ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 15713— 2009

ВЫБРОСЫ СТАЦИОНАРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Отбор проб и определение содержания газообразных фтористых соединений

ISO 15713:2006
Stationary source emissions — Sampling and determination of gaseous fluoride content
(IDT)

Издание официальное

БЗ 10—2009/814

Москва
Стандартинформ
2010

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Автономной некоммерческой организацией «Научно-исследовательский центр контроля и диагностики технических систем» (АНО «НИЦ КД») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 457 « Качество воздуха»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 3 декабря 2009 г. № 552-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 15713:2006 «Выбросы стационарных источников. Отбор проб и определение содержания газообразных фтористых соединений» (ISO 15713:2006 «Stationary source emissions — Sampling and determination of gaseous fluoride content»).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты Российской Федерации, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2010

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 1
4 Основные положения 2
5 Реактивы 2
6 Аппаратура 2
7 Отбор проб 4
8 Методика анализа с использованием ион-селективного электрода 8
9 Представление результатов 9
10 Метрологические характеристики 11
11 Протокол испытаний 11
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации 13

Введение

В настоящем стандарте приведена методика определения содержания газообразных фтористых соединений в отходящих газах, проходящих через газоходы или трубы.

При вдыхании человеком воздуха с высоким содержанием фтористых соединений они вызывают раздражение слизистых оболочек и оказывают вредное воздействие на растительность.

В соответствии с настоящим стандартом содержание фтористых соединений определяют в пересчете на фтористый водород. По методике, приведенной в стандарте, определяют содержание фтористого водорода, но на практике оцениваемый параметр определяют по рабочей процедуре. Содержание фтористых соединений определяют по тем соединениям, которые проходят через фильтр, а затем переходят в разбавленный раствор гидроксида натрия в виде фторид-ионов, остающихся в растворе, который затем анализируют.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВЫБРОСЫ СТАЦИОНАРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Отбор проб и определение содержания газообразных фтористых соединений

Stationary source emissions.
Sampling and determination of gaseous fluoride content

Дата введения — 2010—12—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методику определения содержания газообразных фтористых соединений в газах, проходящих через трубы или газоходы. Содержание газообразных фтористых соединений выражают через массу фтористого водорода в отходящем газе.

Настоящий стандарт применяют для определения фтористых соединений во всех газах, выбрасываемых из труб, при их массовой концентрации менее 200 мг/м^3. Стандарт можно применять для определения фтористых соединений при бóльших содержаниях, но при этом должна быть проверена эффективность их поглощения в барботерах перед тем, как результаты измерений могут быть признаны действительными. Предел обнаружения метода анализа оценивается как 0,1 мг/м^3 при объеме пробы 0,1 м^3. По данной методике определяют все соединения, которые являются летучими при температуре фильтрования и образуют в воде растворимые фтористые соединения. По данной методике не определяют содержание фторированных углеводородов. Концентрацию фторид-ионов в поглотительном растворе определяют с использованием ион-селективного электрода. Полученное содержание фтористых соединений обычно принято пересчитывать на фтористый водород, хотя это может не отражать химическую природу определяемых соединений.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ИСО 9096:2003 Выбросы стационарных источников. Определение массовой концентрации твердых частиц ручным гравиметрическим методом (ISO 9096:2003, Stationary source emissions — Manual determination of mass concentration of particulate matter)

ИСО 10780:1994 Выбросы стационарных источников. Измерение скорости и объемного расхода пылегазовых потоков в газоходах (ISO 10780:1994, Stationary source emissions — Measurement of velocity and volume flowrate of gas streams in ducts)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **изокинетический отбор проб** (isokinetic sampling): Отбор проб при расходе, обеспечивающем скорость и направление пылегазового потока, поступающего на вход насадки отбора проб, такие же, как и в точках отбора проб.

[ИСО 9096]

3.2 **точка отбора проб** (sampling point): Определенное место в поперечном сечении газохода, в котором отбирается проба.

Примечание — Поперечное сечение разделяют на равные участки и точки отбора проб распределяют таким образом, чтобы они были представительными для каждого участка.

3.3 **нормальные условия** (STP): Температура 273,15 К; давление 101,325 кПа.

Издание официальное

4 Основные положения

Из-за высокой реакционной способности и растворимости фтористого водорода необходимо соблюдать особые меры предосторожности для сведения к минимуму необратимых потерь определяемых соединений и получения представительных проб. Во-первых, при неправильном выборе материалов для пробоотборного зонда, поглотительных сосудов и соединительных трубок они могут вступить в необратимую реакцию с определяемыми соединениями. Во-вторых, если в зонде, расположенном перед поглотительными сосудами, присутствуют капли сконденсированной жидкости, то определяемые соединения могут в ней раствориться и не будут учтены в результате измерения. Более того, если капли присутствуют в потоке газа, а пробу отбирают в неизокинетических условиях, то она может быть непредставительной.

Перед началом отбора проб определяют характеристики потока в выбранном сечении газохода. Если в потоке присутствуют капли жидкости, то проводят отбор проб в довольно большом количестве точек при изокинетических условиях. Проверяют на однородность пространственные распределения скорости, температуры и содержания кислорода в потоке отходящего газа. Если значения любого из этих параметров, полученные в разных точках отбора проб, сильно отличаются друг от друга, но при этом в потоке не присутствуют капли жидкости, то отбор проб проводят в нескольких точках при постоянном расходе. Если пространственное распределение параметров однородно, то отбор проб проводят в одной точке при постоянном расходе.

Для определения содержания газообразных фтористых соединений в отходящем газе представительную пробу газа известного объема прокачивают через подогреваемый пробоотборный зонд и фильтр. Любые капли жидкости, которые могут содержать растворенные газообразные фтористые соединения, испаряются в подогреваемом зонде. Фтористые соединения, связанные с твердыми частицами, которые могут присутствовать в отходящем газе в виде твердых материалов, удаляют путем отфильтровывания аэрозоля при контролируемой температуре. Газообразные фтористые соединения или, более точно, растворимые в воде фтористые соединения, проходящие через фильтр, поглощаются в системе отбора проб, включающей в себя ряд поглотительных сосудов с раствором гидроксида натрия.

Концентрацию фторид-ионов в полученных растворах определяют с использованием ион-селективного электрода.

5 Реактивы

Для проведения анализа методом, установленным настоящим стандартом, используют следующие реактивы, класс чистоты которых идентифицирован. Если при визуальном осмотре наблюдаются изменения в реактивах, то их выбраковывают.

5.1 Поглотительный раствор NaOH концентрацией 0,1 моль/л.

5.2 Осушитель отбираемого газа, крупнозернистый силикагель-индикатор.

5.3 Буферный раствор для регулирования общей ионной силы (БРОИС)[1)]

Хлорид натрия.
Тригидрат ацетата натрия.
Моногидрат тринатрий цитрата.
Кристаллическая уксусная кислота.
Деионизированная или дистиллированная вода.
Раствор NaOH концентрацией 5,0 моль/л.

5.4 Градуировочные растворы

Деионизированная или дистиллированная вода.
Фторид натрия.

6 Аппаратура

6.1 Введение

Схема системы отбора проб воздуха на содержание газообразных фтористых соединений приведена на рисунке 1. Система включает в себя пробоотборный зонд и фильтр, которые можно при необходимости подогревать, сосуды с поглотителями для улавливания газообразных фтористых соединений, термометр, манометр, насос с регулировочным впускным клапаном, газовый счетчик, средство измерений объемной скорости потока отбираемого газа (ротаметр). Для определения температуры и относительного давления отбираемого газа в систему отбора проб включают термометр и манометр. Барометром измеряют атмосферное давление во время отбора проб, чтобы отобранный объем газа можно было привести к нормальным условиям (температуре 273,15 К и давлению 101,325 кПа).

[1)] В Российской Федерации методы приготовления буферных растворов — по ГОСТ 4919.2—77, натрий лимоннокислый трехзамещенный (моногидрат тринатрий цитрата) — по ГОСТ 22280—76.

6.2 Пробоотборный зонд

Зонд представляет собой кусок жесткой трубки и должен быть изготовлен из материала, устойчивого к воздействию температуры внутри газохода. Материал зонда также должен быть устойчивым к химическому воздействию различных загрязняющих веществ, содержащихся в газоходе. В частности, во избежание потери пробы материал зонда должен быть устойчивым к воздействию фтористых соединений. Подходящими материалами зонда для отбора проб на содержание фтористых соединений являются кварц или сплавы типа Monel®[1)].

Зонд должен иметь систему обогрева, позволяющую поддерживать температуру газа на выходе из него, по крайней мере, 423 К или выше температуры точки росы на не менее (20 ± 5) К (выбирают большую из них).

Перед каждым отбором проб внутреннюю поверхность пробоотборного зонда тщательно очищают, промывая деионизированной водой. Перед отбором каждой следующей пробы в первую очередь необходимо дать зонду остыть. Промывку зонда повторяют до тех пор, пока в смывах не перестанут наблюдаться твердые частицы.

6.3 Фильтр и корпус фильтра

Фильтр используют для улавливания твердых частиц, для предотвращения растворения любых фтористых соединений в виде твердых частиц. Фильтры в газоходе можно устанавливать между насадкой и зондом только в том случае, если в потоке газа не содержатся капли жидкости, либо за пределами газохода перед первым поглотительным сосудом. Если фильтр установлен за пределами газохода, то, во избежание конденсации, его следует подогревать до температуры, по крайней мере, 423 К или до температуры выше точки росы на не менее (20 ± 5) К (выбирают большую из них). Если содержание фтористых соединений в виде твердых частиц составляет не более 10 % общего содержания фтористых соединений в пробе, то фильтр можно не устанавливать.

Фильтры и фильтродержатели должны быть изготовлены из материала, устойчивого к воздействию фтористых соединений, например, стеклообразная фритта не пропускает газообразные фтористые соединения и поэтому не может быть использована в качестве материала для фильтродержателя. Фильтродержатели должны иметь герметичное уплотнение во избежание натекания из внешней среды и утечек на фильтре.

Фильтр должен выдерживать продолжительное воздействие температуры (на 40 К выше установленной) и иметь эффективность к улавливанию частиц диаметром 0,3 мкм не менее 99,5 %.

Перед использованием и отбором каждой пробы корпус фильтра следует очищать деионизированной дистиллированной водой до тех пор, пока на его внутренней поверхности не останется твердых частиц.

6.4 Система отбора проб

Поглотительные сосуды должны быть подсоединены к пробоотборному зонду с помощью трубок из материалов, устойчивых к воздействию HF. Подходящими являются трубки из полипропилена, полиэтилена или материала Viton®[2)]. Система отбора проб состоит из четырех последовательно соединенных поглотительных сосудов, через которые проходит отбираемый газ, а фтористые соединения переходят в раствор. Поглотительные сосуды могут быть изготовлены из кварца, полипропилена или полиэтилена. Подходящими являются поглотительные сосуды вместимостью от 125 до 250 мл.

Первые два поглотительных сосуда должны содержать от 50 до 100 мл раствора NaOH концентрацией 0,1 моль/л квалификации ч. д. а.

Третий сосуд оставляют пустым для улавливания возможных выбросов поглотительного раствора.

Четвертый поглотительный сосуд используют как осушительное устройство. Материалы, из которых он изготовлен, должны быть устойчивы к воздействию HF. Его заполняют силикагелем для осушения отбираемого газа перед поступлением на вход насоса, газового счетчика и средства измерений объемной скорости потока. Перед использованием все поглотительные сосуды промывают дистиллированной или деионизированной водой и очищают с помощью ершика.

Во время отбора проб газы должны входить в первый поглотительный сосуд в его нижней части и проходить через раствор гидроксида натрия перед тем, как они попадут в нижнюю часть второго поглотительного сосуда.

[1)] Сплавы типа Monel® являются примером подходящей серийно выпускаемой продукции. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой данной продукции со стороны ИСО.

[2)] Трубки из материала Viton® являются примером подходящей серийно выпускаемой продукции. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой данной продукции со стороны ИСО.

Конструкция поглотительного сосуда и используемое количество поглотительного раствора должны быть такими, чтобы была достигнута эффективность улавливания газообразных фтористых соединений не менее 95 % при выбранной скорости потока в требуемом диапазоне значений массовой концентрации. Доказательство того, что это требование выполняется, должно быть получено, по крайней мере, в одном случае использования конкретной конструкции при максимальной скорости потока.

6.5 Насос

Насос используют для прокачивания пробы газа через систему отбора проб. Насос должен быть герметичным и обеспечивать поддержание выбранного расхода на протяжении всего отбора проб с регулятором потока для настройки расхода.

6.6 Термометр

Герметичный термометр должен быть установлен в системе отбора проб после осушительного устройства перед газовым счетчиком. Термометр должен обеспечивать измерение абсолютной температуры с относительной погрешностью не более 1 %.

6.7 Манометр для измерения дифференциального давления

Манометр для определения дифференциального давления следует использовать для измерения разницы между давлением газа на входе в газовый счетчик и атмосферным. Он должен обеспечивать измерение перепада давления с относительной погрешностью не более 1 %.

6.8 Газовый счетчик

Объем осушенного отбираемого газа измеряют с помощью отградуированного газового счетчика. Газовый счетчик должен обеспечивать измерение объема отбираемого газа с относительной погрешностью не более 2 %.

6.9 Измеритель скорости потока

Использование измерителя скорости потока обеспечивает поддержание скорости потока отбираемого газа в пределах, установленных в 6.4, а также позволяет осуществлять действия, установленные в 7.5, 7.7. и 7.8. Измеритель скорости потока должен измерять скорость потока с относительной погрешностью не более ± 10 %.

6.10 Барометр

Барометр используют для измерения атмосферного давления в месте отбора пробы в килопаскалях (кПа) с относительной погрешностью не более 1 % абсолютного давления.

6.11 Рабочая площадка

Для обеспечения безопасности в месте отбора проб должна быть предусмотрена рабочая площадка.

7 Отбор проб

7.1 Место и точки отбора проб

В месте отбора проб должен быть предусмотрен(ы) подходящий(е) порт(ы) доступа для установки пробоотборного зонда в газоходе. Порт(ы) должен быть герметично закрыт, когда его не используют. Отбор проб можно проводить при изокинетических условиях (в присутствии капель жидкости) или при неизокинетических условиях в точках в соответствии с требованиями ИСО 9096. Отбор проб в нескольких точках при постоянной скорости потока проводят в соответствии с требованиями ИСО 9096. Отбор проб обычно проводят по крайней мере на двух диаметрах газохода и в нескольких точках отбора проб на каждой линии отбора проб.

Место отбора проб должно находиться на прямом предпочтительно вертикально расположенном участке газохода, имеющем постоянную форму и площадь поперечного сечения, если нет ограничений, связанных с конструкцией газохода или мерами безопасности. По возможности оно должно быть расположено как можно ниже по потоку от любых препятствий, которые могут вызвать возмущение или изменение направления потока (например, колено, воздуходувка или заслонка).

Выбор места для отбора представительной пробы газа является важной частью процедуры отбора проб. Для получения представительной пробы газ необходимо отбирать из однородного потока газа в газоходе. Для этого сначала следует определять скорость, температуру и содержание кислорода в отходящем газе в представительных точках отбора проб в выбранном месте. Это необходимо для того, чтобы подтвердить соответствие профиля скорости требованиям ИСО 9096. Чтобы расслоение потока

газа не влияло на результат измерения массовой концентрации, температура газа и содержание в нем кислорода, измеренные в различных точках поперечного сечения газохода, не должны отличаться от средних значений более чем на 5 %. Если расслоение не обнаружено, то это представительное место выбирают для отбора проб.

7.2 Минимальные продолжительность отбора проб и объем пробы

Минимальные продолжительность отбора проб и число проб будут зависеть от характера процесса, являющегося источником выбросов. Продолжительность отбора проб должна составлять, по крайней мере, 30 мин. Если режим процесса, являющегося источником выбросов, которые следует определять, циклический, то общая продолжительность отбора проб должна охватывать, по крайней мере, один цикл технологической операции.

При определении минимальной продолжительности отбора проб также необходимо учитывать предел обнаружения используемой методики отбора и анализа проб. Если технологический процесс осуществляется при неизменных условиях, то минимальную продолжительность отбора проб и объем пробы можно вычислить перед началом отбора проб на основе ожидаемого значения массовой концентрации газообразных фтористых соединений в выбросах или, если это установлено, одной десятой значения предельно допустимой массовой концентрации в выбросах и пределов обнаружения, приведенных в 10.1. Если отбор проб проводят в нескольких точках, то минимальное время отбора проб в одной точке должно составлять не менее 3 мин.

7.3 Число и местоположение точек отбора проб

Для отбора проб выбирают подходящее представительное место. Число и местоположение точек в плоскости отбора проб должно соответствовать требованиям ИСО 9096, если это практически выполнимо.

Допускается проводить отбор проб в одной точке только в том случае, если значения скорости, температуры и содержания кислорода в отходящем газе соответствуют требованиям, установленным в 7.1.

Если необходим отбор проб в нескольких точках, то продолжительность отбора проб в каждой точке должна быть одинаковой.

7.4 Другие измерения, проводимые перед началом отбора проб

7.4.1 Объемная скорость потока газа через плоскость отбора проб в газоходе

Измерение объемной скорости потока газа, проходящего через плоскость отбора проб в газоходе, может потребоваться, если результаты измерений необходимо представить в виде массы загрязняющего вещества, выделенной за единицу времени. Измерения проводят в соответствии с ИСО 10780.

7.4.2 Содержание влаги в газе

Определение содержания влаги в газе может потребоваться, если результаты измерений содержания фтористых соединений необходимо пересчитать на влажный газ или если отбор проб должен быть проведен при изокинетических условиях.

7.4.3 Содержание кислорода в газе

Если проводят отбор проб отходящих газов мусоросжигательного завода, и результаты измерений должны быть представлены с учетом поправки на содержание кислорода, то во время отбора проб следует измерять содержание кислорода в отходящем газе.

7.5 Сборка системы отбора проб

Отбор проб проводят с помощью системы отбора проб, схема которой приведена на рисунке 1.

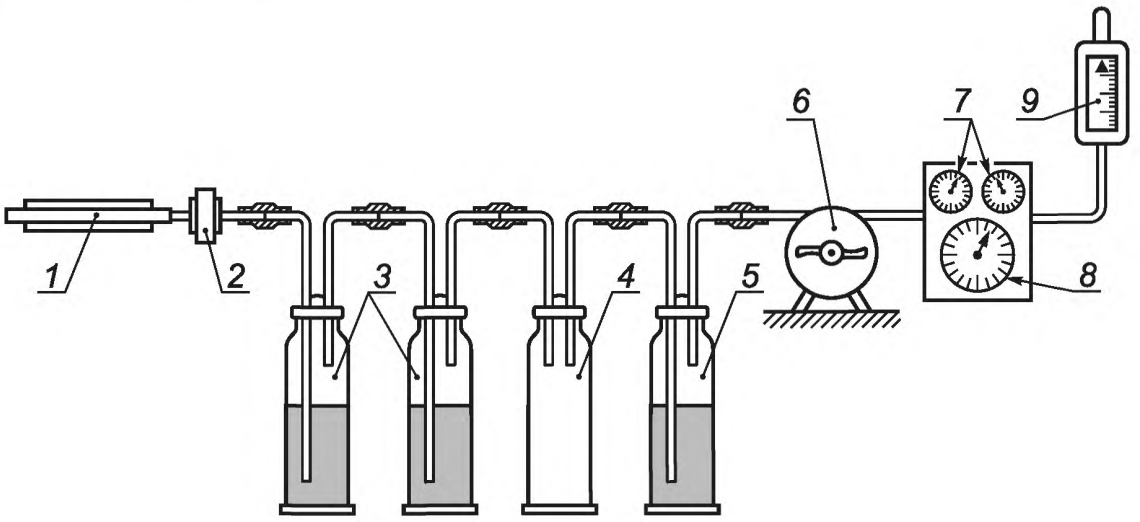
Примечание — Фильтр может быть расположен в газоходе или за его пределами перед первым поглотительным сосудом (см. 6.3).

Все соответствующие части системы отбора проб предварительно подогревают и вставляют пробоотборный зонд в газоход таким образом, чтобы насадка находилась в первой точке отбора проб. Избегают контакта зонда с любыми отложениями на стенках газохода или порта доступа. Для сведения к минимуму натекания воздуха подсоединение к порту доступа должно быть герметичным.

7.6 Отбор проб

Если отбор пробы проводят при условиях изокинетичности, то должны быть выполнены соответствующие требования ИСО 9096.

Отбор проб в нескольких точках проводят в соответствии с требованиями ИСО 9096.



1 — подогреваемый зонд; *2* — фильтр и корпус фильтра; *3* — поглотительные сосуды с раствором NaOH концентрацией 0,1 моль/л; *4* — ловушка; *5* — поглотительный сосуд с силикагелем или осушительная трубка; *6* — насос; *7* — термометр и манометр; *8* — газовый счетчик; *9* — ротаметр

Рисунок 1 — Схема системы отбора проб

В других случаях записывают время и текущее показание газового счетчика, затем включают насос. С помощью регулировочного клапана насоса и измерителя скорости потока устанавливают требуемую скорость потока для отбора проб. Скорость потока при отборе проб должна быть достаточной для того, чтобы в первых двух поглотительных сосудах системы отбора проб обеспечивалось интенсивное барботирование газа, но не настолько высокой, чтобы раствор переносился в третий пустой поглотительный сосуд. В каждой точке отбора проб необходимо поддерживать скорость потока постоянной (с предельно допустимым отклонением ± 10 % установленного значения). Периодически следует записывать результаты измерения температуры и давления. Если отбор проводят в двух и более точках, расположенных на одной линии, то по окончании отбора проб в одной точке пробоотборный зонд сразу же перемещают в другую точку, не выключая насос. Таким образом проводят отбор проб во всех точках, расположенных на одной линии. Если необходимо переместить зонд на другую линию, то по окончании отбора проб на одной линии закрывают регулировочный клапан насоса и выключают насос. Снимают показания газового счетчика и проводят отбор проб на второй линии, как описано выше.

По окончании последнего этапа отбора проб закрывают регулировочный впускной клапан насоса и выключают насос. Снимают показания газового счетчика. После этого проводят проверку аппаратуры на герметичность.

Примечание — Для обеспечения интенсивного барботирования газа может быть достаточной скорость потока от 2 до 6 л/мин.

7.7 Проверка герметичности

Необходимо проверять герметичность до и после отбора проб, а также при замене компонентов системы отбора проб. Скорость утечки не должна превышать 2 % от установленного значения скорости используемого газового потока.

7.8 Проверка герметичности во время отбора проб

Если во время отбора проб возникает необходимость заменить компонент системы отбора проб (например, фильтр или поглотительный сосуд), то проверку утечки следует провести непосредственно перед заменой. Герметичность проверяют таким же способом, как и перед отбором проб, но проверку проводят при пониженном давлении, равном или превышающем максимальное значение, зарегистрированное перед заменой. Если скорость утечки не превышает 2 % от средней скорости при отборе проб, то результаты считают пригодными. Если измеренная скорость утечки больше, то пробу отбраковывают.

7.9 Проверка герметичности после отбора проб

Проверка герметичности по окончании отбора проб является обязательной. Герметичность проверяют таким же способом, как и перед отбором проб, но проверку проводят при пониженном давлении, равном или превышающем максимальное значение, зарегистрированное при отборе проб. Если расход при утечке не превышает 2 % средней скорости при отборе проб, то результаты считают пригодными. Если измеренная скорость утечки больше, то пробу отбраковывают.

7.10 Обеспечение качества результатов измерений

Перед началом отбора проб записывают время и текущее показание газового счетчика. Во время отбора проб следует периодически записывать расход отбираемого газа, а также температуру и давление в газовом счетчике для вычисления средних значений температуры и давления в период отбора проб.

Во время отбора проб операторы должны периодически корректировать и проверять, чтобы:

- расход не отклонялся от заданного значения более чем на $\pm$ 10 %;
- силикагель не выработался. Если цвет силикагеля свидетельствует о том, что он практически выработан, то насос выключают, пробоотборный зонд извлекают из газохода для проверки системы на герметичность при установке нового поглотительного сосуда с силикагелем.

При замене любых компонентов системы отбора проб следует проводить проверку на герметичность.

Измеренная скорость утечки, полученная при проверке герметичности, не должна быть более 4 % установленной скорости потока. Если скорость утечки превышает установленное значение, то результат измерения массовой концентрации будет заниженным по сравнению с истинным значением. Если результаты измерений массовой концентрации выше соответствующего предельно допустимого значения, то они могут быть использованы как заниженные оценки истинного значения массовой концентрации газообразных фтористых соединений в отходящем газе. Однако в других случаях результат считают недействительным.

7.11 Извлечение аналита из пробы

Настоящий стандарт не распространяется на определение фтористых соединений, связанных с твердыми частицами, осевшими на фильтре, поэтому его можно не проводить.

Фтористые соединения, находящиеся в растворах в поглотительных сосудах, должны быть извлечены как можно скорее.

Пробоотборный зонд извлекают из газохода и дают ему остыть до такой температуры, чтобы с ним можно было проводить какие-либо действия.

Удаляют твердые частицы, находящиеся на внешней поверхности зонда около насадки.

Если после зонда был установлен фильтр, то зонд отсоединяют от системы отбора проб и визуально проверяют на наличие в нем конденсата. При наличии признаков конденсации пробы отбраковывают. Содержимое трех поглотительных сосудов осторожно переносят в сосуд для пробы, каждый поглотительный сосуд промывают приблизительно 20 мл деионизированной дистиллированной воды, а смывы также переносят в сосуд для пробы. Повторяют эту процедуру для каждого барботера. Если определяют эффективность поглощения устройства отбора проб, то растворы из поглотительных сосудов не смешивают.

Все соединительные трубки промывают 10 мл дистиллированной или деионизированной воды. Промывание повторяют три раза, а смывы переносят в сосуд для пробы. Записывают объем использованной воды.

Сосуд для пробы герметично закрывают, снабжают его биркой с указанием даты и уникального идентификационного номера для обеспечения прослеживаемости пробы в течение всего процесса измерения. Отбирают пробу используемой воды.

7.12 Холостая проба для условий применения

Холостую пробу для условий применения отбирают в каждом месте отбора проб. Для этого устройства для отбора холостых проб подвергают всем стадиям отбора проб газа, но при этом через них не прокачивают отходящие газы. Получаемый раствор обрабатывают, маркируют и обращаются с ним так же, как с растворами проб. Для каждого места отбора проб результаты измерений холостой пробы для условий применения представляют вместе с результатами измерений реальных проб. Если масса фторид-ионов в холостой пробе для условий применения составляет более 10 % массы фторид-ионов в реальных пробах, то такие пробы указывают в протоколе измерений.

8 Методика анализа с использованием ион-селективного электрода

8.1 Введение

Существует стандартизованный метод определения концентрации фторид-ионов в пробе с использованием ион-селективных электродов. Ион-селективные электроды для определения фторид-ионов выпускаются серийно несколькими изготовителями. При обработке и хранении электродов и, особенно, при подготовке реактивов необходимо следовать инструкциям, приведенным в руководстве по эксплуатации. При обнаружении значительного влияния матрицы анализ можно проводить методом добавления внутренних стандартов, а в некоторых случаях для получения комплексов конкретных мешающих ионов могут потребоваться альтернативные БРОИС.

8.2 Аппаратура и реактивы для анализа

8.2.1 Аппаратура

8.2.1.1 Ион-селективный электрод на фторид-ионы.

8.2.1.2 Иономер с непосредственным считыванием показаний (рекомендуется) pH и содержания фторид-ионов.

8.2.1.3 Электрод сравнения, хлорсеребряный или каломельный.

8.2.1.4 pH-электрод.

8.2.1.5 Магнитная мешалка в комплекте с якорем в оболочке из полиэтилена или полипропилена.

8.2.1.6 Мерные колбы из полиэтилена или полипропилена вместимостью 1 л и 100 мл.

8.2.1.7 Бутыли из полиэтилена.

8.2.1.8 Пипетки.

8.2.1.9 Лабораторные стаканы из полиэтилена или полипропилена.

8.2.2 Реактивы[1)]

8.2.2.1 Стандартный раствор фторид-ионов концентрацией 0,1 моль/л

Стандартные растворы фторид-ионов концентрацией 0,1 моль/л приготовляют, растворяя фторид натрия (ч.д.а.) в воде. 4,2 г NaF переносят в колбу вместимостью 1 л, добавляют в нее воду и растворяют NaF. Раствор доводят водой до метки 1 л и хранят в бутыли из полиэтилена или полипропилена.

8.2.2.2 Буферный раствор для регулирования общей ионной силы

Буферный раствор приготовляют, смешивая 800 мл воды, 58,5 г хлорида натрия, 14 мл ледяной уксусной кислоты, 102 г тригидрата ацетата натрия и 0,3 г цитрата натрия в колбе вместимостью 1 л. С использованием раствора гидроксида натрия или уксусной кислоты pH раствора доводят приблизительно до 5,0 — 5,5. Объем раствора доводят до 1 л и хранят раствор в бутыли из полиэтилена или полипропилена.

8.3 Градуировка ион-селективного электрода

8.3.1 Иономер

Градуировку иономера проводят, построив градуировочный график с использованием растворов, приготовленных из стандартного раствора фторид-ионов концентрацией 0,1 моль/л. Пипеткой переносят 10 мл стандартного раствора фторид-ионов концентрацией 0,1 моль/л в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят деионизированной дистиллированной водой до метки 100 мл для получения раствора концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Раствор концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готовят аналогичным образом с использованием 10 мл раствора концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Процедуру повторяют для приготовления растворов концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Пипеткой переносят 50 мл каждого стандартного раствора в отдельные лабораторные стаканы из полиэтилена или полипропилена и в каждый стакан добавляют по 50 мл БРОИС. Температура растворов в лабораторных стаканах и стандартных растворов должна поддерживаться постоянной с отклонением не более 5 К.

Электрод помещают в наиболее разбавленный стандартный раствор концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л и после стабилизации регистрируют показания вольтметра в милливольтах. Это может занять несколько минут. Повторяют процедуру для других стандартных растворов, переходя от более разбавленных к менее разбавленным, при этом до начала измерений и между ними электрод промывают деионизированной дистиллированной водой и выдерживают в чистой деионизированной дистиллированной воде в течение по крайней мере 30 с. Если показание представляет собой напряжение на электроде, то строят график зависи-

[1)] В Российской Федерации методика приготовления реактивов — по ГОСТ 4517—87.

мости этого напряжения от логарифма вычисленных значений концентрации фторид-ионов в градуировочных растворах. При концентрации фторид-ионов от 10^{-1} до 10^{-5} моль/л градуировочный график должен представлять собой прямую линию. Градуировочные характеристики некоторых электродов могут быть нелинейными в диапазоне значений концентрации фторид-ионов от 10^{-4} до 10^{-5} моль/л. Если наблюдается подобная нелинейность, то приготовляют стандартные растворы с промежуточными значениями концентрации в этом диапазоне и повторяют градуировку. Полную градуировку иономера с электродом для фторид-ионов проводят ежедневно, а проверку градуировки — ежечасно по градуировочному раствору с концентрацией в диапазоне значений, в котором проводят измерения. Свежие градуировочные растворы готовят ежедневно из стандартных растворов фторид-ионов.

8.3.2 Иономер с непосредственным считыванием показаний

Градуировку иономера с непосредственным считыванием показаний по концентрации фторид-ионов выполняют по методике, установленной изготовителем.

8.4 Методика измерений

Аликвоту раствора пробы объемом 50 мл пипеткой переносят в лабораторный стакан из пластика. Добавляют в стакан 50 мл БРОИС, помещают в него якорь мешалки и устанавливают на магнитную мешалку.

Температура раствора пробы должна быть такой же, как и температура стандартных растворов, использованных для градуировки. Перемешивание в процессе измерения может привести к повышению температуры раствора пробы, поэтому рекомендуется устанавливать стакан в водяную баню с контролируемой температурой.

В раствор помещают электрод на фторид-ионы и электрод сравнения. После стабилизации, которая может занять несколько минут, регистрируют показания. Если иономер не снабжен устройством непосредственного считывания показаний по концентрации, то концентрацию фторид-ионов определяют по градуировочному графику.

Перед анализом каждой следующей пробы электрод тщательно промывают деионизированной дистиллированной водой и выдерживают его в деионизированной дистиллированной воде в течение, по крайней мере, 30 с.

Примечание — Как и при градуировке, рекомендуется сначала анализировать пробы с наименьшей концентрацией фторид-ионов (если она известна).

Ион-селективный электрод хранят в буферном растворе, а не в дистиллированной или деионизированной воде.

Общую массу фторид-ионов, содержащихся в растворе, определяют умножением значения измеренной массовой концентрации в растворе в момент ее измерения в миллиграммах на миллилитр (мг/мл) на объем жидкой пробы, в миллилитрах (мл) после разбавления ее буферным раствором и водой, использованной для промывания поглотительных сосудов и соединительных трубок. Также определяют массовую концентрацию фторид-ионов в растворе гидроксида натрия, в воде, использованной для промывания поглотительных сосудов и соединительных трубок, и в буферном растворе. Массу фторид-ионов, привнесенных в ходе отбора проб и из реактивов для анализа, вычисляют сложением результатов умножения концентрации фторид-ионов в каждом из таких растворов на объем соответствующего раствора. Полученную массу фторид-ионов вычитают из массы фторид-ионов в растворе пробы.

9 Представление результатов

9.1 Определение содержания фторид-ионов в пробе m_F

Содержание фтористых соединений в пробе m_F определяют на основе измеренной массовой концентрации фтористых соединений, в миллиграммах (мг/л) и общего объема пробы, в миллилитрах, включая объем воды, использованной для промывки поглотительных сосудов и соединительных трубок. В результат измерения вводят поправку на разбавление анализируемого раствора водой для промывания, а также на содержание фтористых соединений в используемых реактивах и воде для промывания (см. 8.4).

9.2 Вычисление объема отобранного отходящего газа V_m

Объем отобранного сухого газа V_m вычисляют вычитанием начального показания газового счетчика V_i из конечного показания V_f с учетом поправки на объем воздуха, прокачиваемого через газовый

счетчик во время проверки на герметичность при замене оборудования или при проверке герметичности соединительных трубок системы отбора проб. Полагают, что измеренный объем относится к сухому газу.

Объем отобранного сухого газа V_m, м^3, вычисляют по формуле

$$V_m = V_f - V_i - V_l, \quad (1)$$

где V_f — показание газового счетчика в конце отбора проб, м^3;

V_i — показание газового счетчика в начале отбора проб, м^3;

V_l — объем воздуха, прокачанного через газовый счетчик во время любых промежуточных проверок на герметичность, м^3.

9.3 Приведение объема отобранного сухого отходящего газа V_d к нормальным температуре и давлению

Объем отобранного сухого отходящего газа V_d, м^3, приводят к нормальным температуре и давлению по формуле

$$V_d = V_m \frac{(p_{atm} + p_{av}) \cdot 273{,}15}{T_{av} \cdot 101{,}325}, \quad (2)$$

где V_m — объем отобранного газа, не приведенный к нормальным условиям, м^3;

p_{atm} — атмосферное давление во время отбора пробы, кПа;

p_{av} — среднее давление отбираемого газа, измеренное перед измерителем объемной скорости потока, кПа;

T_{av} — средняя температура отбираемого газа, измеренная перед объемным расходомером, К.

9.4 Массовая концентрация газообразных фтористых соединений $\rho_{HF, dry}$ в пересчете на фтористый водород в сухом отходящем газе при нормальных температуре и давлении

Массовую концентрацию газообразных фтористых соединений в пересчете на фтористый водород в сухом отходящем газе при нормальных температуре и давлении $\rho_{HF, dy}$, мг/м^3, вычисляют по формуле

$$\rho_{HF, dry} = \frac{m_F}{V_d} \cdot \frac{20{,}0}{19{,}0}, \quad (3)$$

где m_F — масса фторид-ионов в пробе после введения поправки на массу фторид-ионов, внесенных в холостые растворы и буферный раствор, мг.

Примечание — По данной величине и общему объему раствора пробы вычисляют общую массу фтористых соединений, мг, уловленных в соответствии с методикой, установленной настоящим стандартом.

9.5 Массовая концентрация газообразных фтористых соединений $\rho_{HF, std}$ в пересчете на фтористый водород в сухом отходящем газе при нормальных температуре и давлении с поправкой на базовое значение объемной доли кислорода

Массовую концентрацию газообразных фтористых соединений в пересчете на фтористый водород в сухом отходящем газе при нормальных температуре и давлении с поправкой на регламентированное значение объемной доли кислорода $\rho_{HF, std}$, мг/м^3, вычисляют по формуле

$$\rho_{HF, std} = \rho_{HF, dry} \left(\frac{20{,}9 - \varphi_{O, ref}}{20{,}9 - \varphi_{O, d}} \right), \quad (4)$$

где $\varphi_{O, ref}$ — регламентированное значение содержания кислорода в отходящем газе конкретного процесса, выраженное через объемную долю, %;

$\varphi_{O, d}$ — среднее значение содержания кислорода в сухом отходящем газе, определенное во время отбора проб, выраженное через объемную долю, %.

9.6 Массовый расход газообразных фтористых соединений в пересчете на фтористый водород $q_{m,\,HF}$

Массовый расход газообразных фтористых соединений в пересчете на фтористый водород $q_{m,\,HF}$, г/с, вычисляют по формуле

$$q_{m,\,HF} = \frac{\rho_{HF,i} \cdot q_{V,fg,i}}{1000}, \qquad (5)$$

где $\rho_{HF,\,i}$ — массовая концентрация газообразных фтористых соединений в пересчете на фтористый водород при *i*-х условиях по температуре, давлению, содержанию кислорода и влажности, мг/м^3;

$q_{V,\,fg,\,i}$ — объемный расход отходящего газа (fg) через плоскость отбора проб при тех же *i*-х условиях по температуре, давлению, содержанию кислорода и влажности, к которым отнесена массовая концентрация фтористых соединений, м^3/с.

9.7 Массовая концентрация газообразных фтористых соединений в пересчете на фтористый водород во влажном отходящем газе при нормальных температуре и давлении $\rho_{HF,\,wet}$

Массовую концентрацию газообразных фтористых соединений в пересчете на фтористый водород во влажном отходящем газе при нормальных температуре и давлении $\rho_{HF,\,wet}$, мг/м^3, вычисляют по формуле

$$\rho_{HF,\,wet} = \frac{m_F}{V_d} \cdot \frac{20{,}0}{19{,}0} \cdot \frac{(100 - \omega_W)}{100}, \qquad (6)$$

где ω_W — среднее содержание водяного пара в отходящем газе в плоскости отбора проб во время отбора проб, %.

9.8 Массовая концентрация газообразных фтористых соединений в пересчете на фтористый водород во влажном отходящем газе при нормальных температуре и давлении с поправкой на базовое значение объемной доли кислорода $\rho_{HF,\,wetO}$

Массовую концентрацию газообразных фтористых соединений в пересчете на фтористый водород во влажном отходящем газе при нормальных температуре и давлении с поправкой на регламентированное значение объемной доли кислорода $\rho_{HF,\,wetO}$, мг/м^3, вычисляют по формуле

$$\rho_{HF,\,wetO} = \rho_{HF,\,wet}\left(\frac{20{,}9 - \varphi_{O,\,ref}}{20{,}9 - \varphi_{O,\,m}}\right). \qquad (7)$$

10 Метрологические характеристики

10.1 Предел обнаружения

Оценка предела обнаружения метода составляет 0,1 мг/м^3 при объеме пробы 0,1 м^3 (при расходе 4 л/мин и продолжительности отбора пробы 25 мин), а предел обнаружения по массе фторид-ионов в растворе составляет 1 мг.

10.2 Стандартное отклонение в условиях повторяемости

Нет данных.

10.3 Неопределенность, связанная с измерениями

Нет данных.

11 Протокол испытаний

В протоколе испытаний приводят ссылку на настоящий стандарт и, по крайней мере, следующее:

a) идентификацию места проведения отбора проб, дату, время и продолжительность отбора проб, а также данные персонала, проводящего отбор и анализ проб;

b) описание условий технологического процесса, в том числе:

1) любых изменений процесса, произошедших во время отбора проб;

2) производственной нагрузки оборудования во время мониторинга;

3) условий максимальной нагрузки оборудования;

c) описание места отбора проб, размеров газохода, положения плоскости отбора проб, числа и положения точек отбора проб;

d) характеристики отходящего газа в месте отбора проб:

1) скорость потока отходящего газа;

2) статическое давление отходящего газа;

3) профили температуры и содержания кислорода;

4) содержание водяного пара в отходящем газе;

e) по методике измерений:

1) проводился ли отбор проб при изокинетических условиях, в нескольких точках отбора проб или в одной точке по ИСО 9096 с обоснованием;

2) диаметр входной насадки;

3) местоположение фильтра;

4) температура фильтрования;

5) продолжительность отбора каждой пробы;

f) по результатам испытаний:

1) объем отобранного отходящего газа в условиях работы счетчика;

2) средняя скорость отбираемого газового потока, любые необычные обстоятельства или происшествия;

3) объем анализируемой пробы;

4) массовую концентрацию фтористых соединений в пробе, определенную в лаборатории;

5) массовую концентрацию, приведенную к нормальным условиям;

g) по обеспечению качества результатов измерений:

1) результат проверки герметичности;

2) суммарное значение содержания фтористых соединений по результатам отбора холостой пробы и по всем использованным реактивам;

3) результат анализа холостой пробы для условий применения, данные по неопределенности измерений;

4) соответствующие пункты протокола испытаний по ИСО 9096 при проведении отбора проб в изокинетических условиях;

h) примечания:

1) описание любых необычных обстоятельств, которые могли повлиять на результаты измерений;

2) описание любых изменений, внесенных в методику измерений.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ИСО 9096:2003	IDT	ГОСТ Р ИСО 9096—2006 Выбросы стационарных источников. Определение массовой концентрации твердых частиц ручным гравиметрическим методом
ИСО 10780:1994		*

* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта. Перевод данного международного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:
- IDT — идентичный стандарт.

УДК 504.3:006.354 ОКС 13.040.40 Т58

Ключевые слова: выбросы стационарных источников, газоход, трубы, фтористые соединения, отбор проб, анализ, поглотительные сосуды, ион-селективный электрод

Редактор *Б.Н. Колесов*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *М.И. Першина*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Сдано в набор 18.05.2010. Подписано в печать 15.06.2010. Формат 60x84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 1,70. Тираж 146 экз. Зак. 482.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6

gost.e-ecolog.ru