ мкг/см^3) рассчитывают по формуле:

$$X_{исх} = \frac{32(Y_x - Y_p)Nx1000}{20} \qquad (1)$$

где:

32- молярная масса эквивалента диоксида серы, г/моль;

Y_x-объём раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование контрольной пробы, см^3;

$Y_р$-объём раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование рабочей пробы, $см^3$;

20-объём раствора сульфита натрия, взятый для титрования, $см^3$;

N-молярная концентрация эквивалента тиосульфата натрия, моль/$дм^3$.

Определение проводят не менее 5 раз. Исходный раствор диоксида серы свежеприготовленный.

8.1.1.2. Приготовление рабочего градуировочного раствора концентрацией 5,0 мкг/$см^3$.

Раствор готовят разбавлением исходного градуировочного раствора. Для этого отбирают рассчитанное по формуле (2) количество исходного градуировочного раствора ($у_{исх.}$). Вносят в колбу объемом 100 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой ($у_{исх.} \approx 5 см^3$).

$$y_{исх} = \frac{5x100}{X_{исх}} \qquad (2)$$

где:

5 - содержание диоксида серы в рабочем градуировочном растворе, мкг/$см^3$;

100 - объем колбы, $см^3$;

8.1.2.Приготовление поглотительного раствора

8.1.2.1.Раствор тетрахлормеркурата натрия (ТХМ).

В стакан объёмом 200 $см^3$вносят 8,66 г оксида ртути (11) - жёлтый, 4,68 г хлорида натрия и 0,066 г трилона Б. Всё это растворяют в 80,0 $см^3$ 1М раствора соляной кислоты. Раствор перемешивают стеклянной палочкой до полного растворения оксида ртути. Если осадок плохо растворяется, то добавляют по каплям концентрированную соляную кислоту. Раствор переносят в колбу объёмом 1000,0 $см^3$ и добавляют 500 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор перемешивают, закрывают пробкой и оставляют на сутки. Затем к раствору приливают 0,1 М раствор гидроксида натрия до появления бледно-жёлтой окраски, доводят объём раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Внимание!

Раствор ядовит! При помутнении – фильтруют. Раствор ТХМ должен быть прозрачным с РН 5,4-6,4. Устойчив в течении 6 месяцев.

8.1.2.2. 0,6% раствор сульфаминовой кислоты.

0,6 г сульфаминовой кислоты растворяют в колбе, объёмом 100,0 $см^3$, дистиллированной водой. Раствор устойчив 2-е суток.

8.1.2.3. Поглотительный раствор:

1 часть ТХМ, 1 часть сульфаминовой кислоты и 3 части дистиллированной воды. Раствор готовят не более чем за сутки перед применением.

Примечание.

ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ РТУТИ

В полиэтиленовый сосуд сливают отработанные растворы, содержащие соединения ртути. Для утилизации отходов в раствор добавляют 40% -ый раствор гидроксида натрия до

РН больше 9. Затем прибавляют раствор сульфида натрия и 30% перекись водорода до полного выпадения в осадок сульфида ртути (чёрного цвета).Затем после отстаивания раствор над осадком сливают, а осадок захоранивают в специально отведённых местах для токсичных отходов.

8.1.3. Приготовление фуксин-формальдегидного реактива

8.1.3.1.Исходный 0,2% раствор фуксина

0,2 г фуксина растворяют в 100,0 см^3 1 М раствора соляной кислоты.

Примечание.

ОЧИСТКА ФУКСИНА

В делительную воронку, вместимостью 1 дм^3, помещают 250 см^3 1 М раствора соляной кислоты и 250 см^3 бутилового спирта. Раствор встряхивают в течении 10-15 мин. Разделившиеся фазы сливают в две конические колбы. Верхняя фаза-раствор бутанола, насыщенного соляной кислотой. Нижняя фаза-раствор соляной кислоты, насыщенный бутанолом. Для очистки фуксина используется верхняя фаза.

100 см^3 исходного раствора фуксина переносят в делительную воронку ,объёмом 250 см^3, и добавляют 100 см^3 бутанола, насыщенного соляной кислотой, встряхивают, а затем разделяют фазы. Загрязняющие вещества переходят из фуксина в бутанол, окрашивая его в фиолетовый цвет. Эту фазу (бутанол) отбрасывают. Экстракцию повторяют несколько раз. Затем очищенный раствор фуксина фильтруют в мерную колбу, объёмом 100 см^3 и доводят объём раствора до метки 1 М соляной кислотой. Очищенный исходный раствор фуксина окрашен в красновато-жёлтый цвет. Нулевой раствор (см.п.8.2.) с использованием данного реактива при длине волны 590 нм и кювете - 10 мм не должна превышать значение оптической плотности = 0,05. Раствор устойчив.

8.1.3.2. Приготовление рабочего раствора фуксина.

80 см^3 3 М раствора фосфорной кислоты вливают в колбу, объёмом 100 см^3, прибавляют 8 см^3 исходного раствора фуксина и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор устойчив 6 месяцев.

8.1.3.3.Приготовление 2% раствора формальдегида.

К 17 см^3 дистиллированной воды прибавляют 1 см^3 40% раствора формальдегида.

Фуксин-формальдегидный реактив готовят перед анализом. Смешивают 10 частей рабочего раствора фуксина и 1часть 2% раствора формальдегида.

8.1.4. Соляная кислота 1 М раствор

82,4 см^3 концентрированной соляной кислоты разбавляют до 1000,0 см^3 дистиллированной водой.

8.1.5. Соляная кислота 0,1 М раствор

10,0 см^3 1 М раствора соляной кислоты вливают в колбу объёмом 100,0 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

8.1.6. 0,1 М раствор гидроксида натрия
готовят из фиксанала.

8.1.7. 3 М раствор ортофосфорной кислоты
готовят разведением 173,0 $см^3$ концентрированной кислоты в колбе, объёмом 1000,0 $см^3$, и доведением до метки дистиллированной водой.

8.1.8 Иод, 0,01 Н раствор
готовят разбавлением в 10 раз 0,1 Н раствора йода, который готовится из стандарт-титра.

8.1.9. Крахмал растворимый, 0,2% раствор
0,2 г крахмала растворяют в 100 $см^3$ холодной воды и нагревают, не доводя до кипения.

8.1.10. Тиосульфат натрия, 0,01 Н раствор
готовят разбавлением в 10 раз 0,1 Н раствора тиосульфата натрия, который готовится из стандарт-титра.

8.1.11. 2 М раствор уксусной кислоты
114,8 $см^3$ ледяной уксусной кислоты растворяют в дистиллированной воде в колбе объёмом 1000,0 $см^3$.

8.1.12. 40% раствор гидроксида натрия
40 г гидроксида натрия растворяют в 50 $см^3$ дистиллированной воды и доводят общий объём раствора до 100,0 $см^3$.

8.2. Построение градуировочной характеристики (ГХ)

8.2.1 Градуировочная характеристика выражает зависимость оптической плотности от массы диоксида серы в 4,0 $см^3$ раствора. Для построения ГХ используют 5 градуировочных растворов (согласно таб.1), каждый градуировочный раствор приготавливают и анализируют 5 раз.

Таблица1

N раствора	1	2	3	4	5
Объём рабочего град.р-ра,$см^3$	0,20	0,40	0,80	1,20	2,00
Масса диоксида серы в 4,0 $см^3$р-ра,мкг	1,00	2,00	4,00	6,00	10,00

В каждую пробирку до общего объёма 4,0 $см^3$ доливают поглотительный раствор. Одновременно готовят нулевые растворы (не менее 2-х), не содержащих определяемое вещество. Затем в каждую пробирку добавляют 1,0 $см^3$ фуксин-формальдегидного реактива и через 15 минут замеряют оптическую плотность при длине волны 590 нм и кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Время от приливания реактива до замера оптической плотности должно быть для каждой пробы 15 мин.

8.2.2 Результаты измерений оптической плотности каждого из градуировочных растворов признают приемлемыми при выполнении условия:

$$(D_{i\,max} - D_{i\,min}) / D_{i\,ср.} * 100 \leq K_{раз}, \qquad (3)$$

где

$D_{i\,max}$, $D_{i\,min}$, $D_{i\,ср}$ –максимальное, минимальное и среднее значения оптической плотности i-го градуировочного раствора; единица оптической плотности (далее – е.о.п.);

$K_{раз}$, - норматив (допускаемый размах результатов, отнесённый к среднему арифметическому), соответствующий вероятности 0,95, %

$K_{раз}$, = 20 % для i=1;2; $K_{раз}$, = 15 % для i =3;4;5.

8.2.3 Градуировочную характеристику выражают линейным уравнением вида:

$$D = a + bm, \qquad (4)$$

где

D – оптическая плотность раствора, е.о.п.;

m– масса диоксида серы в 4см^3 i-го градуировочного раствора, мкг;

a и b – коэффициенты градуировочной характеристики.

8.2.4 Коэффициенты градуировочной характеристики "a" и "b" находят по методу наименьших квадратов по формулам:

$$a = \frac{\Sigma[m_i^2]\cdot\Sigma[D_{i\,ср.}] - \Sigma[m_i]\cdot\Sigma[m_i\cdot D_{i\,ср.}]}{n\cdot\Sigma[m_i^2] - [\Sigma m_i]^2} \qquad (5)$$

$$b = \frac{n\cdot\Sigma[m_i\cdot D_{i\,ср.}] - \Sigma[m_i]\cdot\Sigma[D_{i\,ср.}]}{n\cdot\Sigma[m_i^2] - [\Sigma m_i]^2} \qquad (6),$$

где

$D_{iср.}$-среднее значение оптических плотностей i-го градуировочного раствора (среднее арифметическое 5-ти определений.) относительно нулевой пробы, единица оптической плотности;

n- количество градуировочных растворов;

m_i- масса диоксида серы в 4см^3 i-го градуировочного раствора, мкг.

8.2.5 Градуировочную характеристику признают приемлемой при выполнении условия:

$$| D_{i\,ср} - D_{рас} | / D_{рас} * 100 \leq K_{гр.} \qquad (7)$$

где

$D_{рас}$ – оптическая плотность i-го градуировочного раствора (е.о.п.), вычисленная по формуле (2) для соответствующего значения m_i;

$K_{гр}$ – норматив (допускаемое расхождение результатов измерений), соответствующий вероятности 0,95;

$K_{гр.}$ = 11 % для i=1;2; $K_{гр.}$ = 7 % для i =3;4;5.

8.3. Отбор проб

На прямолинейном участке газохода делают 2 взаимно перпендикулярных отверстия диаметром 2 см (рис 3), приваривают штуцеры длиной 3-5 см. Стеклянные пробоотборные трубки (рис. 1) вставляют в отверстие штуцера. Для устранения попадания пыли в поглотительные растворы в стеклянную пробоотборную трубку вставляется фильтр из стекловолокна. К концу пробоотборной трубки при помощи небольшого (≅ 5 см) резинового шланга присоединены 2 последовательно соединённых поглотительных

прибора, заполненных 4 $см^3$ поглотительного раствора каждый. С другой стороны поглотители присоединены к аспиратору. Аспирируют газо-воздушную смесь с оптимальной скоростью 1 $дм^3$/мин в течении 20 минут. Одновременно проводят отбор 2-х параллельных газовых проб. Срок хранения раствора после отбора сутки в холодильнике. Без холодильника растворы анализируют в тот же день.

8.4. Выполнение измерений

Так как единичная газовая проба отбиралась при помощи 2-х последовательно соединённых поглотительных приборов, то обработка раствора в лаборатории проходит в следующей последовательности:
- содержимое поглотительных приборов (4_1 и 4_2, рис.2) переливают в пробирки (первая, вторая). Если предполагаемое содержание диоксида серы не укладывается (больше) в градуировочный график, то аликвоту можно взять от 0,5 $см^3$ до 4,0 $см^3$ и развести поглотительным раствором в колбах объёмом 25, 100, 250, 500, 1000 $см^3$, а оттуда взять на анализ 4,0 $см^3$ раствора (таб.2). Данные в таблице приведены для 20-ти минутного отбора.

Диапазон массовых конц. SO_2, $мг/м^3$	Диапазон массы SO_2 в 4 $см^3$ р-ра, мкг	Аликвота для разбавления, $см^3$	Объём колбы для разбавл., $см^3$	Аликвота для анализа, $см^3$	Кратность, разбавления, k
0,05-0,5	1-10	4,0	--	4	1
0,5-5,0	10-100	0,5	5	4	10
5,0-12,5	100-250	1,0	25	4	25
12,5-50,0	250-1000	1,0	100	4	100
50,0-125,0	1000-2500	1,0	250	4	250
125,0-250,0	2500-5000	1,0	500	4	500
250.0-500.0	5000-10000	0,5	500	4	1000
500,0-1000,0	10000-20000	0,5	1000	4	2000

Одновременно готовятся нулевые растворы, не содержащие определяемого вещества (не менее 2-х). Во все пробирки с пробами вносят 1 $см^3$ фуксин-формальдегидного реактива. Через 15 минут замеряют оптическую плотность при длине волны 590 нм и кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Время от приливания реактива до замера оптической плотности (15мин.) должно быть для каждого раствора одно и тоже.

9.Обработка результатов измерения

9.1. Вычисление массы диоксида серы (m, мкг) в пробе

$$m_{1,2} = (D - a) * K / b \qquad (8),$$

где

D - оптическая плотность раствора относительно нулевой пробы, е.о.п.;
"a" и "b"- коэффициенты, найденные по формулам (3, 4) при построении градуировочной характеристики;
K – коэффициент, учитывающий разбавление пробы,

$$K = U_p / U_a \qquad (9),$$

где
U_p- объём раствора после разбавления, $см^3$;
U_a -объём аликвоты раствора, взятый для разбавления, $см^3$.

9.2. Вычисление V-объёма отобранной газовоздушной смеси ($дм^3$) и приведение к нормальным условиям (0^0С,101,3кПа),

$$V = T *\cdot W \quad (10)$$

$$V_0 = V *\cdot 273 * P / 101,3 * (273+t_p) \quad (11),$$

где
T- время пропускания газа через ротаметр, мин.;
W - расход газа, $дм^3$/мин.;
P - атмосферное давление при отборе проб, кПа;
t_p - температура газовоздушной смеси перед ротаметром, ^{0}С.
V_0 - объём отобранной газовоздушной смеси, приведённый к нормальным условиям, $дм^3$

9.3. Вычисление массовой концентрации диоксида серы в газовоздушной пробе (С, $мг/м^3$).

$$C = m/ V_0 \quad (12)$$

9.4 За результат массовой концентрации диоксида серы в газовоздушной пробе принимается среднее арифметическое 2-х определений

$$C = (C_1 + C_2)/2 \quad (13),$$

где
C_1 и C_2 - результаты определения массовой концентрации диоксида серы в параллельных пробах, $мг/м^3$.
Результат определения признают приемлемым при выполнении условия:

$$(C_{max} - C_{min}) / C_{ср}*100 \leq R \quad (14),$$

где
C_{max} ,C_{min} – максимальное и минимальное значение результатов параллельных определений, $мг/м^3$,
$C_{ср}$ – среднее арифметическое значение массовой концентрации в параллельных определениях, $мг/м^3$.
R– норматив (степень близости результатов параллельных проб друг к другу), соответствующий вероятности 0,95, %
R= 30 %

10. Контроль точности результатов измерения

10.1. Периодический контроль стабильности градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводится не реже 1 раза в квартал, а также при смене реактивов. Контроль проводится по контрольным растворам. Контрольные растворы готовят согласно таб.1., каждый раствор приготавливают и анализируют 2 раза. Полученные для i – го контрольного раствора два значения оптической плотности признают приемлемым при выполнении условия (1) при нормативе $К_{раз}$, равном 20 % для i=1;2 и $К_{раз}$ = 15% для i=3;4;5.

Среднее арифметическое значение используют для вычисления массы аммиака по формуле (6). Результат контроля признаётся удовлетворительным при выполнении условия:

$$|m_k - m_i| / m_i * 100 \leq K_{ст} \qquad (15)$$

где

m_i-масса диоксида серы в 4,0 см^3 i-го контрольного раствора (согласно таб.1), мкг;

$m_к$ - масса диоксида серы в 4,0 см^3 контрольного раствора, найденная по методике и рассчитанная по формуле (8), мкг. Значение m_k вычисляется как среднее арифметическое 2-х определений, расхождение между которыми не должно превышать 20 % и 15%.

$К_{ст.}$- норматив контроля (допускаемое отклонение результата измерений массы диоксида серы в 4,0 см^3 контрольного раствора от значения массы, приписанному этому раствору) при вероятности 0,95, %

$К_{ст.}$= 15 % при $m_i \leq 3{,}0$мкг, $К_{ст.}$= 8% при $m_i > 3{,}0$мкг.

Примечание:

Если в лаборатории анализ проводится эпизодически, то рекомендуется проводить данный контроль перед каждой серией проб. В этом случае контроль проводят по одной концентрации, значение которой приближается к ожидаемому.

10.2. Контроль погрешности результатов измерения

Осуществляется на этапе освоения методики, а также по требованию контролирующих организаций. Контроль осуществляется путём анализа модельной смеси диоксида серы с воздухом, приготовленной на термодиффузионном генераторе, укомплектованном источником микропотока диоксида серы.

При больших концентрациях можно использовать поверочные газовые смеси

При контроле проводят отбор и анализ 2-х параллельных проб. Результаты контроля считаются положительными при выполнении условия:

$$|C_k - C_{ср}| / C_к * 100 \leq K_{погр} \qquad (16)$$

где

$C_к$ – массовая концентрация диоксида серы в контрольной газовой смеси, мг/м^3.

$C_{ср.}$ – среднее значение массовой концентрации диоксида серы для 2-х параллельных определений, мг/м^3.

$К_{погр}$ - норматив контроля, соответствующий вероятности 0,95, %

$К_{погр}$ = 22 % (в диапазоне от 0,05-5 мг/м^3).

$К_{погр}$ = 16 % (в диапазоне от 5-1000 мг/м^3.)

Примечание: контроль по п.10.2 осуществляется при наличии данного оборудования в лаборатории или у контролирующих организаций.

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения округляется до 2-х значащих цифр и записывается в виде

(С± 0,25 С),мг/м^3 (в диапазоне от 0,05-5,0 мг/м^3);

(С± 0,18 С),мг/м^3 (в диапазоне от 5-1000,0 мг/м^3);

Разработчик:

гл. специалист
ООО "НППФ "Экосистема"
Н.А. Анисёнкова

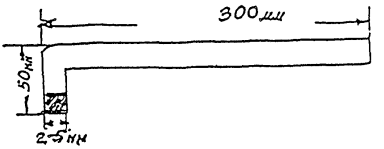


Рис. 1
Пробоотборная трубка

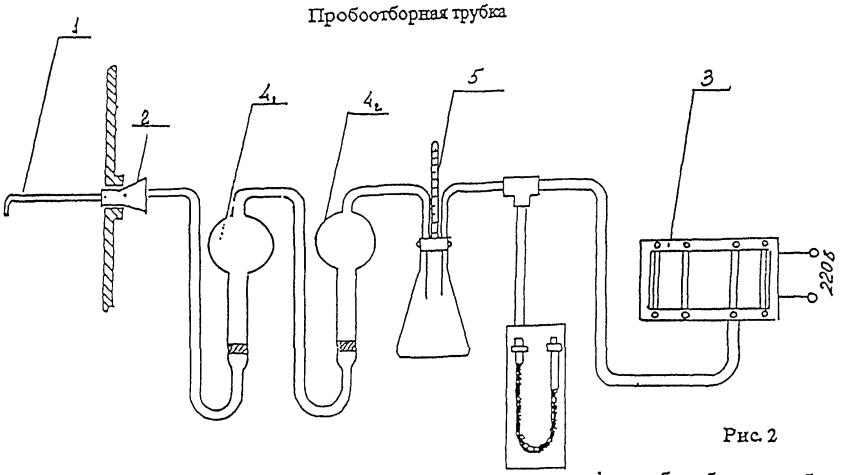
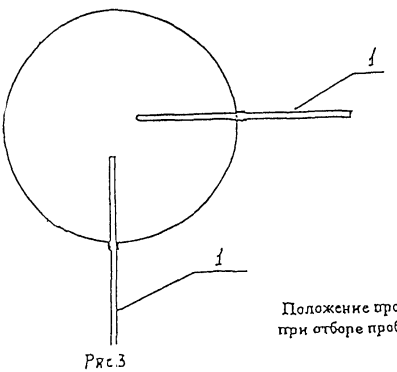


Рис. 2

1.- пробоотборная трубка
2. - пробка
3. - аспиратор
$4_{1,2}$ - поглотительные приборы
5. - термометр



Положение пробоотборных трубок в газоходе при отборе проб.

Рис.3

КОМИТЕТ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ

D.I.MENDELEYEV INSTITUTE FOR METROLOGY (VNIIM)

State Centre for Measuring Instrument Testing and Certification

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

Государственный сертификационный испытательный центр средств измерений

19 Moskovsky pr.
St.Petersburg
198005, Russia

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

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

№ 2420/03-2001

Методика выполнения измерений массовой концентрации диоксида серы в промышленных выбросах в атмосферу фотоколориметрическим методом, разработанная ООО "Научно-производственная и проектная фирма "ЭКОСИСТЕМА" (199155, Санкт-Петербург, ул. Уральская, 17) и регламентированная в документе М-15 (СПб,2001), аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке 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 15 января 2001 г.

КОПИЯ ВЕРНА

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

тел. (812)-315-11-45

Научно-производственная и проектная фирма «ЭКОСИСТЕМА»

Метрологические характеристики МВИ:

Диапазон измерений массовой концентрации диоксида серы: от 0,05 до 1000 мг/м^3

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

± 25 % в диапазоне от 0,05 до 5 мг/м^3;

± 18 % в диапазоне св. 5 до 1000 мг/м^3;

Нормативы контроля точности результатов измерений:

Наименование операции	№ пункта в документе на МВИ	Контролируемая характеристика	Норматив контроля
Контроль сходимости результатов измерений оптической плотности градуировочного раствора	10.1.	Размах результатов двух измерений оптической плотности i-го градуировочного раствора, отнесённый к среднему арифметическому (для P = 0,95)	$K_{раз}$= 20 % для i=1;2; $K_{раз}$= 15 % для i=3,4,5
Контроль погрешности построения градуировочной характеристики	10.2.	Модуль относительного отклонения среднего значения оптической плотности i-го градуировочного растворе от соответствующего данному раствору значения оптической плотности по градуировочной характеристике	$K_{гр}$= 11 % для i=1;2; $K_{гр}$= 7 % для i=3;4;5
Периодический контроль стабильности градуировочной характеристики	10.3.	Модуль относительного отклонения результата измерений массы диоксида серы в 4 см^3 контрольного раствора от расчётного значения (m_i)	$K_{ст}$= 15 % при $m_i \leq 3,0$ мкг; $K_{ст}$= 8> % при $m_i > 3,0$ мкг
Контроль сходимости результатов определений массовой концентрации диоксида серы в параллельных пробах	10.4	Размах двух результатов определений, отнесённый к среднему арифметическому – Сср (для P=0,95)	R=30 % при $C_{ср}$ от 0,05 до 5 мг/м^3; R=20 % при $C_{ср}$ св.5 до 1000 мг/м^3
Контроль погрешности измерений массовой концентрации диоксида серы	10.5	Модуль относительного отклонения результата измерений массовой концентрации диоксида серы в контрольной газовой смеси от заданного значения (для P = 0,90)	22 % при $C_{ср}$ от 0,05 до 5 мг/м^3; R=16 % при $C_{ср}$ св.5 до 1000 мг/м^3

Руководитель сектора Г.Р.Нежиховский

Методика прошла с положительным результатом экспертизу во ВНИИ "Атмосфера" Минприроды РФ (Экспертное заключение № 137 от 28.12.2000 г.)

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ
РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Научно-исследовательский институт
охраны атмосферного воздуха
НИИ Атмосфера

RUSSIAN FEDERATION
MINISTRY OF NATURAL RESOURCES

Scientific Research Institute
of Atmospheric Air Protection
SRI Atmosphere

194021, С.-Петербург,
ул. Карбышева, д.7
Тел.: (812) 2478662
Факс: (812) 2478662.
Электронная почта: gost.e-ecolog.ru

194021, St.Petersburg, Russia
Karbyshev str, 7.
Tel.: (812) 2478662
Fax: (812) 2478662.
E-mail: gost.e-ecolog.ru

ЭКСПЕРТНОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

№ 137 /33-09
от 28.12.2000 г.

В НИИ Атмосфера рассмотрена "Методика выполнения измерений массовой концентрации диоксида серы в промышленных выбросах в атмосферу фотоколориметрическим методом М - 15" представленная ООО НПФ "ЭКОСИСТЕМА".

По результатам экспертизы методика соответствует требованиям действующих ГОСТов и других нормативных документов и может быть использована для выполнения измерений массовой концентрации диоксида серы в промышленных выбросах в диапазоне массовых концентраций: от 0.05 до 1000 мг/м^3;

Срок действия методики 5 лет.

/Директор В.Б.Миляев

КОПИЯ ВЕРНА

Звягина Н.Н. 247-34-24

Общество с ограниченной ответственностью
Научно-производственная и проектная фирма
«ЭКОСИСТЕМА»
САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

НИИ АТМОСФЕРА

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

194021, г.Санкт-Петербург, ул.Карбышева, 7, тел./факс: (812) 297-8662
E-mail: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
ОКПО: 23126426, ОГРН: 1097847184555, ИНН/КПП: 7802474128 / 780201001

Исх. № 1-1216 /10-0-2 от 27.05.2010 г.

На №146 от 18.05.2010 г.

О сроках действия

Директору
ООО «НППФ «Экосистема».
П.А. Богоявленскому

197342, г. Санкт-Петербург,
наб. Черная речка, д. 41

Настоящим письмом срок действия экспертного заключения НИИ Атмосфера № 137/33-09 от 28.12.2000 г. на «Методику выполнения измерений массовой концентрации **диоксида серы** в промышленных выбросах в атмосферу фотоколориметрическим методом (М–15)» продлен до **28.12.2015** года.

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

Генеральный директор **А.Ю. Недре**

КОПИЯ ВЕРНА

Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственная и проектная фирма «ЭКОСИСТЕМА» Санкт-Петербург

Исп. В.В.Цибульский
Тел/факс: (812) 380-92-41

НИИ АТМОСФЕРА

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

194021, г.Санкт-Петербург, ул.Карбышева, 7, тел./факс: (812) 297-8662
E-mail: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
ОКПО: 23126426, ОГРН: 1097847184555, ИНН/КПП: 7802474128 / 780201001

Исх. № 09-2-272/15-0 от 28.04.2015 г.

На №59а от 03.03.2015 г.

Директору
ООО НППФ "Экосистема"
А.Н. Лавриненко

197046, г. Санкт-Петербург,
Петровская набережная, 4, а/я 513

О продлении срока действия экспертного заключения на МВИ

Настоящим письмом срок действия экспертного заключения НИИ Атмосфера № 137/33-09 от 28.12.2000 г. на «Методику выполнения измерений массовой концентрации **диоксида серы** в промышленных выбросах в атмосферу фотоколориметрическим методом (М–15). ФР.1.31.2011.11279» продлен до **28.12.2020** года.

Генеральный директор **С.Э.Левен**

Исп. В.В. Цибульский
Тел/факс: (812) 372-57-82

КОПИЯ ВЕРНА

Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственная и проектная фирма «ЭКОСИСТЕМА» * САНКТ-ПЕТЕРБУРГ *

gost.e-ecolog.ru