

НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ И ПРОЕКТНАЯ ФИРМА
“ЭКОСИСТЕМА”



УТВЕРЖДАЮ:

А.Н. Лавриненко

МЕТОДИКА
выполнения измерений массовой концентрации диоксида
серы в промышленных выбросах в атмосферу
фотометрическим методом
М - 15

ФР.1.31.2011.11279

Исполнитель - главный специалист
ООО НПФ “Экосистема”
Н.А.Анисёнова

Санкт-Петербург
2001 г.

1. Назначение и область применения методики

Методика предназначена для измерения массовой концентрации диоксида серы в промышленных выбросах в атмосферу фотоколориметрическим методом в диапазоне от 0,05 мг/м³ до 1000 мг/м³ на: металлургических, (плавка металла), целлюлозно-бумажных (сульфитная варка), топливосжигающих, вулканизация резин, строительных материалов, текстильных (при отбелке) и других предприятиях.

Мешающее влияние (до 200 мг/м³) оксидов азота устраняется добавлением в поглотительный раствор сульфаминовой кислоты, мешающее влияние солей тяжёлых металлов устраняется добавлением Трилона-Б. Серная кислота не мешает определению диоксида серы.

2. Характеристика погрешности измерений

Расширенная неопределённость измерений (при коэффициенте охвата 2): 0,25С и 0,18С, где С - результат измерений массовой концентрации диоксида серы в диапазонах 0,05 – 5 и 5 - 10000 мг/м³, соответственно.

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

3. Средства измерения, реактивы, материалы

3.1 Средства измерения

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

3.2 Вспомогательные устройства

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

3.3 Реактивы

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

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

4. Метод измерения

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

5. Условия безопасного проведения работ

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

5.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 2.1.019.

5.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

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

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

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

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

Обязательным является ознакомление со следующими инструкциями:

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

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

"Правила пользования спецодеждой и предохранительными приспособлениями".

"Оказание помощи при несчастных случаях".

6. Требования к квалификации оператора

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

7. Условия измерений

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

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

7.2 При выполнении измерений в лаборатории

должны быть соблюдены следующие условия - 8 (по СанПиН 2.2.4.548-96):

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

8. Подготовка и проведение измерений

8.1. Приготовление растворов

8.1.1. Приготовление градуировочного раствора

8.1.1.1. Приготовление исходного градуировочного раствора ($\approx 0,1$ мг/см³)

0,1 г сульфита натрия б/в растворить в мерной колбе, объемом 500,0 см³. Точное содержание диоксида серы в исходном градуировочном растворе определяют иодометрически. Для этого в 2 конические колбы с притёртой пробкой, объемом 250,0 см³, вносят по 5,0 см³ 2 М раствора уксусной кислоты и по 10,0 см³ 0,01 Н раствора йода. Затем в одну из колб прибавляют 20,0 см³ дистиллированной воды, а в другую-20,0 см³ исходного раствора сульфита натрия и через 5 минут титруют 0,01 Н раствором тиосульфата натрия, применяя в качестве индикатора крахмал. Концентрацию диоксида серы в исходном градуировочном растворе ($X_{исх}$ мкг/см³) рассчитывают по формуле:

$$X_{исх} = \frac{32(Y_x - Y_p)N \times 1000}{20} \quad (1)$$

где:

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

Y_x -объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование контрольной пробы, см³;

Y_p -объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование рабочей пробы, см³;
 20-объем раствора сульфита натрия, взятый для титрования, см³;
 N-молярная концентрация эквивалента тиосульфата натрия, моль/дм³.

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

8.1.1.2. Приготовление рабочего градуировочного раствора концентрацией 5,0 мкг/см³.

Раствор готовят разбавлением исходного градуировочного раствора. Для этого отбирают рассчитанное по формуле (2) количество исходного градуировочного раствора ($Y_{исх}$). Вносят в колбу объемом 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой ($Y_{исх} \approx 5 \text{ см}^3$).

$$Y_{исх} = \frac{5x100}{X_{исх}} \quad (2)$$

где:

5 - содержание диоксида серы в рабочем градуировочном растворе, мкг/см³;
 100 - объем колбы, см³;

8.1.2. Приготовление поглотительного раствора

8.1.2.1. Раствор тетрахлормеркурата натрия (ТХМ).

В стакан объемом 200 см³ вносят 8,66 г оксида ртути (11) - жёлтый, 4,68 г хлорида натрия и 0,066 г трилона Б. Всё это растворяют в 80,0 см³ 1М раствора соляной кислоты. Раствор перемешивают стеклянной палочкой до полного растворения оксида ртути. Если осадок плохо растворяется, то добавляют по каплям концентрированную соляную кислоту. Раствор переносят в колбу объемом 1000,0 см³ и добавляют 500 см³ дистиллированной воды. Раствор перемешивают, закрывают пробкой и оставляют на сутки. Затем к раствору приливают 0,1 М раствор гидроксида натрия до появления бледно-жёлтой окраски, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Внимание!

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

8.1.2.2. 0,6% раствор сульфаминовой кислоты.

0,6 г сульфаминовой кислоты растворяют в колбе, объемом 100,0 см³, дистиллированной водой. Раствор устойчив 2-е суток.

8.1.2.3. Поглотительный раствор:

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

Примечание.

ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ РТУТИ

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

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

8.1.3. Приготовление фуксин-формальдегидного реактива

8.1.3.1. Исходный 0,2% раствор фуксина

0,2 г фуксина растворяют в 100,0 см³ 1 М раствора соляной кислоты.

Примечание.

ОЧИСТКА ФУКСИНА

В делительную воронку, вместимостью 1 дм³, помещают 250 см³ 1 М раствора соляной кислоты и 250 см³ бутилового спирта. Раствор встряхивают в течении 10-15 мин. Разделившиеся фазы сливают в две конические колбы. Верхняя фаза-раствор бутанола, насыщенного соляной кислотой. Нижняя фаза-раствор соляной кислоты, насыщенный бутанолом. Для очистки фуксина используется верхняя фаза.

100 см³ исходного раствора фуксина переносят в делительную воронку, объёмом 250 см³, и добавляют 100 см³ бутанола, насыщенного соляной кислотой, встряхивают, а затем разделяют фазы. Загрязняющие вещества переходят из фуксина в бутанол, окрашивая его в фиолетовый цвет. Эту фазу (бутанол) отбрасывают. Экстракцию повторяют несколько раз. Затем очищенный раствор фуксина фильтруют в мерную колбу, объёмом 100 см³ и доводят объём раствора до метки 1 М соляной кислотой. Очищенный исходный раствор фуксина окрашен в красновато-жёлтый цвет. Нулевой раствор (см.п.8.2.) с использованием данного реактива при длине волны 590 нм и кювете - 10 мм не должна превышать значение оптической плотности = 0,05. Раствор устойчив.

8.1.3.2. Приготовление рабочего раствора фуксина.

80 см³ 3 М раствора фосфорной кислоты вливают в колбу, объёмом 100 см³, прибавляют 8 см³ исходного раствора фуксина и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор устойчив 6 месяцев.

8.1.3.3. Приготовление 2% раствора формальдегида.

К 17 см³ дистиллированной воды прибавляют 1 см³ 40% раствора формальдегида.

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

8.1.4. Соляная кислота 1 М раствор

82,4 см³ концентрированной соляной кислоты разбавляют до 1000,0 см³ дистиллированной водой.

8.1.5. Соляная кислота 0,1 М раствор

10,0 см³ 1 М раствора соляной кислоты вливают в колбу объёмом 100,0 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

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

8.1.7. 3 М раствор ортофосфорной кислоты
готовят разведением 173,0 см³ концентрированной кислоты в колбе, объёмом 1000,0 см³, и доведением до метки дистиллированной водой.

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

8.1.9. Крахмал растворимый, 0,2% раствор
0,2 г крахмала растворяют в 100 см³ холодной воды и нагревают, не доводя до кипения.

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

8.1.11. 2 М раствор уксусной кислоты
114,8 см³ ледяной уксусной кислоты растворяют в дистиллированной воде в колбе объёмом 1000,0 см³.

8.1.12. 40% раствор гидроксида натрия
40 г гидроксида натрия растворяют в 50 см³ дистиллированной воды и доводят общий объём раствора до 100,0 см³.

8.2. Построение градуировочной характеристики (ГХ)

8.2.1 Градуировочная характеристика выражает зависимость оптической плотности от массы диоксида серы в 4,0 см³ раствора. Для построения ГХ используют 5 градуировочных растворов (согласно таб.1), каждый градуировочный раствор приготавливают и анализируют 5 раз.

Таблица 1

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

В каждую пробирку до общего объёма 4,0 см³ доливают поглотительный раствор. Одновременно готовят нулевые растворы (не менее 2-х), не содержащих определяемое вещество. Затем в каждую пробирку добавляют 1,0 см³ фуксин-формальдегидного реактива и через 15 минут замеряют оптическую плотность при длине волны 590 нм и кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Время от приливания реактива до замера оптической плотности должно быть для каждой пробы 15 мин.

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

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

где

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

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

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

8.2.3 Градуировочную характеристику выражают линейным уравнением вида:

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

где

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

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

a и b – коэффициенты градуировочной характеристики.

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

$$a = \frac{\sum[m_i^2] \cdot \sum[D_{i \text{ ср.}}] - \sum[m_i] \cdot \sum[m_i \cdot D_{i \text{ ср.}}]}{n \cdot \sum[m_i^2] - [\sum m_i]^2} \quad (5)$$

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

где

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

n – количество градуировочных растворов;

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

8.2.5 Градуировочную характеристику признают приемлемой при выполнении условия:

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

где

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

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

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

8.3. Отбор проб

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

прибора, заполненных 4 см³ поглотительного раствора каждый. С другой стороны поглотители присоединены к аспиратору. Аспирируют газо-воздушную смесь с оптимальной скоростью 1 дм³/мин в течении 20 минут. Одновременно проводят отбор 2-х параллельных газовых проб. Срок хранения раствора после отбора сутки в холодильнике. Без холодильника растворы анализируют в тот же день.

8.4. Выполнение измерений

Так как единичная газовая проба отбиралась при помощи 2-х последовательно соединённых поглотительных приборов, то обработка раствора в лаборатории проходит в следующей последовательности:

- содержимое поглотительных приборов (4₁ и 4₂, рис.2) переливают в пробирки (первая, вторая). Если предполагаемое содержание диоксида серы не укладывается (больше) в градуировочный график, то аликвоту можно взять от 0,5 см³ до 4,0 см³ и развести поглотительным раствором в колбах объёмом 25, 100, 250, 500, 1000 см³, а оттуда взять на анализ 4,0 см³ раствора (таб.2). Данные в таблице приведены для 20-ти минутного отбора.

Диапазон массовых конц. SO ₂ , мг/м ³	Диапазон массы SO ₂ в 4 см ³ р-ра, мкг	Аликвота для разбавления, см ³	Объём колбы для разбавл., см ³	Аликвота для анализа, см ³	Кратность, разбавления, k
0,05-0,5	1-10	4,0	--	4	1
0,5-5,0	10-100	0,5	5	4	10
5,0-12,5	100-250	1,0	25	4	25
12,5-50,0	250-1000	1,0	100	4	100
50,0-125,0	1000-2500	1,0	250	4	250
125,0-250,0	2500-5000	1,0	500	4	500
250,0-500,0	5000-10000	0,5	500	4	1000
500,0-1000,0	10000-20000	0,5	1000	4	2000

Одновременно готовятся нулевые растворы, не содержащие определяемого вещества (не менее 2-х). Во все пробирки с пробами вносят 1 см³ фуксин-формальдегидного реактива. Через 15 минут замеряют оптическую плотность при длине волны 590 нм и кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Время от приливания реактива до замера оптической плотности (15мин.) должно быть для каждого раствора одно и тоже.

9. Обработка результатов измерения

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

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

где

D - оптическая плотность раствора относительно нулевой пробы, е.о.п.;

“a” и “b”- коэффициенты, найденные по формулам (3, 4) при построении градуировочной характеристики;

K – коэффициент, учитывающий разбавление пробы,

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

где

U_p - объём раствора после разбавления, см³;

U_a - объём аликвоты раствора, взятый для разбавления, см³.

9.2. Вычисление V -объёма отобранной газовой смеси (дм³) и приведение к нормальным условиям (0°C, 101,3кПа),

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

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

где

T - время пропускания газа через ротаметр, мин.;

W - расход газа, дм³/мин.;

P - атмосферное давление при отборе проб, кПа;

t_p - температура газовой смеси перед ротаметром, °C.

V_0 - объём отобранной газовой смеси, приведённый к нормальным условиям, дм³

9.3. Вычисление массовой концентрации диоксида серы в газовой пробе (C , мг/м³).

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

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

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

где

C_1 и C_2 - результаты определения массовой концентрации диоксида серы в параллельных пробах, мг/м³.

Результат определения признают приемлемым при выполнении условия:

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

где

C_{\max} , C_{\min} - максимальное и минимальное значение результатов параллельных определений, мг/м³,

$C_{\text{ср}}$ - среднее арифметическое значение массовой концентрации в параллельных определениях, мг/м³.

R - норматив (степень близости результатов параллельных проб друг к другу), соответствующий вероятности 0,95, %

$R = 30 \%$

10. Контроль точности результатов измерения

10.1. Периодический контроль стабильности градуировочной характеристики.

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

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

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

где

m_i -масса диоксида серы в 4,0 см³ i-го контрольного раствора (согласно таб.1), мкг;
 m_k - масса диоксида серы в 4,0 см³ контрольного раствора, найденная по методике и рассчитанная по формуле (8), мкг. Значение m_k вычисляется как среднее арифметическое 2-х определений, расхождение между которыми не должно превышать 20 % и 15%.

$K_{ст.}$ - норматив контроля (допускаемое отклонение результата измерений массы диоксида серы в 4,0 см³ контрольного раствора от значения массы, приписанному этому раствору) при вероятности 0,95, %

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

Примечание:

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

10.2. Контроль погрешности результатов измерения

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

При больших концентрациях можно использовать поверочные газовые смеси

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

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

где

C_k – массовая концентрация диоксида серы в контрольной газовой смеси, мг/м³.

$C_{ср.}$ – среднее значение массовой концентрации диоксида серы для 2-х параллельных определений, мг/м³.

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

$K_{погр} = 22$ % (в диапазоне от 0,05-5 мг/м³).

$K_{погр} = 16$ % (в диапазоне от 5-1000 мг/м³.)

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

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

$$(C \pm 0,25 C), \text{мг/м}^3 \quad (\text{в диапазоне от } 0,05\text{-}5,0 \text{ мг/м}^3);$$

$$(C \pm 0,18 C), \text{мг/м}^3 \quad (\text{в диапазоне от } 5\text{-}1000,0 \text{ мг/м}^3);$$

Разработчик:

гл. специалист
 ООО “НППФ “Экосистема”
 Н.А. Анисёноква

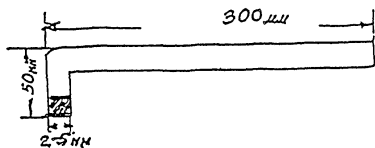


Рис. 1
Пробоотборная трубка

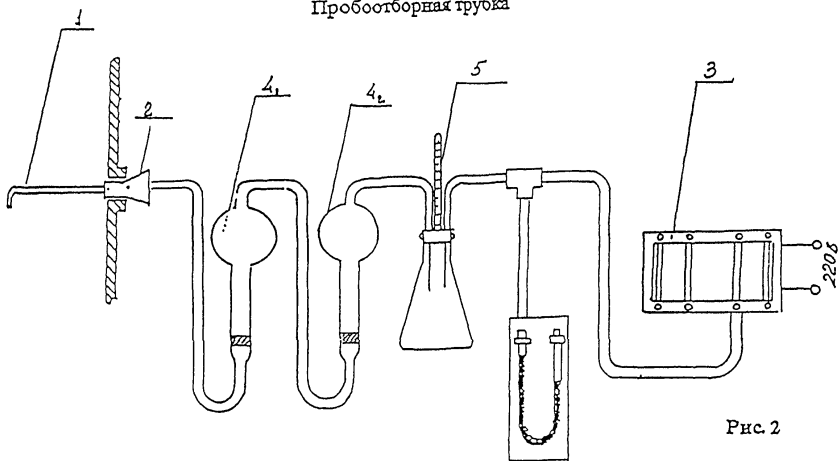


Рис. 2

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

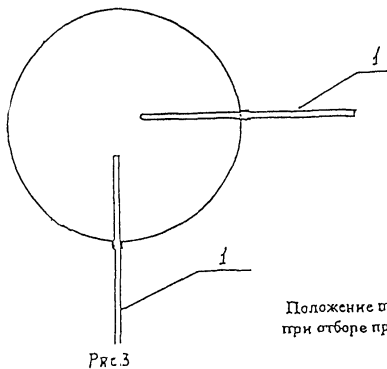


Рис. 3

Положение пробоотборных трубок в газоходе при отборе проб.

КОМИТЕТ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ

1513
D. I. MENDELEEV INSTITUTE FOR
METROLOGY
(VNIIM)



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

State Centre for Measuring
Instrument Testing and Certification

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

198005
Санкт-Петербург
Московский пр., 19

Fax: (812) 113 01 14
Телефон: (812) 251 76 01
(812) 259 97 59

E-mail: ha@ontl.vniim.spb.su

Телетайп: 821 788

E-mail: ha@ontl.vniim.spb.su

СВИДЕТЕЛЬСТВО
CERTIFICATE
OF COMPLIANCE

№ _____

об аттестации МВИ

№ 2420 / 03 - 2001

Методика выполнения измерений массовой концентрации диоксида серы в промышленных выбросах в атмосферу фотоколориметрическим методом, разработанная ООО "Научно-производственная и проектная фирма "ЭКОСИСТЕМА" (199155, Санкт-Петербург, ул. Уральская, 17) и регламентированная в документе М-15 (СПб, 2001), аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8 563-96.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ.

В результате аттестации МВИ установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на оборотной стороне свидетельства.

Дата выдачи свидетельства 15 января 2001 г.

КОПИЯ
ВЕРНА

Руководитель лаборатории
Государственных эталонов
области аналитических измерений
тел. (812)-315-11-4



Метрологические характеристики МВИ:

Диапазон измерений массовой концентрации диоксида серы: от 0,05 до 1000 мг/м³ ^{ЭМ.К.С}
 Границы относительной погрешности результата измерений (при доверительной вероятности 0,95):

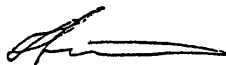
± 25 % в диапазоне от 0,05 до 5 мг/м³;

± 18 % в диапазоне св. 5 до 1000 мг/м³;

Нормативы контроля точности результатов измерений:

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

Руководитель сектора



Г.Р.Нежиховский

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



194021, С.-Петербург,
ул. Карбышева, д.7
Тел.: (812) 2478662
Факс: (812) 2478662.
Электронная почта: milyaev@comset.net

194021, St.Petersburg, Russia
Karbyshv str, 7.
Tel.: (812) 2478662
Fax: (812) 2478662.
E-mail: milyaev@comset.net

ЭКСПЕРТНОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

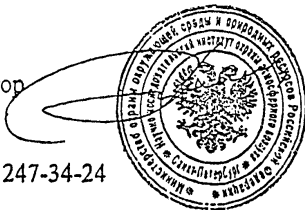
№ 137 /33-09
от 28.12.2000 г.

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

По результатам экспертизы методика соответствует требованиям действующих ГОСТов и других нормативных документов и может быть использована для выполнения измерений массовой концентрации диоксида серы в промышленных выбросах в диапазоне массовых концентраций: от 0.05 до 1000 мг/м³;

Срок действия методики 5 лет.

/Директор



Звягина Н.Н. 247-34-24

В.Б.Миляев





НИИ АТМОСФЕРА

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

194021, г. Санкт-Петербург, ул. Карбышева, 7, тел./факс: (812) 297-8662

E-mail: info@nii-atmosphere.ru, http://www.nii-atmosphere.ru

ОКПО: 23126426, ОГРН: 1097847184555, ИНН/КПП: 7802474128 / 780201001

Исх. № 1-1216/140-0-2 от 27.05.2010 г.

На №146 от 18.05.2010 г.

О сроках действия

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

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

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



Генеральный директор

А.Ю. Недре

КОПИЯ
ВЕРНА



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



НИИ АТМОСФЕРА

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

194021, г. Санкт-Петербург, ул. Карбышева, 7, тел./факс: (812) 297-8662

E-mail: info@nii-atmosphere.ru, http://www.nii-atmosphere.ru

ОКПО: 23126426, ОГРН: 1097847184555, ИНН/КПП: 7802474128 / 780201001

Исх. № 09-2-272/15-0

от 28.04.2015 г.

На №59а от 03.03.2015 г.

Директору

ООО НПФ “Экосистема”

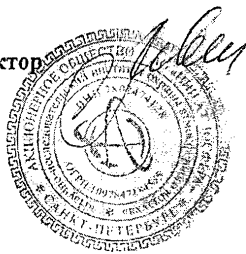
А.Н. Лавриненко

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

О продлении срока действия экспертного
заключения на МВИ

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

Генеральный директор



С.Э.Левен

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

КОПИЯ
ВЕРНА

