МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Федеральный научно-методический центр анализа и мониторинга окружающей среды МПР России»

_____ Ю.М. Цветков

"23" _____ 2004 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ, ПАРОВ И АЭРОЗОЛЕЙ ТРИОКСИДА СЕРЫ (В ПЕРЕСЧЕТЕ НА СЕРНУЮ КИСЛОТУ) В ПРОБАХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСОВ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 13.1.46-04

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2004 г.

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена ФГУ «Федеральный научно-методический центр анализа и мониторинга окружающей среды МПР России» (ФГУ «ФЦАМ МПР России»)

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации серной кислоты, паров и аэрозолей триоксида серы (в пересчете на серную кислоту) в пробах промышленных выбросов турбидиметрическим методом

Диапазон измеряемых концентраций от 1,0 до 300 мг/м^3

Мешающее влияние диоксида серы устраняется в процессе анализа добавлением в поглотительный раствор формалина.

Определению не мешают оксиды азота и углерода

1 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1

Таблица 1

Значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r,%	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R,%	Показатель точности (границы относительной погрешности методики при вероятности P=0,95), $\pm\delta$,%
от 1,0 до 300 вкл.	9	12	24

Значения показателя точности методики используют при

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией,

- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний,

- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории

2 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

2.1 Средства измерения

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны 480-490 нм	
Кюветы с толщиной поглощающего слоя 50 мм	
Весы лабораторные общего назначения, например ВЛР-200	ГОСТ 24104-2001
Гири	ГОСТ 7328-2001
Электроаспиратор	ТУ 25-11-1414-78
Ртутный манометр, цена деления 1 мм	ГОСТ 2405-88
Термометр лабораторный, диапазон измерений от 0-250°С	ГОСТ 13646-68
Барометр-анероид	ТУ 2504-1797-75
Секундомер, класс 3. цена деления секундной шкалы 0,2 с	
Колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100, 1000 $см^3$	ГОСТ 1770-74
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$	ГОСТ 29227-91
Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности вместимостью 15, 20 $см^3$	ГОСТ 29169-91
Микропипетки	
Цилиндры мерные	ГОСТ 1770-74
ГСО с аттестованным значением массовой концентрации сульфат-иона 1 $мг/см^3$	

2.2 Вспомогательные устройства и посуда

Кассета стеклянная с твердой насадкой из фторопластовой стружки сечением 0,1×0,1 мм	
Шланг вакуумный	
Трубки резиновые	
Колба Бунзена вместимостью 500 см^3	ГОСТ 5496-78
Колбы конические	ГОСТ 25336-82
Стаканы для взвешивания (бюксы)	ГОСТ 25336-82
Водоструйный насос	ГОСТ 25336-82
Вакуумный насос	ГОСТ 25336-82
Вакуумный кран	ГОСТ 25663-83
Колбы толстостенные вместимостью не более 2 дм^3	
Пробоотборник (рис. 1, приложение А)	

2.3 Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
Барий хлористый, х.ч.	ГОСТ 4108-72
Кислота соляная, х.ч.	ГОСТ 3118-77
Натрия гидроксид, х.ч.	ГОСТ 4328-77
Ацетон или	ГОСТ 2603-79
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ 18300-87
Фенолфталеин (индикатор)	ТУ 6-09-4530-77
Формалин (40% раствор формальдегида)	
Этиленгликоль	ГОСТ 101-75
Кислота серная стандарт-титр (0,05 моль/дм^3)	ТУ 6-09-2540-72

Примечание. Допускается использование средств измерения, оборудования и материалов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

3 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Метод основан на поглощении паров и аэрозолей триоксида серы и серной кислоты раствором гидроксида натрия, нанесенного на твердый инертный носитель, в присутствии формалина и последующем турбидиметрическом определении сульфат-иона по оптической плотности суспензии образующегося сульфата бария при λ = 480-490 нм.

4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

4.1 При выполнении измерений необходимо соблюдение требований техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

4.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

4.3 Работы на высоте следует проводить в соответствии с СНиП III - 4-80

4.4 Организация обучения работников безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

4.5 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83

При отборе проб все исполнители должны быть проинструктированы по условиям безопасной работы на предприятии.

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалиста, имеющего высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод в процессе тренировки и уложившегося в нормативы контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха (20 ± 5) °С,

атмосферное давление 97,3-104,6 кПа (730-780 мм рт.ст),

влажность воздуха не более 80 % при температуре 25°С;

частота переменного тока (50±1) Гц;

напряжение в сети (220±22) В.

7 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1 Подготовка прибора

Подготовку прибора к работе и оптимизацию условий измерения проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

7.2 Подготовка кассеты для отбора проб

Перед отбором проб необходимо подготовить кассету, которую вставляют в пробоотборник (Приложение А, рис.1).

Пробоотборник представляет собой трубку из нержавеющей стали с резьбой на обоих концах. Внутри пробоотборника помещается кассета. В конструкции пробоотборника предусмотрены две завинчивающиеся жесткие заглушки, имеющие отверстия для подачи и выхода анализируемого газа через внутреннюю часть кассеты. К концам заглушек приварены металлические трубки, с помощью которых к пробоотборнику присоединяют вакуумированную колбу (длинная трубка), и короткую трубку, на которую надевают загнутую фторопластовую трубку. На длинную металлическую трубку надевают резиновую пробку для предотвращения подсоса во время отбора пробы газа.

Заглушка пробоотборника имеет кольцевые прокладки из мягкого материала (резина и др.) для создания плотного контакта между заглушкой и кассетой пробоотборника.

Кассета изготавливается из стекла и содержит жидкий поглотитель на инертном носителе (Приложение 1, рис.2).

Изготавливают несколько резиновых прокладок (резина вакуумная) диаметром на 2-2,5 мм больше внутреннего диаметра кассеты, с отверстием в центре диаметром 3-4 мм, толщиной 4-6 мм.

В кассету вставляют подготовленную резиновую прокладку, заполняют фторопластовой стружкой сечением 0,1×0,1 мм и фиксируют второй резиновой прокладкой. Нижнюю часть подготовленной таким образом кассеты плотно вставляют в резиновую пробку колбы Бунзена, включают водоструйный насос и затем вносят в кассету пипеткой через отверстие в резиновой прокладке 0,5 см^3 поглотительного раствора (п.7.3.5). Воздух пропускают до тех пор, пока раствор в кассете поднимется на 1,5-2 см. После этого водоструйный насос выключают, кассету извлекают из колбы Бунзена и закрывают с обеих сторон резиновыми пробками. Кассета готова для отбора проб газа Заполненную кассету хранят и переносят в вертикальном положении входной частью вверх.

7.3 Приготовление растворов

7.3.1 Приготовление 10% раствора соляной кислоты

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 наливают 30-50 см^3 дистиллированной воды, добавляют 22,7 см^3 соляной кислоты (ρ=1,19) и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора 6 месяцев.

7.3.2 Приготовление раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,2 моль/дм^3

8,0 г гидроксида натрия помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, после охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор хранят в посуде из полиэтилена. Срок хранения 2 месяца.

7.3.3 Приготовление спиртового раствора фенолфталеина

1 г фенолфталеина помещают в колбу и добавляют 99 см^3 96% этилового спирта. Срок хранения 1 месяц.

7.3.4 Приготовление 20% раствора хлористого бария

Раствор готовят по ГОСТ 4517-87.

20,0 г хлористого бария помещают в коническую колбу и добавляют 80 см^3 дистиллированной воды. Через 18-20 часов раствор фильтруют через плотный обеззоленный фильтр, трижды промытый горячей водой.

Раствор хранят до внешних изменений.

7.3.5 Приготовление поглотительного раствора

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят цилиндром 50 см^3 0,2 моль/дм^3 раствора гидроксида натрия, 25 см^3 формалина, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Раствор готовят в день проведения анализа.

7.3.6 Приготовление осадительной смеси

В мерную колбу вместимостью 1 дм^3 вносят 250 см^3 этиленгликоля, 100 см^3 10% раствора соляной кислоты, 100 см^3 20% раствора хлористого бария и перемешивают, затем добавляют 375 см^3 ацетона. Раствор тщательно перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой.

Ацетон можно заменить этиловым спиртом.

Раствор хранят до внешних изменений.

7.3.7 Приготовление градуировочного раствора с концентрацией 0,1 мг/см^3 сульфат-иона

Раствор готовят из ГСО в соответствии с прилагаемой инструкцией. В 1 см^3 раствора должно содержаться 0,1 мг.

Срок хранения 1 месяц.

При отсутствии ГСО на сульфат-ион градуировочные растворы готовят из стандарт-титра серной кислоты (см. Приложение Б).

7.4 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией сульфат-ионов 0,025-0,25 мг в 50 см^3. Для этого в 6 мерных колб вместимостью 50 см^3 помещают по 0,5 см^3 поглотительного раствора и далее вносят градуировочный раствор с концентрацией 0,1 мг/см^3 в соответствии с таблицей 2. Затем вносят 40 см^3 осадительного раствора, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают в течение 1 мин.

Одновременно готовят раствор сравнения: для этого в мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 0,5 см^3 поглотительного раствора, 40 см^3 осадительного раствора и доводят до метки дистиллированной водой.

Приготовленные растворы через каждые 10 минут перемешивают

Через 40 минут измеряют оптическую плотность растворов на спектрофотометре или фотоэлектроколориметре при длине волны 480-490 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм относительно раствора сравнения.

Условия анализа, его проведение должны соответствовать п.п. 6 и 9.

Состав и количество образцов для градуировки приведены в таблице 2

Таблица 2

Состав и количество образцов для градуировки

Номер образца	Аликвотная часть рабочего градуировочного раствора сульфат-иона С=0,1 мг/см^3, см^3	Массовая концентрация сульфат-иона в градуировочных растворах, мг/50 см^3
1	0,0	0,0
2	0,25	0,025
3	0,5	0,05
4	0,7	0,07
5	1,2	0,12
6	1,5	0,15
7	2,5	0,25

Анализ градуировочных образцов проводят в порядке возрастания их концентрации. Каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

По полученным результатам строят градуировочную зависимость, откладывая на оси абсцисс оптическую плотность, а на оси ординат – соответствующее значение концентрации сульфат-ионов мг/50 см^3.

Градуировочную зависимость строят по средним значениям из 5 результатов измерений

По результатам полученных измерений может быть рассчитано уравнение линейной зависимости по методу «наименьших квадратов».

7.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Градуировочную зависимость оптической плотности растворов проверяют не реже одного раза в три месяца, а также при смене любого из реактивов или замене фотоэлектроколориметра или спектрофотометра.

Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в таблице 2).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца для градуировки следующего условия:

$$| X - C | \leq 1{,}96\sigma_{R_л},$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации сульфат-ионов в образце для градуировки;

C – аттестованное значение массовой концентрации сульфат-ионов в образце для градуировки;

$\sigma_{R_л}$ – среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

Примечание. Допустимо среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\sigma_{R_л} = 0{,}84\,\sigma_R$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения σ_R приведены в таблице 1.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

8 ОТБОР ПРОБ

Отбор проб следует проводить в соответствии с ГОСТ Р 50820-95 «Оборудование газоочистное и пылеулавливающее. Методы определения запыленности газопылевых потоков» и ПНД Ф 12.1.1-99 «Методические рекомендации по отбору проб при определении концентрации вредных веществ (газов и паров) в выбросах промышленных предприятий» при установившемся технологическом режиме работы обследуемого источника выделения загрязняющих веществ в атмосферу.

Место для отбора проб выбирают на прямолинейном участке газохода на достаточном удалении от вентиляторов, задвижек, отводов и других подобных устройств.

Для анализа необходимо отобрать от 1 до 30 дм^3 анализируемого газа, ожидаемая концентрация сульфат-иона в котором составляет от 1 до 300 мг/м^3. Рекомендуется два способа отбора проб газа: способ 1 - с помощью вакуумированных колб и способ 2 - с помощью электрического аспиратора или другого побудителя расхода газа.

Способ 1.

В качестве вакуумированной колбы следует использовать толстостенную бутыль вместимостью не более 2 дм^3. Вначале необходимо провести калибровку бутыли. Бутыль моют, заполняют дистиллированной водой до перелива и закрывают крышкой. Затем крышку снимают, переливают воду из бутыли в цилиндр, объем цилиндра –V_1, остаток воды помещают в другой цилиндр и фиксируют объем –V_2. Общий объем (V, дм^3) равен вместимости калибруемой бутыли.

$$V = V_1 + V_2$$

Измерение объема V проводят не менее 10 раз.

Рассчитывают средний результат измерений ($V_{ср}$, дм^3) по формуле:

$$V_{ср} = \sum \frac{V}{n}, \qquad (1)$$

где n – число измерений.

Пробку с вакуумным краном плотно вставляют в колбу и проверяют герметичность. Для этого подсоединяют колбу с краном к вакуумной системе и создают разряжение 85-90 кПа (640-680 мм рт.ст). Вакуумный насос выключают и следят за показаниями манометра. Если показания не меняются в течение 2-3 мин, то колба с краном герметична. Если изменяется, то необходимо протереть кран и уплотнить пробку.

Предварительно необходимо убедиться в герметичности самой системы замера вакуума. Для этого отверстие шланга, через которое проводят вакуумирование колбы, плотно закрывают стеклянной палочкой и создают в системе разряжение 85-90 кПа (640-680 мм рт.ст). Отключают вакуумный насос и следят за показаниями манометра в течение 3-5 мин. Если они не меняются, то вакуумная система герметична, если наблюдаются изменения, то необходимо уплотнить места соединения резинового шланга со стеклянными трубками и после этого снова проверить герметичность системы.

Для соединения пробоотборника и вакуумированной колбы во время отбора проб газа целесообразно применять вакуумный шланг.

При подсоединении колбы к системе замера разрежения давление в колбе увеличивается, так как подсоединяемая часть измерительной системы имеет давление, равное атмосферному. Для определения поправки ΔP проводят следующий эксперимент.

Колбу откачивают до разрежения 53,3-66,5 кПа (400-500 мм рт.ст). (P_i). Закрывают вакуумный кран колбы и отсоединяют колбу от измерительной системы. При этом давление в измерительной системе становится равным атмосферному Снова подсоединяют колбу к измерительной сис-

теме, открывают кран и измеряют разрежение P_{i+1}. Затем закрывают кран колбы, отсоединяют колбу от измерительной системы. Указанные операции повторяют до тех пор, пока разрежение в колбе не станет 2-2,5 кПа (15-20 мм рт.ст). Такую серию замеров разрежения необходимо провести 3-4 раза для каждой колбы. По полученным данным подсчитывают $\Delta P = P_i - P_{i+1}$ и строят зависимость ΔP_i от P_i, откладывая на оси ординат ΔP_i, а на оси абсцисс соответствующее значение P_i. Калибровочная зависимость линейна.

Для исключения влияния паров воды на отобранный объем пробы газа, наливают в колбу 20 $см^3$ воды, плотно закрывают ее пробкой с вакуумным краном, вакуумируют колбу до разрежения 853-960 кПа (640-700 мм рт.ст.) и проверяют ее герметичность. Для этого закрывают вакуумный кран, колбу отсоединяют от вакуумной системы, переворачивают ее вверх дном и следят за появлением пузырьков газа в жидкой фазе колбы. Если пузырьки газа отсутствуют, то колба герметична, если присутствуют, то пробку с краном необходимо уплотнить и затем замерить разрежение в колбе с последующей проверкой герметичности.

Подготавливают кассету по п.7.2. У пробоотборной точки быстро вынимают пробку из кассеты, вставляют ее в пробоотборник и плотно закрывают заглушками. Перед отбором пробы конец трубки крана вакуумированной колбы с помощью резинового вакуумного шланга соединяют с длинным концом металлической трубки заглушки пробоотборника. На короткий конец второй заглушки одевают загнутую тефлоновую трубку, помещают пробоотборник в газоход, при этом носик загнутой трубки направляют вдоль газового потока. Загнутая тефлоновая трубка предварительно плотно заполняется фторопластовой стружкой 0,1×0,1 мм на длину 5-10 см. Это необходимо для предотвращения попадания твердых частиц в поглотительную кассету. Затем открывают вакуумный кран и отбирают пробу газа в течение 2-3 мин, после чего закрывают кран, вынимают про-

боотборник из газохода, отвинчивают заглушку, извлекают кассету из пробоотборника и закрывают ее плотно с обеих сторон теми же резиновыми пробками. Кассету помещают в полиэтиленовый мешочек. Колбу выдерживают в лаборатории в течение 30 минут и замеряют разрежение ($P_{кон}$). По значению $P_{кон}$ и калибровочной зависимости находят поправку на разрежение газа в колбе ΔP.

Расчет объема пробы сухого газа при нормальных условиях (V_o, $дм^3$) производится по формуле:

$$V_o = \frac{273 * (P_{нач} - P_{кон} - \Delta P) * (V_к - 0{,}02)}{101{,}3 * (273 + t)}, \quad (2)$$

где $P_{нач}$ и $P_{кон}$ – разрежение в колбе соответственно до и после отбора пробы газа, кПа.;

$V_к$ – емкость колбы, $дм^3$;

t - температура в лаборатории, ^0C;

ΔP – поправка на разрежение в колбе при ее подключении к системе измерения, кПа;

0,02 – объем дистиллированной воды в вакуумированной колбе, $дм^3$.

Способ 2.

Подготовка к отбору проб осуществляется так же, как при способе 1. Схема отбора представлена на рис.3 в Приложение А.

Для отбора пробы газа включают аспирационное устройство. Отбор производят с расходом 0,5-2 $дм^3$/мин. После отбора пробы отключают аспирационное устройство, вынимают пробоотборник из газохода, отвинчивают заглушку и извлекают кассету из пробоотборника, закрывают ее плотно с обеих сторон теми же резиновыми пробками. При отборе пробы с помощью метода внутренней фильтрации допускается использование пробоотборника при температуре газов до 150^0C. При более высокой температуре необходимо применять метод внешней фильтрации.

Расчет отобранного объема (V_o, дм^3) пробы сухого газа при нормальных условиях производится по формуле:

$$V_o = \frac{273 * (P \pm \Delta P) * V_{проп}}{101{,}3 * (273 + t)}, \qquad (3)$$

где P – атмосферное давление, кПа.;

ΔP – избыточное давление (разрежение) перед аспиратором,; кПа;

$V_{проп}$ – объем пропущенного через кассету газа, дм^3;

t – температура газа, поступающего в аспирационное устройство, ^{0}С.

Объем пропущенного через кассету газа определяется по формуле:

$$V_{проп} = \omega * T,$$

где ω – расход газа, дм^3/мин;

T – время отбора, с.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

В лаборатории кассету промывают (Приложении А, рис. 4). Для этого в стакан вместимостью 50 см^3 вносят пипеткой 20 см^3 дистиллированной воды. Кассету помещают в стакан. К входной части кассеты присоединяют с помощью резинового шланга стеклянную емкость. К емкости подсоединяют резиновую грушу и с ее помощью прокачивают воду через кассету пять раз. Затем кассету переворачивают и прокачивают еще пять раз. Из стакана в мерную колбу вместимостью 50 см^3 переносят 10 см^3 полученного раствора, туда же вносят 40 см^3 осадительного раствора, тщательно перемешивают в течение 1 мин. Параллельно готовят раствор сравнения и проводят все операции по подготовке раствора к фотометрированию по п. 7.4. По значению оптической плотности определяют содержание сульфат-ионов по градуировочному графику.

Для последующего отбора пробы газа кассету вставляют в колбу Бунзена, включают водоструйный насос, пропускают через кассету 250-300 см^3 дистиллированной воды. После промывания дистиллированной водой в кассету вносят 25-30 см^3 этилового спирта (при этом водоструйный насос выключен) и прокачивают воздух в течение 10-15 мин. После этого кассету готовят к работе по п. 7.2.

10 ОБРАБОТКА (ВЫЧИСЛЕНИЕ)РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Концентрацию триоксида серы в пересчете на серную кислоту и серной кислоты (суммарно) в анализируемом газе (X, мг/м^3) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{m * V * 1{,}0208 * 1000}{V_1 * V_o}, \qquad (4)$$

где m – количество сульфат-иона, найденного по градуировочному графику, мг;

V – объем анализируемого раствора, (20 см^3);

1,0208 – коэффициент пересчета сульфат-ионов на серную кислоту;

V_1 – аликвота анализируемого раствора, взятая для анализа, см^3;

V_o – объем газовой пробы, приведенной к нормальным условиям, дм^3

За результат анализа $X_{ср}$ принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений аликвоты поглотительного раствора X_1 и X_2

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \le r \cdot (X_1 + X_2)/200, \qquad (5)$$

где r - предел повторяемости, значение которого приведено в Таблице 3.

Таблица 3

Значения предела повторяемости при вероятности Р=0,95

Диапазон измерений, мг/м^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
от 1,0 до 300 вкл.	25

При невыполнении условия (5) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значение предела воспроизводимости приведено в таблице 4.

Таблица 4

Значения предела воспроизводимости при вероятности Р=0,95

Диапазон измерений, мг/м^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 1,0 до 300 вкл.	34

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат анализа $X_{ср}$ в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X_{ср} \pm \Delta$, P=0,95,

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X_{ср}$. Значение δ приведено в таблице 1.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X_{ср} \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где

$X_{ср}$ – результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа.

Примечание. При представлении результата анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

– количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата анализа;

– способ определения результата анализа (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

12. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратичекого отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | C_{ср} - C | \qquad (6)$$

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации сульфат-ионов в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (5) раздела 10;

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_л,$$

где $\pm \Delta_л$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (7)$$

При невыполнении условия (7) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (7) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению, периодичность оперативного контроля процедуры анализа, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

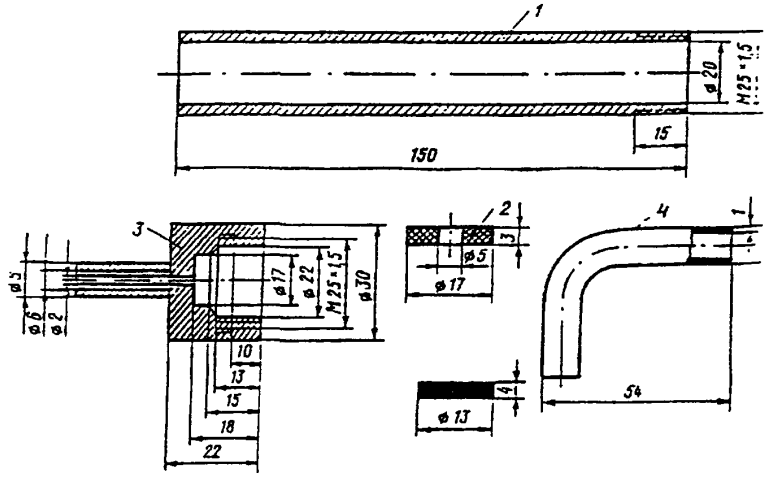

Рис. 1 Пробоотборник

1 – трубка (пробоотборник); 2 – кольцевые прокладки; 3 – заглушки; 4 – фторопластовая трубка.

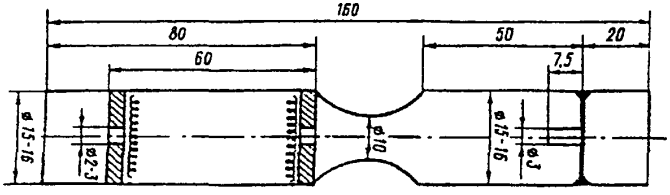

Рис. 2 Поглотительная кассета

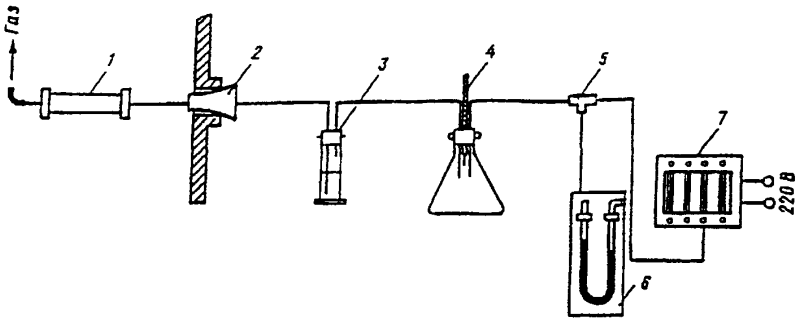

Рис 3

Схема установки для отбора проб с помощью электроаспиратора

1 – пробоотборник; 2 – пробка; 3 – склянка Дрекселя; 4 – термометр; 5 – тройник; 6 – ртутный манометр; 7 – аспиратор.

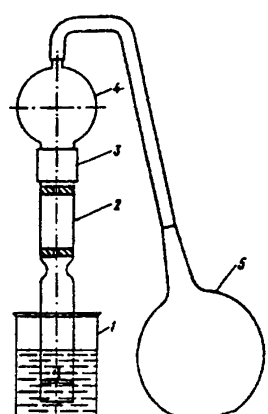

Схема установки для промывки поглотительных кассет

1 – стакан: 2 – кассета; 3 –резиновый шланг; 4 - стеклянная емкость; 5 - резиновая груша.

Приложение Б

Приготовление градуировочных растворов из стандарт-титра серной кислоты (0,05 моль/дм^3)

1 Приготовление основного градуировочного раствора серной кислоты с концентрацией 5,00 мг/см^3 из стандарт-титра (0,05 моль/дм^3)

Содержимое одной ампулы фиксанала серной кислоты растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 в небольшом количестве дистиллированной воды, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Срок хранения 6 месяцев.

2 Приготовление рабочего градуировочного раствора серной кислоты (А) с концентрацией 0,5 мг/см^3

Раствор готовят разбавлением основного градуировочного раствора в 10 раз.

Срок хранения 3 месяца.

3 Приготовление рабочего градуировочного раствора серной кислоты (Б) с концентрацией 0,25 мг/см^3

50 см^3 градуировочного раствора А пипеткой вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Доводят раствор до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Срок хранения 1 месяц.

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией серной кислоты 0,025-0,25 мг в 50 см^3.

Для этого в 6 мерных колб емкостью 50 $см^3$ помещают по 0,5 $см^3$ поглотительного раствора и далее вносят рабочий градуировочный раствор Б в соответствии с таблицей 1 данного приложения. Затем вносят 40 $см^3$ осадительного раствора, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают в течении 1 мин.

Таблица 1

Состав и количество образцов для градуировки

Номер образца	Аликвотная часть рабочего раствора серной кислоты С=0,25мг/$см^3$, $см^3$	Массовая концентрация серной кислоты в градуировочных растворах, мг/50 $см^3$
1	0,0	0,0
2	0,1	0,025
3	0,2	0,050
4	0,4	0,10
5	0,6	0,15
6	0,8	0,20
7	1,0	0,250

Далее проводят измерения по п. 7.4 методики.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY»- STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE

620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4, лаб. 224
Факс: (3432) 502-117
Телефон: (3432) 502-295
E-mail: paneva@uniim.ru

Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia
Fax: (3432) 502-117
Phone: (3432) 502-295
E-mail: paneva@uniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.02.03.046 / 2004
CERTIFICATE
об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации серной кислоты, паров и аэрозолей триоксида серы (в пересчете на серную кислоту) в пробах промышленных выбросов турбидиметрическим методом,*
разработанная *ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России (г. Москва),*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.
Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.*
В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1. Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta$, %
от 1.0 до 300 вкл.	9	12	24

2. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/м^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 1.0 до 300 вкл.	25	34

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику выполнения измерений
Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории

1. [illegible] детельства 02.02.2004 г.

Зам. директора по научной работе [illegible] Д.Е. Добровинский

gost.e-ecolog.ru