МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ОХРАНЫ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА
(НИИ АТМОСФЕРА)



УТВЕРЖДАЮ
Директор НИИ Атмосфера
_____ В. Б. Миляев
«____» _____2001 г.
Методика действительна только с оригинальной печатью института

# МЕТОДИКА

## выполнения измерений массовой концентрации хлора в источниках загрязнения атмосферы титриметрическим методом.

## М-03-01

(ПНД Ф 13.1.58-07)

Санкт-Петербург
2001 г.

gost.e-ecolog.ru

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовых концентраций хлора в промышленных выбросах в атмосферу. Диапазон определяемых концентраций от 0,1 до 100 мг/м$^3$. Мешают определению: диоксид хлора, бром. Диоксид азота, так же мешающий определению в промышленных выбросах совместно с хлором обычно не присутствует.

1. Характеристики погрешности измерений.

Границы относительной погрешности определения массовой концентрации хлора в промышленных выбросах во всем диапазоне измеряемых концентраций ± 25 % при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений.

Метод основан на обесцвечивании раствора метилового оранжевого (МО) хлором с образованием бесцветного соединения и последующим титриметрическом определении непрореагировавшего реактива броматометрическим титрованием в сернокислой среде.

3. Средства измерения, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

| | |
|---|---|
| Весы лабораторные 2-го класса точности ВЛР-200 | ГОСТ 24104-88; |
| Меры массы | ГОСТ 7328-82; |
| Вакуумметр | ГОСТ 2405-80; |
| Термометр ртутный, лабораторный тип ТЛ-2 0-100$^0$С, цена деления - 0,5$^0$С | ГОСТ 215-73; |
| Барометр-анероид М67. | ТУ 2504-1797-75 цена деления 1 мм рт.ст |
| счетчик газа бытовой Галлус - 2000 (ШЛЮМБЕРЖЕ ИНДАСТРИЗ) | Государственный реестр - №13750-96 |
| Секундомер, цена деления секундной шкалы 0,2 с | ГОСТ 5072-91; |
| Колбы конические | ГОСТ 25336-82 |

| | |
|---|---|
| Колбы мерные 2-1000-2 | ГОСТ 1770-74 |
| Микробюретки 2-3-2. или 2-3-5 | ГОСТ 29251-91 |
| Пипетки 1-2-1; 1-2-2; 2-2-5; 2-2-10 | ГОСТ 29169-91 |
| Цилиндр, объемом 200 $см^3$ | ГОСТ 1770-74 |
| Цилиндр, объемом 1000 $см^3$ | ГОСТ 1770-74 |
| Водяная баня | ТУ 46-22-606-75 |
| Вода дистиллированная | ГОСТ 6709-72 |
| Серная кислота, х.ч. | ГОСТ 4204-77 |
| Метиловый оранжевый, индикатор | ГОСТ 10816-64 |
| Калий бромистый, ч.д.а. | ГОСТ 4160-65 |
| Калий бромноватокислый, х.ч. | ГОСТ-4457-65 |
| Магнитная мешалка с нагревом ММ 3М или аналогичная | ТУ 25-11-834-73 |
| Электроаспиратор любого типа, с расходом от 0.5 до 5 $дм^3$/мин например М-822 | ГОСТ 13478-75 |
| Шланги силиконовые диаметром вн. 6 мм; | ГОСТ 54962-76 |
| Поглотители Рыхтера | ТУ 25.11.1136-75 |
| Зонд пробоотборный | рис. 1 |

Примечание: все перечисленные средства измерений могут быть заменены аналогичными, с метрологическими характеристиками не уступающими вышеуказанным.

4. Требования безопасности.

Оператор должен пройти инструктаж по технике безопасности, соблюдать все меры предосторожности при работе в химических лабораториях с токсичными веществами. Оператор должен соблюдать правила техники безопасности при работе с электрическими установками на 220 в. При работе на предприятии оператор должен пройти инструктаж по ТБ и соблюдать правила ТБ, принятые на предприятии.

5. Требования к квалификации оператора.

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

6. Условия выполнения измерений.

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

| | |
|---|---|
| атмосферное давление | 85 - 107 кПа; |
| температура окружающего воздуха | 20 ±5 $^0$C; |
| влажность окружающего воздуха | не более 80% при температуре 25 $^0$C; |

При отборе из газохода проб, газовый поток в газоходе должен находится при следующих условиях:

| | |
|---|---|
| статическое давление | 85 – 120 кПа; |
| температура | 0 - 300 $^0$C; |

7. Подготовка к выполнению измерений.

7.1. Подготовка к проведению анализа.

7.1.1. Раствор серной кислоты:

В колбу с 300-400 см$^3$ дистиллированной воды вводят 150 см$^3$ концентрированной серной кислоты, охлаждают, переносят в мерную колбу на 1000 см$^3$ и доводят водой до метки, охлаждают и снова доводят до метки. Срок хранения раствора не менее 1 года.

7.1.2. 10% раствор KBr:

100 г KBr растворяют в 900 см$^3$ дистиллированной воды. Срок хранения раствора не менее трех месяцев.

7.1.3. Исходный раствор $KBrO_3$ 0.01 моль/дм$^3$.

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, заполненную приблизительно на половину дистиллированной водой вносят 1.6701 высушенного при температуре 150-170 $^0C$ до постоянного веса реактива растворяют, доводят водой до метки и перемешивают. Срок хранения раствора одна неделя.

7.1.4. Рабочий раствор $KBrO_3$ 0.001 г-моль/$дм^3$

100 $см^3$ исходного раствора переносят пипеткой в мерную колбу объемом 1000 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор готовится в день анализа.

7.1.5. Метилоранж, 0,08% водный раствор.

Навеску 0,08 г метилоранжа помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения раствора - один месяц.

7.1.6. Поглотительный раствор. В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ переносят 100 $см^3$ раствора KBr приготовленного по п. 7.1.2., 100 $см^3$ раствора метилоранжа приготовленного по п.7.1.5. и доводят до метки раствором серной кислоты приготовленным по п.7.1.1. Срок хранения раствора одна неделя.

8. Отбор проб.

8.1. Подготовка к отбору проб.

В четыре поглотителя (два для отбора проб и два для холостой пробы) заливают по 10 $см^3$ поглотительного раствора, приготовленного по п.7.1.6.

Выбирают прямолинейный участок газохода, удаленный от мест возмущения газового потока на расстоянии не менее 6 диаметров после препятствия и не менее 3 диаметров до препятствия. На выбранном месте приваривают штуцера. На расстоянии 30 - 70 мм выше штуцера приваривают пруток диаметром 6 - 10 мм и длиной около 1 м для крепления оборудования. К месту отбора должен быть подведен источник электропитания.

Собирают систему пробоотбора (рис.2). Проверяют герметичность собранной схемы, для чего до ввода пробоотборного зонда в газоход устанавливают расход газа 0,5-1 $дм^3$/мин и закрывают вход зонда, если через некоторое время (1-2 мин) расход снизится до нуля - система считается герметичной.

После сборки системы пробоотбора и проверки ее на герметичность пробоотборный зонд помещают в газоход. Включают электроаспиратор и выполняют

отбор пробы со скоростью 0,5-2 дм$^3$/мин в течении 20 мин. В процессе отбор наблюдают за изменением окраски поглотительного раствора. В случае обесцвечивания поглотительного раствора в первом поглотителе, отбор проб прекращают.

Фиксируют и заносят в журнал объем газа по газовому счетчику, температуру газа у газового счетчика, продолжительность отбора пробы по секундомеру, давление (разрежение) у газового счетчика, атмосферное давление.

Срок хранения отобранной пробы - не менее 1 недели.

После отбора пробы и передают в лабораторию на анализ.

9. Выполнение измерений.

9.1. Подготовка пробы к анализу.

Раствор из поглотителей переносят в мерную колбу вместимостью 50 см$^3$, поглотители промывают небольшими порциями (по 3-5 см$^3$) раствора серной кислоты по п.7.1.1. и доводят этим же раствором до метки.

9.2. Выполнение анализа

На анализ в коническую колбу вместимостью 250 см$^3$ переносят аликвоту раствора равную 20 см$^3$, ставят колбу на водяную баню, нагревают до температуры 60-80 $^0$С, вынимают и титруют раствором рабочим раствором $KBrO_3$ приготовленным по п.7.1.4., из микробюретки вместимостью 2 см$^3$ до полного обесцвечивания окраски. Титрование проводят добавлением титранта по каплям при интенсивном перемешивании раствора на магнитной мешалке (рекомендуется титровать при работе мешалки с подогревом). Фиксируют объем раствора бромата калия пошедшего на титрование и записывают полученный результат. Проводят не менее двух параллельных титрований и рассчитывают среднее арифметическое из двух титрований.

Параллельно проводят титрование холостой пробы.

10. Вычисление результатов измерения.

Объем газовой пробы ($V_0$, дм$^3$) приведенной к нормальным условиям (101,3 кПа, 0 $^0$С) рассчитывают по формуле :

$$V_0 = V \cdot \frac{273\ 2 \cdot (P \pm \Delta P)}{101.3 \cdot (273.2 + t)} \qquad (1)$$

где P - атмосферное давление, кПа;
ΔP - разрежение (избыточное давление) перед газовым счетчиком, кПа;
t - температура газа перед аспиратором, $^0$C;
V – показания газового счетчика;
273.2 – температура для н.у., $^0$C
101,3 – давление для н.у., кПа

Массу хлора $\rho_{Cl_2}$, мг, в анализируемой пробе рассчитывают по формуле:

$$\rho_{Cl_2} = \frac{(V_x - V_n) \bullet C_{KBrO_3} \bullet V_\Sigma \bullet}{V_{an} \bullet V_x} \bullet m \bullet \kappa \qquad (2)$$

где: $V_x$ – объем раствора $KBrO_3$ пошедший на титрование аликвоты холостой пробы, см$^3$ ;

$V_n$ - объем раствора $KBrO_3$ пошедший на титрование аликвоты анализируемой пробы, см$^3$;

$V_{an}$ -объем аликвоты взятой для титрования, см$^3$ (20 см$^3$);

$V_\Sigma$ - общий объем пробы, см$^3$ (50 см$^3$);

$C_{KBrO_3}$ – молярная концентрация рабочего раствора $KBrO_3$ взятого для титрования, моль/дм$^3$ (0,001моль/дм$^3$);

$m$ - молярная масса хлора, г/моль; $m$ = 71

к = 3 - коэффициент пересчета.

Концентрацию хлора в отходящих газах $C_{Cl_2}$, мг/м$^3$ рассчитывают по формуле:

$$C_{Cl_2} = \frac{\rho_{Cl_2} \bullet 1000}{V_z} \qquad (3)$$

11. Контроль погрешности измерений.

11.1. Контроль сходимости результатов титрования.

Контроль осуществляют при каждом анализе отобранной пробы по величине размаха между двумя результатами параллельных титрований.

Результат контроля признаётся положительным при выполнении условия.

$$\frac{V_1' - V_1''}{V_1} \bullet 100 \le d_V \qquad (4)$$

где: $V_1'$ и $V_1''$ объем раствора титранта, пошедший на титрование аликвоты пробы, см$^3$;

$V_1$ - среднее арифметическое значение результатов титрования, см$^3$;

$d_V$ - норматив контроля сходимости результатов титрования, %, $d_V$=5 %.

11.2. Контроль погрешности результатов анализа.

Контроль осуществляется по требованию контролирующих организаций

путем отбора пробы газовой смеси с выхода термодиффузионного генератора, укомплектованного источником микропотока, изготовленного по ТУ ИБЯЛ.418319.013, исполнение А (0,5 - 15 мг/м$^3$) последующего анализа по данной МВИ. Результаты контроля считаются положительными при выполнении условия:

$$\frac{|C_k - C_i|}{C_i} \le K$$

где,

$C_к$- массовая концентрация хлора в контрольной газовой смеси, мг/м$^3$;
$C_i$- результат измерения массовой концентрации хлора, мг/м$^3$;
К - норматив контроля,%
К = 25 %.

## 12.Оформление результатов измерений.

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

$$( C \pm 0{,}25C ) \text{ мг/м}^3 \qquad (5)$$

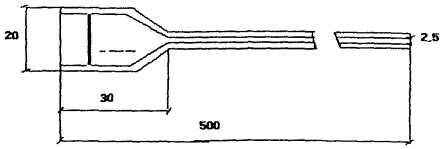


Рис.1

Зонд пробоотборный из стекла с фильтром из стеклянной пористой пластинки.
Размеры приведены ориентировочные.

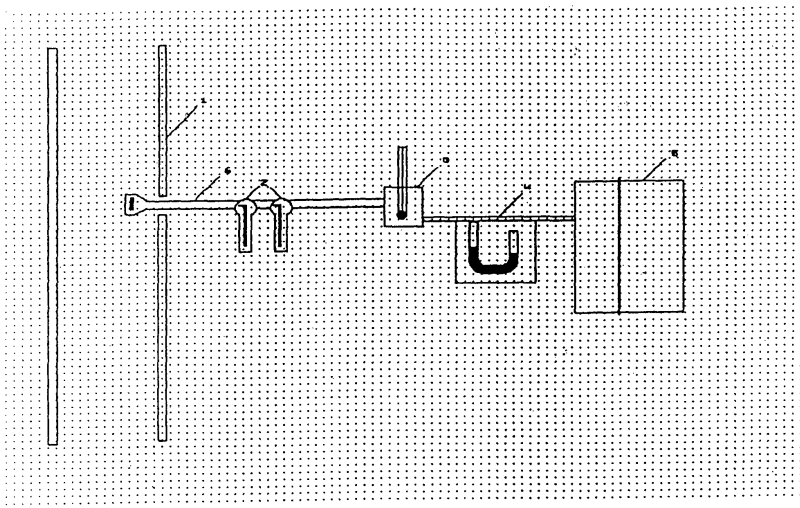

**Рис.2**
**Схема отбора проб**
**1.-Газоход, 2.-Система из двух поглотителей, 3.-Термометр,**
4.- Ваккуумметр, 5- Электроаспиратор, 6.-Пробоотборный зонд, 7.-Газовый счетчик.

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

## SERTIFICATE

## OF COMPLIANCE

об аттестации МВИ

№ _____ № 2420/127 - 2001

Методика выполнения измерений массовой концентрации хлора в источниках загрязнения атмосферы, разработанная НИИ Атмосфера (194021, г. Санкт-Петербург, ул. Карбышева, 7) и регламентированная в документе М-03-01 «Методика выполнения измерений массовой концентрации хлора в источниках загрязнений атмосферы титриметрическим методом» 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 предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на оборотной стороне свидетельства.

Дата выдачи свидетельства 5 декабря 2001 г.

Руководитель лаборатории государственных эталонов в области аналитических измерений Л. А. Конопелько

тел. (812) 315-11-45

ВНИИМ 1842

## Метрологические характеристики МВИ:

Диапазон измерений массовой концентрации хлора:

**от 0,1 до 100 мг/м$^3$**

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

**Нормативы контроля погрешности измерений**

| Наименование операции | № пункта в документе на МВИ | Контролируемая характеристика | Норматив контроля |
|---|---|---|---|
| Контроль сходимости результатов титрований | 11.1 | Разность результатов определений объема титранта при двух титрованиях, отнесенная к среднему | 5 % |
| Контроль погрешности измерений массовой концентрации хлора | 11.2 | Модуль относительного отклонения результата измерений массовой концентрации хлора в контрольной газовой смеси от заданного значения (для P=0,95) | К = 25 % |

Ведущий научный сотрудник О. А. Пинчук

gost.e-ecolog.ru