

Редакція:

01.01.1984

Государственный комитет СССР по гидрометеорологии и контролю природной
среды

СБОРНИК

МЕТОДИК ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В
ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ

Часть 1

Москва

Московское отделение Гидрометеоиздата - 1984

ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с научно-технической программой ГКНТ 0.85.04 «Создать и внедрить эффективные методы и средства контроля загрязнения окружающей среды» организациями ряда министерств и ведомств подготовлены методики по определению содержания вредных веществ в отходящих газах промышленных предприятий.

Издание методик одобрено Координационным Советом по научно-технической программе ГКНТ 0.85.04, в соответствии с решением которого методики согласованы Управлением нормирования и надзора за выбросами в природную среду Госкомгидромета и утверждены в установленном порядке министерствами и ведомствами организаций-разработчиков методик в качестве отраслевых методических указаний для определения на подведомственных предприятиях содержания вредных веществ в отходящих газах. Координационный Совет рекомендовал министерствам и ведомствам, а также местным органам Госкомгидромета использовать данные методики для определения количества выбросов вредных веществ в атмосферу и дал организации контроля за соблюдением нормативов предельно допустимых выбросов.

В сборник (I и II части) включены методики определения диоксида серы* (4 методики), триоксида серы**, сероводорода (2 методики), сероуглерода (2 методики), окиси углерода (4 методики), оксидов азота, газообразных и твердых фторидов (по 2 методики), хлористого водорода, хлора, брома, аммиака, суммы углеводородов и бромистого метила. В ряде случаев для одного и того же вещества дается несколько методов, предназначенных для измерения в разных диапазонах концентраций или реализуемых с использованием различной аппаратуры.

* Синонимы: двуокись серы, сернистый ангидрид, сернистый газ.

** Синонимы: трехокись серы, серный ангидрид.

Наряду с давно и широко используемыми во многих отраслях промышленности методами анализа, основанными на фотометрическом и пирометрическом принципах, в сборнике помещены перспективные потенциометрические методы,

до настоящего времени сравнительно мало применявшиеся для анализа выбросов в атмосферу (методы определения диоксида серы и соединений фтора).

Работа проводилась под научно-методическим руководством Главной геофизической обсерватории имени А.И. Воейкова (зав. отделом профессор М.Е. Берлянд).

Предложения по дальнейшему совершенствованию опубликованных методик направлять в адрес организаций-разработчиков и Главной геофизической обсерватории имени А.И. Воейкова.

В подготовке сборника участвовали от Управления нормирования и надзора за выбросами в природную среду Госкомгидромета С.Т. Евдокимова, В.Т. Григорьян, от Госконтрольатмосферы - И.А. Васильева, от ГГО имени А.И. Воейкова - Н.Ш. Вольберг, Е.Н. Семенюк, В.В. Цибульский.

Организации-разработчики и основные исполнители работы указаны в тексте соответствующих методик.

1. ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ И ОБЪЁМА ГАЗОВ В ГАЗОХОДЕ*

* Подготовлена Западно-Сибирским региональным научно-исследовательским институтом Госкомгидромета. Ответственный исполнитель А.П. Быков.

1. Назначение. Метод рекомендуется для измерения скорости газа в газоходах равной или более 4 м/с.

2. Метод измерения. Основан на измерении с помощью пневмометрических трубок и микроманометров динамического напора газа P_d как разности между полным P_n и статическим P_c напорами с последующим расчетом скорости газа по формуле

где w - скорость газа в газоходе, м/с;

P_d - динамический напор газа в данной точке, мм.вод.ст.;

g - ускорение силы тяжести, 9,81 м/с²;

γ_t - плотность газа при рабочих условиях, кг/м³.

Динамический напор газа определяют по формуле

где P - отсчет по шкале микроманометра, мм;

ψ - коэффициент, зависящий от угла наклона измерительной трубки микроманометра;

K - коэффициент пневмометрической трубки. Для трубок конструкции институтов Гинцветмета и НИИОГаза он равен 0,48-0,56, а для трубок Пито-Прандтля 0,9-1,0;

C - коэффициент, учитывающий поправку на фактическую плотность спирта,

где $\gamma_{сп}$ - плотность спирта для микроманометра;

$\gamma_{сф}$ - фактическая плотность спирта.

Плотность газа при рабочих условиях определяют по формуле

где γ_0 - плотность газа при нормальных условиях ($t = 0^\circ\text{C}$, $P = 760$ мм.рт.ст.), кг/м³;

$\pm P_r$ - давление или разрежение газа в газоходе, мм.рт.ст.;

t_r - температура газа в газоходе, $^\circ\text{C}$;

B - барометрическое давление, мм.рт.ст.

Плотность газа при нормальных условиях может быть оценена по формуле

где $m_1, m_2, \dots, m_n$ - значения молекулярной массы компонентов газовой смеси;

a, b, k - концентрации компонентов газовой смеси, %;

22,4 - величина мольного объема при нормальных условиях, м³/кмоль.

В случае, если известны значения плотностей при нормальных условиях отдельных компонентов $\gamma_{01} + \gamma_{02} + \dots + \gamma_{0n}$, то плотность смеси рассчитывается по формуле

Для приближенных расчетов плотность дымовых газов принимается равной плотности воздуха ($\gamma_0 = 1,29 \text{ кг/м}^3$).

Известно, что скорости газа в различных точках сечения газохода не одинаковы, поэтому необходимо предварительно найти коэффициент распределения скоростей по сечению газохода (α_{cp}), представляющий собой отношение средней скорости газа в газоходе к осевой

где w_{cp}, w_0 - средняя скорость газа в газоходе и по его оси, м/с;

Для определения w_{cp} газоход круглого сечения условно разбивают на несколько концентрических колец (рис 1.1 а). Замеры скорости производят одновременно в данной точке сечения газохода и по его оси. Схема установки приборов при измерении скоростей показана на рис. 1.2. Среднюю скорость газа в газоходе определяют по формуле

где Π - число колец;

w_{x1}, w_{xn} - скорости газа в этих кольцах, м/с.

Рис.1.1. Схема расположения точек измерения динамического напора газа:

а - в газоходе круглого сечения, б - в газоходе прямоугольного сечения

Рис. 1.2. Схема установки приборов при измерении поля скоростей в газоходе:

1,2 - рабочая и контрольная пневмометрические трубки, 3,4 - рабочий и контрольный микроманометры, 5 - термометр, 6- V-образный манометр, 7 - стальной пруток, 8 - газоход, 9 - линейка, 10 - указатель

На практике для сокращения объема вычислительной работы при расчете скоростей газа в газоходе рекомендуется для определения α_{cp} пользоваться следующими отношениями:

где P_{x1} ; P_{x2} - измеренные динамические напоры в соответствующих точках сечения газохода, мм.вод.ст.;

P_{o1} ; P_{o2} - измеренные одновременно динамические напоры по оси газохода, мм.вод.ст.;

где Π - число точек измерения.

При одновременных замерах необходимо использовать пневмометрические трубки, для которых коэффициент K одинаков, и микроманометры одного типа.

Точки замеров динамического напора определяются по формуле

где D_x - диаметр, на котором лежат точки замеров, мм;

x - порядковый номер кольца.

Число колец, на которые разбивают сечение газохода, зависит от характера распределения скоростей газа по сечению. С уменьшением симметричности и равномерности распределения скоростей число колец должно быть больше, чтобы получить точное значение среднего коэффициента поля скоростей. С увеличением диаметра газохода следует брать и большее число колец.

Достаточно надежные результаты можно получить при следующем числе колец:

Диаметр труб, мм	200	200-400	400-600	600-800	800-1000	1000
Число колец	3	4	5	6	8	10

Расстояние точек замера для каждого кольца от внутренней стенки газохода определяется по следующим уравнениям:

где L_1 - расстояние от внутренней стенки газохода до ближайшей точки замера на данном кольце, мм;

L_1 - то же для дальней точки замера на данном кольце, мм;

R - радиус газохода, мм;

x - порядковый номер кольца, считая от центра газохода.

Для упрощения расчетов точек замеров нужно пользоваться табл. 1.1, где приведены значения.

Таблица 1.1

Диаметры, на которых расположены точки замеров (в долях от внутреннего диаметра газохода, принимаемого за единицу)

[illegible]

-	-	-	-	-	-	-	0,968	0,914	0,866
-	-	-	-	-	-	-	-	0,972	0,922
-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,951

При определении поля скоростей в газоходе одновременно замеряют температуру газового потока, статический напор и барометрическое давление.

В случае, если газоход имеет прямоугольное сечение, его делят линиями, параллельными стенкам газохода, на ряд равновеликих площадей, геометрически подобных всему сечению (рис. 1.1 б).

Замеры проводят одновременно в двух точках: в данной точке сечения газохода и на пересечении его осей. Число прямоугольников, на которое разбивают сечение газохода, определяют таким образом, чтобы сторона каждого прямоугольника не превышала 150-200 мм. Минимальное число точек замеров - три в каждом направлении. После проведения замеров коэффициент скоростей определяют аналогично, как в случае круглого газохода.

Для упрощения расчетов расстояний точек замеров от внутренней стенки газохода разных диаметров можно пользоваться табл. 1.2.

Количество газа, проходящего в газоходe в единицу времени, рассчитывается по средней скорости газа в газоходe и площади его сечения по формуле

где V - часовой объем газа в рабочих условиях, $\text{м}^3/\text{ч}$;

w_0 - скорость газа в центре газохода, $\text{м}/\text{с}$;

F - площадь сечения газохода, м^2 .

Во многих случаях объем газа необходимо привести к нормальным условиям. Объем газа определяется по формуле

При соблюдении всех правил точность измерения составляет $\pm 5\%$ отн.

3. Средства измерений. Пневмометрические трубки, разработанные институтами Гинцветмет и НИИОГаз (рис. 1.3), ВГИ, а также трубки типа Пито-Прандтля (длина трубок должна быть больше ширины сечения газохода примерно на 300 мм; при

измерении скоростей газа с двух сторон газохода длину трубки уменьшают на половину линейного размера ширины газохода).

Микроманометры типа ММН-240, ГОСТ 11161-71.

U-образные манометры.

Термометры технические, ГОСТ 951-73.

Барометр aneroid с ценой деления 1 мм.рт.ст.

Ареометры общего назначения, ГОСТ 1300-74.

Спирт этиловый (ГОСТ 5962-51), водный раствор спирта с плотностью 0,8095.

Трубки резиновые с внутренним диаметром 5-8 мм.

Список приборов, адреса заводов-изготовителей приведены в приложении «Методики измерения запыленности технологических газов в газоходах» настоящего сборника(Д часть).

4. Проведение измерений. При выборе места измерения скорости газа в газоходах следует руководствоваться следующим.

Измерения проводят в установившемся потоке газа.

Место для измерения выбирают на прямолинейном участке газохода. Участок должен иметь длину не менее 5-6 диаметров газохода до места замера и 3-4 после замера места. Не следует выбирать место замера вблизи и особенно после задвижек, дросселей, диффузоров, колен и вентиляторов.

На выбранном для измерения участке к газоходу приваривают штуцера из металлических трубок длиной 40-50 мм с завинчивающимися крышками. На расстоянии 30-70 мм выше штуцера приваривают металлический прутки диаметром 10 мм и длиной 1 м. При отсутствии работ штуцера должны быть закрыты. На круглом газоходу диаметром менее 1,6 м приваривают 2 штуцера на концах двух взаимно перпендикулярных диаметров, более 1,6 м - 4 штуцера. На прямоугольном газоходу штуцера: приваривают на одной из стенок газохода.

Рис. 1.3. Пневмометрические трубки конструкции институтов НИИОГаза (а) и Гинцветмета (б):

1, 2 - трубки для измерения полного и статического напоров, 3 – наконечник

Таблица 1.2

Рекомендуемые расстояния точек замеров от внутренней стенки газохода для газоходов разных диаметров, определенные по формуле (1.11)

Диаметр газохода, мм	Число колец	Точки замеров									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
200	3	59,1	29,3	8,6	-	-	-	-	-	-	-
300	3	88,65	43,95	12,9	-	-	-	-	-	-	-
400	4	129,2	77,6	42,0	12,8	-	-	-	-	-	-
500	5	171,0	114,25	73,25	41,0	12,75	-	-	-	-	-
600	5	205,2	137,1	87,0	49,2	15,3	-	-	-	-	-
700	6	248,5	175,0	123,9	82,6	46,9	15,05	-	-	-	-
800	7	293,2	213,6	161,2	117,2	78,0	58,0	14,4	-	-	-
900	8	337,5	255,15	198,45	152,55	111,6	76,95	44,1	14,4	-	-
1000	9	382,0	297,0	238,5	188,0	146,5	109,0	74,5	43,0	14,0	-
1100	10	426,8	336,6	275,0	224,4	180,9	142,45	107,25	73,7	42,9	26,95
1200	10	465,6	367,2	300,0	244,8	197,4	155,4	117,0	80,4	46,8	29,4
1300	10	504,4	397,8	325,0	265,2	213,85	168,35	126,75	87,1	50,7	31,85
1400	10	543,2	428,4	350,0	285,6	230,3	181,3	136,5	93,8	54,6	34,3
1500	10	582,0	459,0	375,0	306,0	246,75	194,25	146,25	100,5	58,5	36,75
1600	10	620,8	489,6	400,0	326,4	263,2	207,2	156,0	107,2	62,4	39,2

Проверяют плотность спирта в микроманометре ареометром.

Для определения коэффициента распределения скоростей по сечению газохода его условно разбивают на ряд участков, равных по площади, в соответствии с п.2.

Одну пневмометрическую трубку устанавливают в газоход.

На трубку наносят метку с указателем. На прутке укрепляют линейку. Для установления трубки на заданную глубину в газоходе следует совместить метку на трубке с соответствующим делением линейки. Другую трубку устанавливают в газоход для измерения динамического напора в центре газохода (рис. 1.2).

Пневмометрические трубки устанавливаются в газоход таким образом, чтобы центральные отверстия, предназначенные для замера полного напора газа, были направлены строго навстречу газовому потоку в соответствии с рис. 1.2.

Соединяют пневмометрические трубки с микроманометрами типа ММН-240 резиновыми шлангами. Шланги полного давления присоединяют к штуцеру

микроманометра со знаком +, а шланги статического давления к штуцеру со знаком -.

Проверяют на герметичность все соединения собранной схемы. Для этого в системе создают давление 100-250 мм.вод.ст. и закрывают измерительные отверстия пневмометрической трубки. Если система герметична, столбик водного раствора спирта в микроманометре не снижается.

Для проведения замеров оборудование устанавливают в соответствии с рис. 1.3. Одна пневмометрическая трубка устанавливается в газоход на 3-10 см от центра газохода во избежание столкновения пневмометрических трубок при работе. Другую пневмометрическую трубку перемещают по диаметру газохода сначала от ближней стенки к дальней, а затем наоборот, останавливая ее в каждой измерительной точке. Измерения проводят одновременно. Показания манометров записывают в журнал. Измерения по второму диаметру газохода выполняют аналогично. Если после проведения измерений параллельные замеры по разности результатов между контрольной и рабочей трубками в каждой точке замера отличаются более чем на 15%, измерения проводят заново.

При проведении замеров одновременно измеряют температуру газа и разрежение в газоход, фиксируют барометрическое давление. Результаты всех измерений записывают в журнал.

Определяют количество газа. На измеряемом участке в газоход пневмометрическую трубку устанавливают в центре газохода, термометр и П-образный манометр в соответствии с рис. 1.2. Пневмометрическую трубку соединяют резиновыми шлангами с микроманометром. Приборы проверяют на герметичность, герметичность.

Замеры производят в течение необходимого отрезка времени через 10-15 мин. При этом показания микроманометра, температуры газа, его давления (или разрежения) барометрического давления, коэффициент пневмометрической трубки, диаметр газохода записывают в журнал.

5. Обработка результатов и оценка точности измерений. На основании проведенных замеров проводят следующие расчеты.

Динамический напор газа в точках измерения рассчитывают по формуле (1.2).

Плотность газа в газоход при нормальных условиях определяют по формуле (1.4), а при рабочих условиях по формуле (1.3).

Точки замеров динамического напора определяют по формуле (1.10).

Коэффициент распределения скоростей в газоход определяют с помощью формул (1.8, 1.9).

Скорость газа в центре газохода определяют по формуле (1.1).

Объем газа, проходящего через газоход, при рабочих условиях определяют по формуле (1.13), а объем газа для нормальных условий для влажного газа определяют

по формуле (1.14).

Максимальная ошибка при измерении скорости и объема газа в газоходе не должна превышать $\pm 10\%$ отн.

6. Требования безопасности. При определении скорости и объема газа в газоходах работающие должны быть обеспечены спецодеждой, необходимыми материалами и оборудованием в соответствии с требованиями безопасного проведения указанных работ на данном предприятии.

Площадки для производства замеров должны быть ограждены перилами и бортовыми листами согласно требованиям ГОСТа 12.2.062-81 «Общие правила безопасности для предприятий и организаций металлургической промышленности», утвержденные Гостехнадзором СССР.

Работы на высоте следует проводить в соответствии с СНиП Ш-4-80.

Проведение химических анализов должно проводиться в соответствии с ОСТ 48-252-83 «ССБГ. Продукция цветной металлургии. Методы анализа. Общие требования безопасности».

2. ЙОДОМЕГРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРНИСТОГО ГАЗА (ДИОКСИДА СЕРЫ)*

* Подготовлена Научно-исследовательским институтом санитарной и промышленной очистки газов (НИИОГаз), Всесоюзным научно-исследовательским и проектно-конструкторским институтом охраны окружающей природной среды в угольной промышленности (ВНИИОСуголь). Ответственные исполнители С.К. Федорова, А.М. Петрова.

1. Назначение. Методика применяется для определения концентрации диоксида серы в отходящих газах в диапазоне концентраций $3000-30000 \text{ мг/м}^3$ в присутствии триоксида серы. Относительная погрешность во всем интервале концентраций не превышает 1,36.

2. Метод измерения. Основан на свойствах растворов йода окислять диоксид серы

Раствором йода поглощают диоксид серы и затем, после полного окисления диоксида серы, оттитровывают избыток йода стандартным раствором (тиосульфата) натрия (метод обратного йодометрического титрования).

Мешают определению меркаптаны, мочевины, оксиды азота, сероводород, метанол, а также ионы Cr^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Pb^{4+} , V^{5+} , которые могут содержаться в золе (пыли), образующейся при сжигании топлива. Для устранения влияния вышеперечисленных ионов достаточно поместить в газозаборную трубку тампон из асбеста для улавливания пыли.

При проведении измерений возможны следующие ошибки.

Потери йода вследствие его летучести. Для устранения этой ошибки улавливание йода проводят раствором тиосульфата натрия.

Окисление I^- ионов кислородом воздуха

Окислению I^- ионов способствует понижение pH растворов, индуцирует окисление присутствие Cu^{++} , NO_2 , NO и действие солнечного света.

Для предотвращения окисления I^- титрование растворов следует проводить в интервале pH 4,5-7,6 и по возможности быстро. Стандартные растворы йода следует хранить в темных склянках: или закрытых шкафах.

При pH более 8 ионы гидроксила вызывают диспропорционирование йода.

Нарушение методики определения в отношении концентрации применяемых растворов и других условий протекания реакций.

3. Средства измерения. При проведении измерений должны применяться:

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

Крахмал растворимый, ГОСТ 10163-76; 0,5%-ный раствор, ГОСТ 4919-1-77.

Йод, стандарт-титр (фиксанал, нормадоза) 0,1 г-экв, ТУ-6-09-2540-72.

Натрий серноватистокислый (тиосульфат), стандарт-титр (фиксанал, нормадоза) 0,1 г-экв, ТУ-6-09-2540-72.

Аскарит, ТУ-6-09-4128-75.

Термометр ТЛ-2-2В-2, ГОСТ 215-73.

Манометр для точных измерений, ГОСТ 2405-63, ТУ 03548-66; класс точности 0,6 и 1,0.

Электроаспиратор со встроенными расходомерами ЭА-1, ТУ-25.11.1414-78 или водяной аспиратор.

Пробоотборная трубка из молибденового стекла диаметром 8-10 мм, ОСТ П ПО 735.002-73.

Секундомер механический, ГОСТ 5072-72К.

Склянка для промывания газов СВТ-25, ГОСТ 10378-73.

Барометр мембранный метеорологический МВ-3-1-04, ГОСТ 23696-79.

Бюретка 1-2-25-0,1, ГОСТ 20292-74.

Пипетки: 2-1-10, ГОСТ 20292-74,

2-1-100, ГОСТ 20292-74,

2-1-200, ГОСТ 20292-74,

2-1-20, ГОСТ 20292-74 .

Колба мерная 2-1000-2, ГОСТ 1770-74,

2-200-2, ГОСТ 1770-74.

Кран соединительный, стеклянный к3х-2-32-2,5, ГОСТ 7995-80.

Колба коническая.

Хлоркальциевая трубка.

Допускается замена указанных приборов на аналогичные или не уступающие по метрологическим характеристикам.

4. Проведение измерений. Приготавливают стандартный раствор С ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) = 0,1 моль/л из стандарт-титра 0,1 г-экв.

В колбу 1000 мл переносят содержимое стандарт-титра и доводят до метки дистиллированной водой.

Для анализа отходящих газов, содержащих диоксид серы от 3000 до 10000 мг/м³, используют раствор С ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) = 0,02 моль/л. Для газов, содержащих 10000-20000 мг/м³ диоксида серы, используют растворы С ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) = 0,05 моль/л.

Для газов, содержащих 20000 - 30000 мг/м³, используют растворы С ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) = 0,1 моль/л.

Для получения С ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) = 0,02 моль/л отбирают пипеткой на 200 мл раствора С ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) = 0,1 моль/л, переносят в мерную колбу на 1000 мл и

доводят до метки дистиллированной водой.

Для получения $C (Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 0,05$ моль/л отбирают пипеткой 100 мл раствора $C (Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 0,1$ моль/л, переносят в мерную колбу на 200 мл и доводят до метки дистиллированной водой.

Стандартный раствор серноватистокислого натрия для защиты от диоксида углерода рекомендуется хранить в темной склянке с пробкой, снабженной хлоркальциевой трубкой, заполненной аскаритом.

При правильном приготовлении и хорошем хранении титр раствора натрия серноватистокислого не изменяется в течение 2-3 мес.

Для приготовления стандартного раствора $C (I_2) = 0,1$ моль/л используют стандарт-титр йода - 0,1 г-экв. В колбу 1000 мл переносят содержимое стандарт-титра и доводят до метки дистиллированной водой.

Для анализа отходящих газов, содержащих диоксид серы от 3000 до 10000 мг/м³, используют раствор $C (I_2) = 0,02$ моль/л.

Для газов, содержащих $10^4 - 2 \cdot 10^4$ мг/м³ диоксида серы, используют растворы $C (I_2) = 0,05$ моль/л. Свыше $2 \cdot 10^4$ мг/м³ - растворы $C (I_2) = 0,1$ моль/л.

Для получения $C (I_2) = 0,02$ моль/л отбирают пипеткой на 200 мл раствора $C (I_2) = 0,1$ моль/л, переносят в мерную колбу на 200 мл и доводят до метки дистиллированной водой.

Для получения $C (I_2) = 0,05$ моль/л отбирают пипеткой 100 мл раствора $C (I_2) = 0,1$ моль/л, переносят в мерную колбу на 200 мл и доводят до метки дистиллированной водой.

Концентрация раствора йода может изменяться вследствие летучести йода, поэтому раствор необходимо хранить в сосудах с плотно пришлифованными стеклянными пробками. Раствор йода хранят в темной склянке.

Определение количества серноватистокислого натрия, необходимого на титрование 20 мл раствора йода. В коническую колбу заливают 20 мл стандартного раствора йода и титруют из бюретки стандартным раствором серноватистокислого натрия до соломенно-желтого цвета, затем добавляют 1-2 мл крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора.

Подготовка прибора. Собирают прибор, показанный на рис. 2.1. Прибор состоит из пробоотборной трубки 1, в которую помещен тампон из асбеста для улавливания пыли, крана 2, трех склянок для промывания газа 3, 4, 5, электроаспиратора 6 или водяного aspirатора, термометра 7 с баллончиком 7а для измерения температуры газа, отбираемого на анализ, манометра 8 для измерения разрежения в процессе отбора. Соединение частей прибора резиновыми шлангами должно быть сведено к минимуму и производиться встык.

Рис. 2.1. Схема прибора для анализа газа на диоксид серы йодометрическим методом

Перед началом анализа проверяют герметичность прибора. Закрывают кран 2 так, чтобы в прибор не поступал газ, включают электроаспиратор, устанавливают расход 250-500 мл/мин, и если в течение 3 мин поплавков реометра электроаспиратора упадет на дно, прибор считается герметичным.

Подсоединение прибора к газоходу. На газоходе просверливают отверстие диаметром 20-30 мм и приваривают к газоходу с наружной стороны штуцер высотой 30-40 мм.

Пробоотборную трубку вставляют в газоход через штуцер с резиновой или асбестовой пробкой на $1/3$ длины газохода. Прибор для отбора проб газа присоединяют через кран 2 резиновым шлангом встык к концу пробоотборной трубки, выходящей из газохода.

При *отборе* газа с большой запыленностью в *пробоотборную* трубку помещают фильтр из асбестового волокна.

Проведение анализа. Перед началом анализа трубку 1 промывают анализируемым газом. Для этого отключают краном 2 поглотительные сосуды 3, 4, 5; электроаспиратор подключают непосредственно к крану 2, устанавливают расход газа 250-500 см³/мин и пропускает газ в течение 1-2 мин. Выключают электроаспиратор.

В поглотительные склянки 3 и 4 заливают по 10 мл раствора йода, а в поглотительную склянку 5 - раствора натрия серноватистокислого 5 мл.

Открывают кран 2, отмечают время по секундомеру и одновременно начинают пропускать газ через склянки для промывания газов со скоростью 0,5-1 дм³/мин. Газ пропускают 15-20 мин до тех пор, пока в поглотительной склянке 3 окраска йода не станет светло-желтой. В этот момент останавливают секундомер и одновременно выключают электроаспиратор.

Количество пропущенного газа определяют по формуле

где V - объем пропущенного газа, дм³;

T - время пропускания газа, мин;

W - скорость пропускания газа, дм³/мин.

Отсоединяют поглотительные сосуды и переносят в лабораторию. Сливают содержимое сосудов в коническую колбу, тщательно промыв небольшим количеством дистиллированной воды склянки для промывания газов. Дистиллированную воду после промывания также сливают в коническую колбу. Отобранная проба не должна храниться более 1 ч.

Полученный раствор титруют раствором серноватистокислого натрия соответствующей концентрации до слабо-желтой окраски, затем добавляют 3-4 капли крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора.

Концентрацию диоксида серы в газе (мг/м^3) вычисляют по формуле

где a - количество серноватистокислого натрия, необходимое на титрование исходного количества йода, залитого в склянки для промывания газов (мл)

a_1 - количество серноватистокислого натрия, пошедшее на титрование остаточного количества йода после поглощения диоксида серы, мл;

v - содержание серноватистокислого натрия в стандартном растворе в зависимости от концентрации диоксида серы в газе составляет 0,02-0,05, или 0,1 моль/л;

V_0 - объем газа, отобранного на анализ, приведенный к нормальным условиям ($t = 0^\circ\text{C}$, давление 101325 Па);

где V - объем газа, отобранного на анализ, дм^3 ;

P - барометрическое давление, Па;

h - разрежение в приборе при отборе проб, Па;

t^0 - температура газа, измеряемая термометром, $^\circ\text{C}$;

f - упругость водяных паров при температуре отбора проб газа на анализ, Па.

Количество отобранных для анализа проб газа должно быть не менее трех.

5. Обработка результатов и оценка точности измерения. Концентрация диоксида серы определяется по формуле

6. Требования квалификации оператора. Все работы по настоящей методике может производить инженер или техник химической специальности, владеющий техникой анализа и прошедший инструктаж о правилах, работы с токсичными газами и химическими продуктами.

Отбор газовых проб на анализ может осуществлять лаборант.

7. Требования к технике безопасности. При отборе проб для определения объемов диоксида серы в выбросах в атмосферу должны соблюдаться общие правила безопасности для предприятий и организаций соответствующей отрасли.

В точке контроля параметров выбросов соединений серы в атмосферу подготавливается рабочее место, на котором устанавливается и закрепляется оборудование для измерений. Для этого должны быть оборудованы соответствующие площадки и столики.

Измерения на свечах, дымовых трубах должны осуществляться в соответствии с требованиями безопасности при работе на высоте по ГОСТу 12.2.003-74.

Участки газоходов, на которых проводится измерение, должны быть изолированы, если температура стенок выше 45°С.

При открывании штуцера на газоходе при газовых измерениях запрещается находиться против штуцера на случай выбивания из него газа.

При проведении инструментальных измерений по определению объема и содержания диоксида серы в газовых выбросах в атмосферу и химических анализов исполнитель должен быть в аккуратно подогнанной спецодежде (отсутствие развевающихся концов одежды, концов пояса, короткой обуви на низких каблуках и т.д.) и иметь индивидуальные средства защиты (фартук, ГОСТ 12.4.029-76; резиновые перчатки, ГОСТ 20010-74, респиратор типа «Лепесток», ГОСТ-12.4.028-76; рукавицы, ГОСТ 12.4.010-75 очки, ГОСТ 12.4.013-75; противогазы марки Б или В; каску). В зависимости от местных условий и параметров газов в газоходе работающим выдается спецодежда в соответствии с типовыми отраслевыми нормами бесплатной выдачи спецодежды, спецобуви и предохранительных приспособлений рабочим и служащим».

Диоксид серы является вредным веществом, воздействующий на органы дыхания, и относится, согласно ГОСТу 12.1.005-76, к веществам II класса опасности.

При выполнении анализов необходимо соблюдать «Основные правила безопасной работы в химических лабораториях», утвержденные Минхимпромом СССР.

Производственные помещения, в которых выполняют работы с газами, должны соответствовать требованиям СН 245-71 и обеспечиваться эффективной работой приточно-вытяжной вентиляции, оборудованной согласно ГОСТу 12.4.021-75 и обеспечивающей санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны производственных помещений по ГОСТу 12.1.005-76.

Лица, занятые на отборе и анализе проб газа, должны обеспечиваться лечебно-профилактическим питанием согласно «Перечню производств, профессий и должностей, работа в которых дает право на бесплатное лечебно-профилактическое питание в связи с особо вредными условиями труда», утвержденному Госкомтрудом СССР.

Химические реактивы должны храниться в специально предназначенных для каждого вещества местах в закрытых банках, склянка и других сосудах. На каждом сосуде должна быть этикетка с точным названием вещества и его характеристикой. Ядовитые химические вещества хранят в специальном шкафу или стальном ящике под замком с пломбой, снабженном вентиляцией.

При использовании и эксплуатации электроприборов в процессе анализа следует соблюдать «Правила технической эксплуатации электроустановок потребителей» и «Правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей» утвержденные ГОСЭНЕРГОНадзором.

Лица, занятые на отборе и анализе проб газа, должны проходить предварительные и периодические медицинские осмотры, обучение методам работы по отбору проб газа, их анализа, правилам обращения с защитными средствами по ГОСТу 12.01.004-79.

ВНИМАНИЕ! Поглотительный раствор ТХМ относится к сильнодействующим ядовитым веществам. Раствор особенно опасен при попадании в органы пищеварения. Поглотительный раствор в мерные пипетки отбирается с помощью резиновой груши. Категорически запрещается производить отбор проб раствора в пипетки ртом.

После окончания работ с газами необходимо произвести уборку рабочего места, тщательно вымыть руки, прополоскать рот.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРНИСТОГО ГАЗА (ДИОКСИДА СЕРЫ) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И ТОРОНА 1 В КАЧЕСТВЕ ИНДИКАТОРА*

* Подготовлена НИИОГазом, ВНИИОСуглем. Ответственные исполнители: Э.И. Акопов, С.К. Федорова, В.Г. Путилов, А.М. Петрова, Л.А. Чебыкина.

1. Назначение. Методика применяется для определения диоксида серы в отходящих газах в диапазоне концентраций 500-30000 мг/м³ в присутствии оксидов азота. Относительная погрешность во всем диапазоне концентраций не превышает 8%.

2. Метод измерения. Основан на свойствах пероксида водорода окислять диоксид серы в процессе его поглощения. Принципиальную схему реакции, протекающей при взаимодействии пероксида водорода с диоксидом серы, можно представить в следующем виде:

Количество образовавшейся серной кислоты пропорционально концентрации уловленного и окисленного диоксида серы, который определяют при титровании серной кислоты раствором хлористого бария в присутствии торона 1 в качестве индикатора. Ионы сульфата связывают ионы бария с образованием труднорастворимого соединения $BaSO_4$, выпадающего в осадок. Избыток ионов бария образует комплексное яркоокрашенное соединение с торонам 1.

Определению диоксида серы мешают примеси триоксида серы, сероводорода, ионов металлов, фосфаты, ионы аммония. Устранить мешающее влияние триоксида серы можно с помощью специальных фильтров.

Металлы могут содержаться в золе (пыли), образующейся при сжигании топлива. Использование фильтров в период отбора проб препятствует попаданию катионов в пробу. Для улавливания пыли достаточно поместить в газозаборную трубку тампон из асбестовой ваты.

Если pH поглотительного раствора менее 3,5 или более 9,8, то оценка вспученной концентрация диоксида серы *будет* соответственно повышена или занижена.

3. Средства измерения. При проведении измерений должны применяться:

Хлорид бария, стандарт-титр (фикеанал, нормадоза) 0,1 г-экв., ТУ -6-09-2540-72.

Пероксид водорода, 30%-ный водный раствор. ГОСТ 10329-75.

Изопропиловый спирт (изопропанол), ТУ-6-09-712-76.

Бензол-2-арсоновая кислота (1-А30-1) - 2-оксинафталин-3,6 - дисульфокислота тринатриевая соль (торон 1, нафтарсон, АРА NS), ТУ-6-09-05-192-74.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

Хлористоводородная кислота (соляная кислота), х.ч., ГОСТ 3118-77.

Термометр ТЛ-2 2-Б-2, ГОСТ 215-73.

Манометр для точных измерений, ГОСТ 2405-63 ТУ 03548-66, класс точности 0,6 и 1,0.

Водяной аспиратор или электроаспиратор со встроенными расходомерами ЭА-1 ТУ-25, 111414-78.

Пробоотборная трубка из молибденового стекла диаметром 8-10 мм, ОСТ П 00735002-73.

Барометр мембранный метеорологический МВЗ-1-04, ГОСТ 23696-79.

Склянка для промывания газов СНГ-25, ГОСТ 10378-73.

Поглотитель Рыхтера (ТУ-25-11-1081-75).

Посуда мерная лабораторная стеклянная:

бюретка 1-2-25-0.1, ГОСТ 20292-74.

пипетки 2-1-25, ГОСТ 20292-74.

колба мерная 2-1000-2, ГОСТ 1770-74.

2-100-2, ГОСТ 1770-74.

Кран соединительный стеклянный КЗХ-2-32-2.5, ГОСТ 7997-80.

Колба коническая.

Для устранения мешающего влияния триоксида серы рекомендуется использовать:

Базальтовое волокно высшей категории качества, РСТ УССР 5013-76.

Допускается замена указанных приборов на аналогичные или не уступающие им по метрологическим характеристикам.

4. Проведение измерения. Общие указания по проведению анализа по СТ СЭВ 804-77. Приготавливают стандартный раствор хлористого бария $C(BaCl_2) = 0,05$ моль/л из стандарт-титра 0,1 г-экв. В колбу 1000 мл переносят содержимое стандарт-титра и доводят до метки дистиллированной водой.

Для приготовления 100 мл 3%-ного раствора пероксида водорода в мерную колбу на 100 мл помещают 10 мл пероксида водорода и доводят до метки дистиллированной водой. Хранить раствор в холодильнике и пользоваться им не более одного месяца.

Для приготовления раствора торона 1 ($0,2 \pm 0,05$) г торона растворяют в 100 мл дистиллированной воды. Раствор хранить в полиэтиленовой посуде, так как в стеклянной раствор портится. Раствор устойчив в течение 1-2 мес.

Рис. 3.1. Схема прибора для анализа газа на диоксид серы методом с применением торона 1

Подготовка прибора. Собирают прибор, показанный на рис. 3.1. Прибор состоит из пробоотборной трубки 1, крана 2, склянки для промывания газа 3, электроасpirатора 7 (или водяного aspirатора), термометра 5 с баллончиком 4 для измерения температуры газа, отбираемого на анализ, манометра 6 для измерения разрежения в процессе отбора.

В присутствии триоксида серы для ее улавливания собирают прибор, изображенный на рис.3.2. Прибор состоит из пробоотборной трубки 1, крана 4, поглотителя 2, заполненного дистиллированной водой (20-30 мл) и подкисленной 1-2 каплями хлористо-водородной кислоты, гофрированной стеклянной трубки 3, заполненной базальтовым волокном*, склянки для промывания газа 5, электроасpirатора или водяного aspirатора 9, термометра 6 с баллончиком 7 для измерения температуры газа, отбираемого на анализ, манометра для измерения разрежения в процессе отбора 8.

* Гофрированная стеклянная трубка длиной 130 мм и диаметром 20 мм заполняется фильтровальным материалом так, чтобы сопротивление ее было 150 мм.вод.ст. при скорости прохождения газа 1-2 л/мин.

Соединение частей прибора резиновыми шлангами должно быть сведено к минимуму и производиться встык.

Рис. 3.2. Схема прибора для определения содержания диоксида серы в отходящих газах в присутствии триоксида серы

Перед началом анализа проверяют герметичность прибора. Закрывают кран 2 (или 4 - в присутствии триоксида серы) так, чтобы в прибор не поступал газ, включают электроасpirатор, устанавливают расход газа 250-500 мл/мин, и если в течение 3 мин поплавков реометра электроасpirатора упадет вниз до упора, прибор считается герметичным.

Подсоединение прибора к газоходу. На газоходе просверливают отверстие диаметром 20-30 мм и приваривают к газоходу с наружной стороны штуцер высотой 30-40 мм. Пробоотборную трубку вставляют в газоход через штуцер с резиновой или асбестовой пробкой на $\frac{1}{3}$ длины газохода. Прибор для отбора проб газа присоединяют через кран 2 резиновым шлангом встык к концу пробоотборной трубки, выходящей из газохода.

При отборе газа с запыленностью в пробоотборную трубку помещают фильтр из асбестового волокна.

Проведение анализа. Перед началом анализа трубку 1 промывают анализируемым газом. Для этого отключают краном 2 (или 4 - в присутствии триоксида серы) поглотительные сосуды, электроаспиратор подключают непосредственно к крану 2 (или 4-в присутствии триоксида серы), устанавливают расход газа 250-500 мл/мин и пропускает в течение 1-2 мин.

Выключают электроаспиратор, в поглотительную склянку 3 (в присутствии триоксида серы 5) заливают пипеткой 25 мл 3%-ного раствора пероксида водорода.

При концентрации диоксида серы в отходящей газе приблизительно от 5000 до 30000 мг/м³ приготавливают дополнительно до 7 (табл. 3.1) поглотительных склянок, в которые заливают пипеткой 25 мл 3%-ного раствора пероксида водорода.

Открывают кран 2 (или 4 в присутствии триоксида серы), включают секундомер и одновременно начинают пропускать газ через склянку для промывания газа.

Скорость пропускания газа определяют по табл. 3.1.

Выключает электроаспиратор, отсоединяют поглотительный сосуд 3 (в присутствии триоксида серы 5). Если отбирается несколько проб (в соответствии с табл. 3.1), то подсоединяется дополнительная склянка вместо сосуда 3 и далее отбор пробы ведут как указано выше.

Сосуды с отобранными пробами переносят в лабораторию для анализа.

Таблица 3.1

Объем проб газа, количество проб, отбираемых на анализ в зависимости от концентрации диоксида серы

Концентрация диоксида серы в отходящих газах, мг/м ³	Скорость пропускания газа, л/мин	Количество проб	Время отбора пробы, мин	Используемый поглотитель
500	3,0	1	20	Поглотитель Рихтера
1000	1,5	1	20	Поглотительная склянка
5000	1,0	3	5,0	То же
10000	1,0	5	3,0	"
20000	0,5	5	3,0	"

30000	0,5	7	2,0	"
-------	-----	---	-----	---

Количество пропущенного газа определяют по формуле

где V - объем пропущенного газа, дм^3 ;

T - время пропускания газа, мин;

W - скорость пропускания газа, $\text{дм}^3/\text{мин}$.

Сливают содержимое поглотительной склянки в коническую колбу, тщательно промывают склянку дистиллированной водой. Дистиллированную воду после промывания также сливают в коническую колбу. Отобранные для анализа пробы хранят не более трех дней.

К полученному раствору добавляют 4-кратный объем изопропилового спирта и две или три капли индикатора торона 1 и титруют при энергичном помешивании раствором хлористого бария от светло-желтого до густо-розового цвета, добавляя 2-3 капли хлористого бария в минуту.

Концентрацию диоксида серы в газе ($\text{мг}/\text{м}^3$) вычисляют по формуле

где b - количество раствора хлористого бария, пошедшего на титрование, мл;

V_0 - объем газа, отобранного на анализ, приведенный к нормальным условиям ($t = 0^\circ\text{C}$, давление 101325 Па), дм^3 ;

где V - объем газа, отобранного на анализ, дм^3 ;

P - барометрическое давление, Па ;

h - разрежение в приборе при отборе проб, Па ;

$^\circ\text{C}$ - температура газа, измеряемая термометром;

I - упругость водяных паров при температуре отбора проб газа на анализ.

В том случае, когда отбиралось несколько кратковременных проб в течение 20 мин, определяют содержание диоксида серы в каждой пробе, а результат представляют как среднее арифметическое от числа отобранных проб.

Количество отобранных серий кратковременных проб газа должно быть не менее трех за период 20 мин.

Требование к технике безопасности и квалификации оператора изложены в методике по определению диоксида серы йодометрическим методом.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРНИСТОГО ГАЗА (ДИОКСИДА СЕРЫ) ТЕТРАХЛОРМЕРКУРАТНЫМ МЕТОДОМ С ПАРАРОЗАНИЛИНОМ И ФОРМАЛЬДЕГИДОМ*

* Подготовлена ВНИИОСуглем. Ответственные исполнители:

А.М. Петрова, Л.А. Чебыкина, Л.М. Николаева, О.М. Заичкина, А.Г. Путилов, Н.Н. Чижов.

1. Назначение. Методика предназначена для определения содержания диоксида серы в отходящих газах в пределах от 10 до 10000 мг/м³. Погрешность измерения не превышает 8,7% от определяемой величины.

2. Метод измерений. Основан на взаимодействии дихлорсульфитомеркурата, образующегося в процессе поглощения диоксида серы раствором тетрахлормеркурата натрия (ТХМ), с метаналем и 4, 4', 4'' - триаминотрифенилметанолом. Образующееся при этом соединение окрашивает раствор в фиолетовый цвет, по интенсивности окраски которого с помощью фотоэлектроколориметра определяют содержание диоксида серы.

Определению мешают оксиды азота, озон и соли некоторых тяжелых металлов. Влияние оксидов азота устраняется добавлением сульфаминовой кислоты в поглотительный раствор, озона - выдерживанием пробы перед фотометрированием, солей тяжелых металлов - добавлением трилона Б и ортофосфорной кислоты.

3. Средства измерений, реактивы, материалы. Фотоэлектроколориметр типа ФЭК-56М, ТУЗ-3919-74 или КФО-ТУЗ-31371-76;

рН-метр типа рН-125, ТУ 25-052501-79;

весы аналитические ВЛР-200, ГОСТ 13076-77;

разновесы Г2-210, ГОСТ 7328-73;

секундомер СОС пр-26-2, ГОСТ 5072-72;

термометр с ценой деления 0,1°С, ГОСТ 215-73;

барометр-анероид ВАММ-1, ТУ 2511-1513-79;

вакуумметр типа ВТИ, ТУ 25051481-73;

газозаборная трубка с фильтровальным патроном;

насос мембранный со всасывающим и нагнетающим штуцерами*;

полиэтиленовый мешок;

поглотительные приборы (поглотительный прибор с пористой пластинкой и сосуд Дрекселя с пористым распылителем)**;

* В качестве насоса можно использовать автомобильный, оборудовав его всасывающим штуцером.

** Пористый распылитель (аквариумный распылитель воздуха) крепится к насадке сосуда Дрекселя с помощью силиконовой трубки. Тип поглотительного прибора выбирается в зависимости от содержания диоксида серы в газе по табл. 4.2.

аспиратор водяной или электрический со встроенными расходомерами, модель-822, ТУ 64-1-862-77;

колбы мерные 1-1000-2, ГОСТ 1770-74;

1-500-2, ГОСТ 1770-74;

1-250-2, ГОСТ 1770-74;

1-100-2, ГОСТ 1770-74;

1-50-2, ГОСТ 1770-74;

пипетки 1-2-0,5, ГОСТ 20292-74;

1-2-1, ГОСТ 20292-74;

1-2-2, ГОСТ 20292-74;

2-2-5, ГОСТ 20292-74;

2-2-10, ГОСТ 20292-74;

2-2-20, ГОСТ 20292-74;

бюретки 1-2-50-0,1, ГОСТ 20292-74;

1-2-100-0,1, ГОСТ 20292-74;

цилиндры 1-50, ГОСТ 1770-74;

1-100, ГОСТ 1770-74;

1-250, ГОСТ 1770-74;

1-1000, ГОСТ 1770-74.

(Допускается замена указанные приборов на аналогичные или на не уступающие по метрологическим характеристикам).

хлористоводородная кислота, х.ч., ГОСТ 3118-77;

уксусная кислота, х.ч., ГОСТ 61-75;

4, 4', 4'' - триаминотрифенилметанол (парарозанилин) гидроксид, ч., ТУ 6-09-07-704-76;

оксид ртути красный, ч.д.а., ТУ 6-09-3927-75, или желтый, ч.д.а., ГОСТ 5230-74;

хлорид натрия, х.ч., ГОСТ 4233-77;

сульфит натрия б/в, ч.д.а., ГОСТ 195-77;

трилон Б (дикалиевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), ТУ-6-09-11-762-76;

йод, стандарт-титр (фиксанал.нормадоза), 0,1 г-экв., ТУ-6-09-2540-72;

фосфорная кислота орто-, х.ч. (пл. 1.7), ГОСТ 655-80;

тиосульфат натрия, стандарт-титр (фиксанал, нормадоза), 0,1 г-экв-ДУ-6-06-2540-72;

крахмал растворимый, ч., ГОСТ 10163-76;

сульфаминовая кислота, х.ч., 17-6-09-2437-79;

гидроксид натрия, х.ч., ГОСТ 4328-77;

метаналь (формальдегид), 40%-ный раствор (формалин), ГОСТ 1625-45;

вода дистиллированная, 27-5 ТУ-6-09-2502-77;

активированный уголь, ОУ-А ГОСТ 4453-74;

фильтр обеззоленный (синяя лента), 17-6-09-16-78-77.

Проведение измерений. Приготовление:

1 н. раствора хлористоводородной кислоты: 80 мл концентрированной хлористоводородной кислоты растворяют в 1 л воды;

0,1 н. раствора гидроксида натрия: 2 г гидроксида натрия растворяют в 500 мл воды.

Поглотительный 0,04М раствор тетрахлормеркурата натрия получают путем смешения 8,66 г оксида ртути, 4,68 г хлорида натрия и 0,066 г трилона Б в конической колбе 250 мл растворяют 80 мл 1 н. раствора хлористоводородной кислоты. Перемешивают до полного растворения. Если осадок плохо растворяется, можно капнуть несколько капель концентрированной хлористоводородной кислоты.

Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 л и добавляют 500 мл дистиллированной воды; раствор перемешивают, закрывают пробкой и оставляют на сутки. Затем к раствору приливают 0,1 и, раствор гидроксида натрия до появления бледно- желтой окраски. После добавления щелочи содержимое колбы перемешивают, доводят объем до 1 л водой и фильтруют через плотный бумажный фильтр (синяя лента). Раствор должен быть прозрачным. Измеряют рН раствора с помощью рН-метра. Значение рН должно быть в пределах 5,4÷6,4. При необходимости рН доводят до нужного значения 0,1 и. раствором гидроксида натрия или хлористоводородной кислоты той же концентрации. Раствор устойчив в течение 6 мес.

Для получения раствора 4, 4', 4'' - триаминотрифенилметанолгидроксида 1 г его растворяют в 100 мл вода и оставляют на сутки. 20 мл полученного раствора отбирают в мерную колбу вместимостью 100 мл, приливают 8,3 мл концентрированной хлористоводородной кислоты и доводят до метки водой. Раствор должен быть янтарно- желтого цвета, при наличии красно-бурого оттенка его необходимо очистить. Для этого к раствору прибавляют 0,5 г измельченного активированного угля и встряхивают. Раствор фильтруют через плотный бумажный фильтр. 20 мл очищенного раствора помещают в мерную колбу на 250 мл, добавляют 50 мл концентрированной ортофосфорной кислоты и доводят объем в колбе водой до метки. Раствор хранят в темном месте при комнатной температуре в хорошо закрытой посуде. При этих условиях раствор устойчив в течение месяца.

Для приготовления 0,1 н. раствора йода используют стандарттитр йода - 0,1 г-экв. 0,01 н. раствор готовят разбавлением 0,1 н. раствора. Растворы хранят в темной склянке не более 10 дней.

Для получения 30%-ного раствора гидроксида натрия 30 г его растворяют в 70 мл воды.

Хлористоводородная кислота (1:5) получается путем добавления к 10 мл воды 2 мл концентрированной хлористоводородной кислоты.

Для приготовления 0,1 н. раствора тиосульфата натрия используют стандарт-титр-0,1 г-экв. 0,01 н. раствор готовят разбавлением 0,1 н. раствора. Раствор хранят в склянке из темного стекла не более 10 дней.

Для получения 0,2%-ного раствора крахмала 0,4 г его смешивают с 50 мл холодной воды и медленно приливают к 150 мл кипящей воды, нагревают, постоянно помешивая, до получения прозрачного раствора, затем охлаждают.

Раствор метанала 0,2% получают путем разбавления 1 мл 40%-ного раствора метанала (формалин) до 200 мл водой в мерной колбе. Раствор готовят перед использованием. Предварительно определяют содержание метанала в исходном растворе. В мерную колбу емкостью 500 мл вносят 10 мл исходного раствора метанала (формалин) и доводят объем до метки водой. После тщательного перемешивания 5 мл раствора переносят в коническую колбу на 250 мл, добавляют 40 мл 0,1н. раствора йода и по каплям 30%-ный раствор гидроксида натрия до бледно-желтой окраски. Колбу закрывают пробкой и помещают на 10 мин в темное место, после чего осторожно прибавляют 5 мл хлористоводородной кислоты (1:5) и вновь оставляют на 10 мин в темном месте. Затем в колбу вносят 100-150 мл воды и оттитровывают избыток йода 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Одновременно делают холостое титрование, при котором вместо раствора метанала добавляют 5 мл воды. Содержание метанала в 100 мл раствора рассчитывают следующим образом:

где C - содержание метанала в растворе, г;

V_K - количество тиосульфата натрия, пошедшее на титрование холостой пробы йода, мл;

V_p - количество тиосульфата натрия, пошедшее на титрование рабочей пробы, мл;

1,5 - количество метанала, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора йода;

V_n - общий объем разбавленного раствора метанала, мл, ($V_n = 500$ мл);

b - объем пробы, взятый для анализа ($b = 5$ мл);

a - объем раствора метанала (формалина), взятый для приготовления разбавленного раствора ($a = 10$ мл).

Сульфаминовая кислота, 0,06%-ный раствор:

0,06 г сульфаминовой кислоты растворяют в 100 мл тетрахлормеркурата натрия. Раствор хранят в плотно закрытой темной посуде не более 2 дней.

Уксусная кислота, 2М раствор:

114 мл концентрированной уксусной кислоты растворяют в 1 л воды.

Исходный стандартный раствор сульфита натрия с концентрацией 0,1 мг/мл:

0,2 г безводного сульфита натрия помещают в мерную колбу вместимостью 1000 мл и доводят объем до метки прокипяченной дистиллированной водой. Точное содержание диоксида серы в исходном стандартном растворе определяют йодометрически. Для этого в конические колбы с притертой пробкой вместимостью 250 мл вносят по 5 мл 2М раствора уксусной кислоты, по 10 мл 0,01 н. раствора йода. Затем в одну из колб (сравнения) прибавляют 20 мл воды, в другую - 20 мл исходного раствора сульфита натрия и через 5 мин титруют 0,01 н. раствором тиосульфата натрия, применяя в качестве индикатора крахмал. Содержание диоксида серы в исходном стандартном растворе рассчитывают по формуле

где $C_{исх}$ - содержание диоксида серы в исходном стандартном растворе, мг/мл;

V_k - объем тиосульфата натрия, *пошедшего* на титрование контрольной пробы, мл;

V_p - объем тиосульфата натрия, *пошедшего* на титрование рабочей пробы, мл;

V - объем раствора сульфита натрия, взятый для титрования, мл;

N - нормальность тиосульфата натрия;

$\mathcal{E}_{SO_2}$ - эквивалент диоксида серы, соответствующий 1 мл 0,01 н. раствора йода; $\mathcal{E}_{SO_2} = 32$ мг/мл.

Определение содержания диоксида серы в исходном стандартном растворе проводят 5 раз. Раствор хранят не более 30 мин.

Рабочий стандартный раствор сульфита натрия с содержанием диоксида серы 0,005 мг/мл готовят разбавлением исходного стандартного раствора. Объем исходного стандартного раствора V_1 , необходимого для приготовления рабочего стандартного раствора, рассчитывают по формуле

где $C_{исх}$ - содержание диоксида серы в исходном стандартном растворе, мг/мл.

Рассчитанный по формуле (4.3) объем исходного стандартного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят объем до метки поглотительным раствором тетрахлормеркурата натрия и тщательно перемешивают. Раствор хранят в течение дня.

Построение градуировочного графика. Градуировочный график, выражающий зависимость оптической плотности от концентрации диоксида серы, строят по 3-5 сериям градуировочных растворов. Каждую серию, состоящую из пяти

градуировочных растворов, готовят из свежеприготовленного рабочего стандартного раствора сульфита натрия.

Градуировочные растворы готовят в мерных колбах вместимостью 50 мл, соблюдая следующий порядок сливания растворов: в колбу вносят рабочий стандартный раствор сульфита натрия (в соответствии с табл. 4.1) пипетками с одним делением (объемы 3 и 4 отбирают двумя пипетками 1 + 2 мл и 2 + 2 мл соответственно), 5 мл сульфаминовой кислоты, 10 мл раствора 4, 4', 4'' - триаминотрифенилметанол гидроксида, 10 мл 0,2%-ного раствора метанала. Объем в колбах доводят до метки водой, тщательно перемешивают. Оптическую плотность растворов измеряют через 25 мин в кюветах с толщиной поглощающего слоя 20 мм при длине волны 572 нм относительно воды. Кроме того, измеряют оптическую плотность раствора сравнения, который содержит все компоненты кроме сульфата натрия. При дальнейших расчетах берется разность значений оптической плотности растворов, содержащих сульфит-ион, и раствора сравнения.

Таблица 4.1

Шкала стандартов

Объем рабочего стандартного раствора, мл	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Вода дистиллированная, мл	до 50 мл в каждую колбу				
Содержание диоксида серы в 50 мл градуировочного раствора, мг	0,005	0,01	0,015	0,02	0,025

Проверку градуировочного графика следует проводить при смене партия реактивов, но не реже одного раза в 3 мес.

Отбор газа на анализ. 1-й способ. Перед отбором газа собирают установку (рис.4.1), не вводя трубку 2 в газоход 1.

Проверяют схему на герметичность. Для этого плотно закрывают отверстие для входа газа в трубке 2 резиновой пробкой, включают электроаспиратор 9, создавая разрежение в установке. Если в течение 3 мин поплавков реометра достигнет нулевой отметки, установка считается герметичной.

Рис. 4.1. Схема отбора газов из газохода в поглотительный сосуд:

1 - газоход, 2 - газозаборная трубка с фильтровальным патроном, 3 - 3-ходовые краны, 4 - поглотительный прибор, 5 - пористый распылитель, 6 - термометр, 7 - вакуумметр, 8 - каплеуловитель, 9 - электроаспиратор

Отключают поглотительный прибор от системы с помощью 3-ходовых кранов, вставляют трубку в газоход, включают аспиратор, устанавливают максимальный расход газа по ротаметру, промывают и прогревают систему анализируемым газом в течение 3-5 мин, после чего устанавливают расход газа 0,5 л/мин и отключают аспиратор. Прогрев системы необходим для исключения конденсации влаги в газоотборном тракте.

Заливают в поглотительный прибор раствор тетрахлормеркурата натрия (ТХМ) добавляют на каждые 10 мл ТХМ 1 мл 0,06%-ного раствора сульфаминовой кислоты для устранения влияния оксидов азота, открывают краны 3, включают электроаспиратор и протягивают газ со скоростью 0,5 л/мин. Во время отбора пробы газа измеряют температуру по термометру 6 и разрежение по вакуумметру 7. Объем поглотительного раствора и объем протягиваемого газа, а также поглотительный сосуд выбирают в зависимости от концентрации диоксида серы по табл. 4.2.

Таблица 4.2

Объем пробы газа и поглотительного раствора в зависимости от концентрации диоксида серы

Концентрация диоксида серы, мг/м ³	Поглотительный сосуд	Объем отбираемого газа, л	Объем поглотительного раствора, заливаемого в поглотительный прибор, мл	Объем поглотительного раствора, отбираемого на анализ, мл
10-50	Поглотительный прибор с пористой пластинкой	1	10	5
50-100	Сосуд Дрекслея с пористым распылителем	0,5	50	5
500-5000	То же	0,5	100	1
5000-10000	-"-	0,5	160	0,5

Объем пропущенного через поглотительный прибор газа контролируется с помощью ротаметра и секундомера при использовании электроасpirатора или по объему вытекшей из aspirатора воды при использовании водяного aspirатора. Количество отобранных для анализа проб газа должно быть не менее трех. Общее время, в течение которого производится отбор газа, должно составлять 20 мин. В связи с этим количество отбираемых проб может увеличиться.

Отобранные для анализа пробы хранятся не более одних суток.

2-й способ отбора проб. Собирают установку (рис.4.2), не подсоединяя полиэтиленовый мешок. Промывают и прогревают трубку анализируемым газом с помощью насоса в течение 5 мин. Затем к выхлопному штуцеру насоса подсоединяют полиэтиленовый мешок и закачивает в него анализируемый газ в течение 20 шт. Во избежание конденсации температура газа перед мешком не должна превышать 50 °С.

Рис. 4.2. Схема отбора газов из газохода в полиэтиленовый мешок:

1 - газоход, 2 - газозаборная трубка, 3 - фильтровальный патрон, 4 - насос, 5 - полиэтиленовый мешок, 6 - пружина, 7 - клапан

Отобранный в полиэтиленовый мешок газ транспортируют в лабораторию. Выдерживают мешок в условиях лаборатории 30 мин. Собирают установку, как показано на рис. 4.3. Проверяют установку на герметичность. Для этого зажимают шланг перед поглотительным прибором и открывают кран 6 на водяном aspirаторе. Если уровень воды в aspirаторе, понизившись в первоначальный момент, остается затем постоянным, система считается герметичной. Дальнейший отбор пробы газа производят, как в 1-м способе. Газ должен быть отобран из мешка в поглотительные приборы не позднее 3 ч после его отбора из газохода.

Проведение анализа. В соответствии с табл. 4.2 отбирают на анализ определенный объем пробы из поглотительного прибора в верную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 10 мл раствора 4, 4', 4'' - триаминотрифенилметанола, 10 мл раствора метанола, доводят объем дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Рис. 4.3. Схема отбора газов на анализ в поглотительный сосуд из полиэтиленового мешка:

1 - полиэтиленовый мешок, 2 - поглотительный прибор, 3 - пористый распылитель, 4 - водяной aspirатор, 5 - мерный цилиндр, 6 - кран

Оптическую плотность растворов измеряют через 25 мин, как описано выше.

Количество диоксида серы в пробе определяют с помощью градуировочного графика по разности значений оптической плотности пробы и раствора сравнения.

5. Обработка результатов измерений. Объем газа, пропущенного через поглотительный прибор, равен объему воды, вытекшей из аспиратора (при использовании водяного аспиратора).

При использовании электрического аспиратора объем пропущенного через поглотительный прибор газа (V_r л) рассчитывают по формуле

где w - скорость отбора газа, л/мин;

τ - время отбора, с.

Объем газа, приведенный к нормальным условиям (V_0), рассчитывают по формулам:

при отборе газа на анализ из полиэтиленового мешка

при отборе газа на анализ из газохода

где V_r - объем пропущенного через поглотитель газа при условиях отбора, л;

P - барометрическое давление, Па;

P_p - разрежение у ротаметра, замеренное при отборе из газохода, Па;

P_0 - давление при нормальных условиях, Па;

t - температура воздуха в лаборатории, °C;

t_p - температура газа перед ротаметром, °C.

Концентрацию диоксида серы в анализируемом газе рассчитывают по формуле

где C - концентрация диоксида серы в анализируемом газе, мг/нм³

a - содержание диоксида серы в отобранной на анализ части поглотительного раствора, найденное по графику, мг;

V_n - общий объем поглотительного раствора, мл;

b - объем поглотительного раствора, отобранный для анализа, мл;

V_0 - объем пропущенного через поглотитель газа, приведенный к нормальным условиям, л.

По полученным результатам рассчитывают среднее арифметическое значение результатов анализа (C):

где $C_1, C_2 \dots C_n$ - концентрация диоксида серы в пробах, мг/нм³.

6. Требование к квалификации оператора. Все работы по настоящей методике может производить инженер или техник химической специальности, владеющий техникой анализа и прошедший инструктаж о правилах работы с токсичными газами и химическими веществами.

Отбор газовых проб на анализ может осуществлять лаборант.

7. Требования к технике безопасности. Перед началом работы по отбору проб газов сотрудники должны быть ознакомлены с действующими на производстве правилами техники безопасности.

Работы, связанные с отбором проб на высоте, допускается проводить только при наличии прочных и устойчивых площадок, огражденных перилами высотой 1 м и бортовыми досками.

Запрещается устройство временных настилов на случайных опорах (бочках, кирпичах и т.д.). Запрещается ставить леса и подмости на конструктивные элементы, не рассчитанные на дополнительную нагрузку, а также крепить их к малоустойчивым частям здания.

Складывать инструменты, аппаратуру на рабочей площадке допускается при условии, что приняты меры против их падения вниз (скольжения, сдувания ветром, проскакивания сквозь щели в настиле и т.д.).

Работы при анализе проб газа должны выполняться с соблюдением требований техники безопасности, регламентируемых «Основными правилами безопасной работы в химической лаборатории» утвержденными Государственным комитетом химической промышленности при Госплане СССР 10 П 1964 г.

ВНИМАНИЕ! Поглотительный раствор ТХМ относится к сильно действующим ядовитым веществам. Раствор особенно опасен при попадании в органы пищеварения. Поглотительный раствор в мерные пипетки отбирается с помощью резиновой груши. Категорически запрещается производить отбор растворов в пипетки ртом.

Примечание. Для отбора запыленного газа рекомендуется использовать газозаборную трубку с фильтровальным патроном (рис. 4.4).

В качестве фильтрующего элемента в патронах могут быть использованы фильтры ФПП (при температуре газов до 60 °С), фторопластовая стружка (до 250 °С), стекловата (до 500 °С).

Рис. 4.4. Газозаборная трубка из нержавеющей стали:

1 - прокладка, 2 - трубка, 3 - переходник, 4 - прокладка, 5 - гильза, 6 - стакан, 7 - указатель, 8 - наконечник. *Размеры для справок. ** Размер L по усмотрению заказчика

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРШСТОГО ГАЗА (ДИОКСИДА СЕРЫ) ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ*

* Подготовлена НПО «Минудобрения», Научным институтом удобрений и инсектофунгицидов им. Я.В. Самойлова (НИУИФ/ Ответственные исполнители: П.М. Зайцев, А.Н. Зужин.

1. Назначение. Методика предназначена для определения содержания диоксида серы в пределах 20-300 мг/м³ и более.

2. Метод измерений. Основан на окислении диоксида серы, найденного на фторопластовую стружку большой поверхности, щелочным раствором хлората калия и дальнейшем определении выделившихся хлорид-ионов потенциометрическим методом в помощь хлорид-селективного электрода. Оксиды азота и диоксид углерода не мешают определению диоксида серы.

3. Средства измерений: рН-метр типа рН-340, рН-121, ЭВ-74 или другой аналогичный рН-метр;

электрод хлорид-селективный по ТУ 25.05.1910-80;

электрод вспомогательный проточный хлорсеребряный ЭВЛ-1МЗ, по ГОСТ 5.1682-72;

весы аналитические ВЛА-200, ГОСТ 13076-77 или ВЛР-200, ГОСТ 19941-74;

разновесы, ГОСТ 7328-73;

секундомер, ГОСТ 5072-79;

термометр с ценой деления 0,1 °С, ГОСТ 215-73;

барометр-анероид, ГОСТ 6359-75;

ртутный манометр;

вакуумный насос типа ВН-461 или аналогичный;

мешалка магнитная типа ММ-2 или аналогичная;

пробоотборник специальной конструкции;

установка для промывания поглощающих кассет, выполненная из стекла;

водоструйный насос Ветцеля или аналогичный;

аспиратор электрический типа ЭА-1, ПТУ-4;

поглотительные кассеты (рис. 5.1);

колба эвакуированная из толстостенного стекла, вместимостью 1-2 дм³ для пределов содержания диоксида серы в газе от 500 мг/м³ и выше;

колбы мерные тип 1, кл.2, ГОСТ 1770-74, вместимостью 1000, 500, 100, 25 см³;

пипетка мерная с делениями 5,1 см³;

пипетки мерные с одной меткой, объемом 50 см³, ГОСТ 20292-7;

цилиндры, ГОСТ 1770-74, вместимостью 25, 250 см³;

колба Бунзена вместимостью 0,5 дм³;

калия хлорат, х.ч., ГОСТ 4235-65;

калий хлорид, х.ч., ГОСТ 4234-69;

натрия ацетат, ТУ-6-09-1567-72;

калия нитрат, Ч.Д.&., х.ч., ГОСТ 4217-77;

спирт этиловый ректифицированный технический, ГОСТ 18300-72;

фенолфталеин (индикатор), ГОСТ 5750-72, 1%-ный спиртовой раствор;

вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72;

гидроксид натрия, ГОСТ 4328-77, 50%-ный раствор;

азотная кислота, ч.д.а. или х.ч., ГОСТ 4461-77;

уксусная кислота, ледяная, х.ч., ч.д.а., ГОСТ 61-69.

Рис. 5.1. Пробоотборник

Пробоотборник (рис. 5.1) представляет собой трубку 1 из нержавеющей стали с резьбой на каждом конце. Внутри пробоотборника помещается сменная цилиндрическая кассета, изготовленная из стекла, содержащая жидкий поглотитель на инертном носителе. В качестве инертного носителя применяют фторопластовую стружку сечением 0,1 x 0,1 мм. В конструкции пробоотборника предусмотрены две закручивающиеся жесткие заглушки 3, имеющие отверстие для подачи и выхода анализируемого газа через внутреннюю часть кассеты. К концам приварены металлические трубки, с помощью которых к пробоотборнику присоединяют эвакуированную колбу (длинная трубка), и короткая трубка, на которую одевается загнутая фторопластовая трубка 4.

На длинную металлическую трубку нанизывают резиновую пробку № 45 или № 50 в зависимости от диаметра патрубка пробоотборной трубки, которая плотно вставляется в патрубок пробоотборной трубки во время отбора пробы газа. Этим самым предотвращают подсос во время отбора пробы газа и нахождение пробоотборника в одном месте газохода. Заглушки пробоотборника имеют кольцевые прокладки 2 из мягкого материала (резины и др.) для создания плотного контакта между заглушкой и кассетой пробоотборника.

Вставка к хлорид-селективному электроду. Отечественная промышленность выпускает хлорид-селективные электроды ЭМ-С1-01. В случае их нестабильной работы, что связано с недостаточно плотным покрытием хлоридом серебра серебряной проволоки, необходимо изменить конструкцию хлорсеребряного электрода в соответствии с (рис.5.2). На стеклянную трубку хлорид-селективного электрода 2 помещают резиновую пробку № 8 (1) для предотвращения выливания электродной жидкости. Затем приваривают или приклеивают герметично

стеклянную трубку 3 так, чтобы расстояние между концом серебряной проволоки 4' и срезом трубки было 1-1,5 см. Получившееся пространство заполняют 50-70 мг $AgCl$ и заливают насыщенным раствором KCl . Конец трубки плотно закрывают резиновой пробкой 8. В качестве электролитического ключа используют полиэтиленовую полоску 7 шириной 1,5-2 мм.

4. Проведение измерений. Изготавливают несколько резиновых (резина вакуумная) прокладок с отверстием в центре диаметром 1-4 мм. Диаметр резиновой прокладки на 2-2,5 мм больше внутреннего диаметра кассеты. Толщина резиновой прокладки 4-6 мм. Прокладки предотвращают выпадение фторопластовой насадки и выливание поглотительного раствора.

Кассету подготавливают к измерению, для чего вставляют в нее подготовленную резиновую пробку (рис. 5.3).

Кассета заполняется фторопластовой стружкой сечением 0,1 x 0,1 и фиксируется второй резиновой прокладкой. Нижнюю часть подготовленной таким образом кассеты плотно вставляют в резиновую пробку колбы Бунзена, включают водоструйный насос, вносят в кассету через отверстие в резиновой прокладке 0,5 мл поглотительного раствора и просасывают воздух до тех пор, пока раствор не займет одну четверть кассеты. После этого водоструйный насос выключают, а кассету извлекают из колбы Бунзена и закрывают с обеих сторон резиновыми пробками. Заполненную кассету хранят и переносят в вертикальном положении.

Отбор проб газа осуществляется с помощью пробоотборника (рис. 5.4), внутри которого помещается поглотительная кассета. К входному концу пробоотборника присоединяется фильтр АФА и фиксируется загнутой фторопластовой трубкой. Для запыленных газов необходимо применять фильтр АФА, что предотвращает попадание мелких частиц в поглотительную кассету.

В качестве побудителя расхода применяют электрический аспиратор с системой приборов для измерения пропущенного объема газа - термометром, манометром, ротаметром.

Один $дм^3$ ацетатного буферного раствора содержит 1 М ацетата натрия, 1 М уксусной кислоты, 0,4 М нитрата калия. До pH - 4,5 буферный раствор доводят уксусной кислотой или раствором гидроксида натрия.

Рис. 5.2. Схема хлорсеребряного электрода:

1 - резиновая пробка № 8, 2 - стеклянная трубка электрода, 3 - спай, 4 - серебряная проволока, 5 - хлористое серебро, 6 - стеклянная вставка, 7 - электрический ключ, 8 - резиновая пробка

Рис. 5.4. Схема установки пробоотбора:

1 - пробоотборник, 2 - пробка. 3 - склянка Дрекслея, 4 - термометр, 5 - тройник, 6 - ртутный манометр, 7 - аспиратор

Стандартный 0,1 М раствор KCl готовят следующим образом: 3,7279 г высушенного KCl помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в 200 см³ дистиллированной воды, приливают 250 см³ буферного раствора и доводят водой до метки. $1 \cdot 10^{-2}$ М раствор KCl готовят разбавлением в 10 раз 0,1 М раствора KCl , для чего 60 см³ раствора 0,1 М KCl переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, прибавляют 225 см³ буферного раствора, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Аналогично готовят стандартные растворы KCl с концентрацией 10^{-3} М и 10^{-4} М. Растворы сохраняются длительное время.

Построение калибровочного графика. В стакан емкостью 50 см³ наливают 20-30 см³ приготовленных стандартных растворов, ставят на магнитную мешалку, погружают электроды в раствор, измеряют ЭДС. Измерения проводят после установления постоянной величины ЭДС. Перед погружением электродов в новый раствор их тщательно промывают большим количеством воды и осушают фильтровальной бумагой. По полученным данным строят на бумаге с полулогарифмической сеткой калибровочный *график*, нанося на ось абсцисс логарифм концентрации хлорида калия, а на ось ординат - ЭДС (мВ). Проверку калибровочного графика проводят по двум первым точкам калибровочной кривой, каждый раз перед началом измерений.

Приготовление поглотительного раствора. Приготовление 50%-ного раствора гидроксида натрия. В стаканчик емкостью 50 см³ наливают 20 см³ дистиллированной воды, затем добавляют постепенно 20 г кристаллического гидроксида натрия и при интенсивном перемешивании растворяют. После охлаждения раствор переносят в колбу на 50 см³ и закрывают стеклянной пробкой.

Поглотительный раствор готовят следующим образом: берут 2 см³ 50%-ного раствора $NaOH$, добавляют 0,5 г хлората калия и тщательно перемешивают. Хранить поглотительный раствор можно в стеклянной колбе, закрытой пробкой. Поглотительный раствор сохраняется продолжительное время. Перед нанесением поглотительного раствора в кассету жидкость в колбе встряхивают.

Отбор пробы газа с помощью электрического аспиратора. Перед отбором пробы газа кассету с твердым носителем заполняют жидким поглотителем, для чего в горловину колбы Бунзена, соединенную с водоструйным насосом, вставляют

резиновую пробку с кассетой. Включают водоструйный насос и пипеткой вносят в кассету $0,5 \text{ см}^3$ поглотительного раствора. При заполнении раствором NaOH на 1,5-2 см высоты кассеты, что наблюдается визуально, отключают водоструйный насос. Кассета закрывается с двух сторон резиновыми пробками. Заполненные кассеты хранятся и транспортируются только в вертикальном положении, причем входная часть кассеты направлена вверх.

У пробоотборной точки быстро вынимают пробки из кассеты, вставляют ее в пробоотборник и плотно закрывают его, завинчивая заглушкой. Перед отбором пробы собирают установку, представленную на рис. 5.4. С помощью резинового вакуумного шланга подключают измерительную систему с электрическим аспиратором к дивному концу металлической трубки заглушки пробоотборника. На короткий конец второй заглушки одевают загнутую заборную тефлоновую трубку, закрепляя с ее помощью фильтр АФА. Помещают пробоотборник в газоходе (при этом носик загнутой трубки направляется вдоль газового потока) и плотно закрывают пробкой пробоотборный патрубок пробоотборной точки. Выдерживают пробоотборник в газоходе 2 мин для принятия температуры газа, затем включают аспирационное устройство и отбирают пробу газа со скоростью $0,5\text{-}5 \text{ дм}^3/\text{мин}$. При концентрации SO_2 в газе от 3 до 500 мг/нм^3 необходимо пропустить через пробоотборник от 200 до 1 дм^3 газа соответственно. Для более высокой концентрации SO_2 в газе отбор вести со скоростью до $0,5 \text{ дм}^3/\text{мин}$, объем отобранного газа не должен превышать $1\text{-}2 \text{ дм}^3$.

После отбора пробы газа 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 $150\text{-}200^\circ\text{C}$. Для более высокой температуры газа отбор вести, предварительно охладив газ, применяя метод внешней фильтрации.

Расчет отобранного объема сухого газа (с.г.):

где V_0 - объем отобранного газа, приведенный к нормальным условиям, дм^3 ; $P_{\text{атм}}$ - атмосферное давление, измеренное барометром, мм рт.ст; $P_{\text{разр}}$ - разрежение на линии всасывания, мм рт.ст; $P_{\text{вод}}$ - давление насыщенных паров вода при температуре газа, входящего в аспирационное устройство, мм рт.ст; $V_{\text{проп}}$ - объем пропущенного газа через кассету

где W - скорость, с которой газ прокачивается через пробоотборник, $\text{дм}^3/\text{мин}$; T - время отбора, определяемое по секундомеру, t - температура газа, поступающего в аспирационное устройство, $^{\circ}\text{C}$.

Отбор проб газа с помощью эвакуированных сосудов. Определение вместимости эвакуированных сосудов. Определение вместимости эвакуированного сосуда необходимо проводить гравиметрическим методом по воде с погрешностью $\pm 1 \text{ см}^3$ по ГОСТу 8.100-73. Для эвакуации могут быть использованы толстостенные стеклянные колбы «остью не более 2 дм^3 или бутылки из-под шампанского, которые выдерживают значительные давления. Пробку с вакуумным краном плотно вставляют в колбу (бутылку). Затем, подготовленную колбу с краном проверяют на герметичность. Для этого подсоединяют колбу с краном к вакуумной системе и эвакуируют колбу до разрежения 640-680 мм рт.ст. Вакуумный насос выключают и следят за показаниями манометра. Если они не меняются в течение 2-3 мин, то колба с краном герметична. Если изменяются, то необходимо притереть кран и более плотно поджать пробку. Предварительно необходимо убедиться в герметичности самой системы замера вакуума. Для этого отверстие шланга, через который проводят эвакуирование колбы, плотно закрывают стеклянной палочкой и создают в системе разрежение 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 снова проверить на герметичность системы.

Для соединения пробоотборника и эвакуированной колбы (бутыли) во время отбора пробы газа целесообразно применять вакуумный шланг.

При подсоединении бутылки (колбы) к системе замера разрежения давление в бутылке (колбе) увеличивается, так как подсоединяется часть измерительной системы, имеющей движение, равное атмосферному. Для определения поправки газа в колбе проводят следующий эксперимент.

Колбу (бутылку) откачивают до разрежения 400-500 мм рт.ст. (P_i). Закрывают вакуумный кран колбы и отсоединяют колбу от измерительной системы. При этом измерительная система, соединяясь с атмосферой, принимает атмосферное давление. Снова подсоединяют колбу к измерительной системе, открывают кран и измеряют разрежение P_{i+1} . Затем закрывают кран колбы, отсоединяют колбу от измерительной системы. После этого повторяют указанные операции до тех пор, пока разрежение в колбе (бутылке) не станет 15-20 мм рт.ст. Такую серию замеров разрежения необходимо провести по 3-4 раза для каждой колбы (бутылки). По полученным данным подсчитывают $\Delta P_i = P_i - P_{i+1}$ и строят *график* зависимости ΔP_i от P_i , откладывая на оси ординат ΔP_i , а на оси абсцисс соответствующее значение P_i . Калибровочный график представляет собой линейную зависимость.

Алгоритм отбора пробы газа. Наливают *в колбу* для эвакуирования $20 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}$ для исключения влияния паров воды на отбираемый объем пробы газа, плотно закрывают ее пробкой с вакуумным краном, эвакуируют колбу до разрежения 853-960 гПа (640-720 мм рт.ст.) и проверяют ее на 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 измерить разрежение в колбе с последующей проверкой на герметичность. У пробоотборной точки быстро вынимают пробки из кассеты, вставляют ее в пробоотборник и плотно закрывают его, закручивая заглушками.

Перед отбором пробы конец трубки крана эвакуированной колбы с помощью резинового вакуумного шланга соединяют с длинным концом металлической трубки заглушки пробоотборника. На короткий конец второй заглушки надевают загнутую заборную тефлоновую трубку, помещают пробоотборник в газоход, при этом носик загнутой трубки направляют вдоль газового потока и плотно закрывают пробкой пробоотборника патрубков пробоотборной точки. Выдерживают пробоотборник в газоходе 2 мин для принятия температуры газа, затем открывают вакуумный кран и отбирают пробу газа в течение 2-3 мин. Затем закрывают кран, вынимают пробоотборник из газохода, отвинчивают заглушку и быстро вынимают кассету из пробоотборника, закрывают ее с обеих сторон теми же резиновыми пробками. Кассету помещают в полиэтиленовый мешочек. Колбу выдерживают в лаборатории в течение 30 мин и затем измеряют разрежение ($P_{\text{кон}}$). По значению $P_{\text{кон}}$ и калибровочному графику находят величину направления разрежения газа в колбе (ΔP).

Расчет отобранного объема пробы сухого газа:

где V_0 - объем отобранного сухого газа, приведенный к нормальным условиям, дм^3 ; $P_{\text{нач}}$, $P_{\text{кон}}$ - разрежение в колбе соответственно до и после отбора пробы газа, гПа (мм рт.ст.); V_k - вместимость колбы, дм^3 ; t - температура в лаборатории, $^{\circ}\text{C}$; ΔP - поправка на разрежение в колбе при подключении ее к системе измерения, гПа (мм рт.ст.); 0,02 - объем дистиллированной воды в эвакуированной колбе, дм^3 .

Ход определения. После отбора пробы газа кассету подсоединяют к системе ее промывки (рис. 5.5). Для этого сначала готовят промывную жидкость в колбе (I) емкостью 25 мл. Промывная жидкость состоит из 3 см^3 азотной кислоты, необходимой для нейтрализации поглотительного раствора, $12,5 \text{ см}^3$ ацетатного буферного раствора и 2-3 капель раствора фенолфталеина. Затем полученный раствор доводят водой до метки и тщательно перемешивают. Приготовленный

раствор переносят в стаканчик промывателя. Кассету (2) помещают в стаканчик. На входную часть кассеты присоединяют с помощью резинового шланга 3 стеклянную емкость 4. К емкости подсоединяют резиновую грушу 5 и с ее помощью прокачивают воду через кассету 5 раз. Затем кассету переворачивают и прокачивают еще 5 раз. Полученный после промывания кассеты раствор ставят на магнитную мешалку, осушают с помощью фильтровальной бумаги электроды и опускают их в стаканчик. Замеряют ЭДС (мВ) раствора, как описано при построении калибровочного графика. По величине ЭДС и калибровочному графику находят концентрацию хлорид-ионов (моль/дм³). Для последующего отбора пробы газа кассету вставляют в колбу Бунзена, включают водоструйный насос, пропускают через кассету 250-300 мл дистиллированной воды. После промывания кассеты дистиллированной водой в кассету вносят 25-30 см³ этилового спирта (при этом водоструйный насос включен) и просасывают воздух в течение 10-15 мин. После этого кассета готова для нанесения раствора жидкого поглотителя.

Расчет содержания хлора. Массовую концентрацию хлора X (г/нм³ сухого газа) вычисляют по формуле

где C - концентрация хлорид-иона, найденная по калибровочному графику, моль/дм³; V_0 - объем отобранного сухого газа, дм³; 192 - молекулярная масса трех молекул SO_2 , реагирующих с $KClO_3$ с образованием 1 моля хлорид-иона по схеме

V_1 - объем анализируемого раствора, полученного после промывания кассеты, см³;

V_2 - объем промывной жидкости, см³; V_3 - объем жидкого поглотителя, см³; 1000 - пересчетный коэффициент литра в м³ и см³ в дм³.

Рис. 5.5. Система промывки пробы газа

5. Оценка точности измерений. Показатели точности измерений массовой концентрации диоксида серы при числе параллельных определений $n = 2$ и доверительной вероятности 0,95. Концентрация - 3,4 мг/нм³:

$$3,40 \pm 0,17 \text{ мг/нм}^3, E = 5,0 \text{ \%}.$$

Допустимые расхождения между параллельными определениями $R_{\max} = 0,24$. Концентрация - 19,9 мг/нм³:

$$19,9 \pm 0,6 \text{ мг/нм}^3, E = 2,8 \text{ \%}.$$

Допустимое расхождение между параллельными определениями $R_{\max} = 1 \text{ мг/нм}^3$. Концентрация - 75 мг/нм³:

$$71,5 \pm 3,0 \text{ мг/нм}^3, E = 4,6 \text{ \%}.$$

Допустимые расхождения между параллельными определениями $R_{\max} = 17 \text{ мг/нм}^3$.

6. Требования к квалификации операторов. Выполнение методик анализа должен проводить лаборант 2-го или более высокого разряда.

7. Требования по технике безопасности. Для безопасного ведения анализа необходимо иметь толстостенные эвакуированные колбы, помещенные в плотный материал; ртутный У - образный манометр должен иметь поддон и каплеотборник для предотвращения попадания капель ртути в рабочее помещение.

Вакуумный насос и другие электрические приборы, применяемые при анализе, должны быть заземлены.

При подготовке растворов и их анализе необходимо выполнять требования правил работы в химических лабораториях, а также правил работы со стеклом.

6. РАЗДЕЛЬНОЕ ЙОДОАЛКАМИТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА И ДИОКСИДА СЕРЫ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ*

* Представлена НИИОГазом, ответственные исполнители: Л.С.Василевская, Н.И. Могилко; ВНИИВпроектом, ответственные исполнители: Г.И. Шимко, З.В. Козелкина,

Н.Г. Ярцева; Волго-Урал НИПИГазом, ответственные исполнители: Ф.Р. Исмагилов, А.Г. Шуэр.

1. Назначение. Методика предназначена для определения сероводорода в присутствии диоксида серы в дымовых газах после печей дожигания установок Клауса при температуре 80-90 °С и влажности 25-30 %. Диапазон измеряемых концентраций: 500-1500 мг/м³ сероводорода и 3000-10000 мг/м³ диоксида серы. Относительная погрешность во всем интервале концентраций не превышает ±25%.

2. Метод измерения. В основу настоящей методики положены известные реакции взаимодействия сероводорода и диоксида серы с йодом, скорость которых значительно превышает скорость взаимодействия H₂S и SO₂ при наличии в растворе значительного (трехкратного) избытка йода:

Влияние на результат анализа оказывает конденсация паров воды ввиду их повышенного содержания в отходящих газах установок Клауса. Для предотвращения конденсации влаги применяют специальный пробоотборник с осушительным патроном и поглотительную склянку конструкции НИИОГаз.

3. Средства измерений. Склянки поглотительные конструкции НИИОГАЗ;

склянки поглотительные Петри вместимостью 30 мл;

весы ВДА-200-М, ГОСТ 13076-79;

разновесы Т-2-210, ГОСТ 7328-74;

колбы конические (ГОСТ 10394-72) вместимостью 250 мл;

бюретки (ГОСТ 20292-74) вместимостью 25, 30 мл;

посуда мерная лабораторная стеклянная, ГОСТ 1770-74;

цилиндры мерные вместимостью 100 мл;

колбы мерные вместимостью 100, 1000 мл;

пипетки мерные вместимостью 5, 10, 20 мл;

секундомер, ГОСТ 5072-79;

барометр-анероид, ГОСТ 6359-75;

термометр стеклянный лабораторный, ГОСТ 215-73, со шкалой от 0 до 50 °С, с ценой деления 0,5°С;

счетчик газовый барабанный типа ГСВ-400;

электроаспиратор ЭА-30 или другое аспирационное устройство, или аспиратор водяной;

натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия), 0,05 моль/дм³ раствор по ТУ 6-09-2540-72;

йод, 0,05 моль/дм³ раствор по ЗУ 6-09-2540-72;

натрий гидрат окиси (натрия гидроксид), ГОСТ 4328-77, 0,1 моль/дм³ раствор;

метиловый красный (насыщенный раствор индикатора в спирте);

калия йодид, ГОСТ 4328-74, 20%-ный раствор;

вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72;

крахмал, ГОСТ 10163-76, 0,5%-ный раствор, ГОСТ 4919-77.

4. Проведение измерений. Отбор пробы газа. Пробу газа отбирают из газохода с помощью специального пробоотборника, изображенного на рис. 6.1. Устройство для отбора проб представляет собой зонд, изготовленный из нержавеющей стали. В заборный зонд 1 вводится патрон 2 с осушителем газа (хлоридом кальция). Для этого к патрону крепится ручка 3 с помощью резьбы. Глубина ввода патрона определяется температурой отбираемого газа. Патрон должен находиться при температуре 70-80 °С, при которой не происходит конденсации паров воды.

К пробоотборному устройству подсоединится через капиллярный кран последовательно соединенные поглотительные склянки.

Первая - конструкции НИИОГаза (рис. 6.2) - предварительно заполняется 35-40 мл раствора йода; вторая - поглотительная склянка Петри - содержит 5 мл раствора йодида калия для предотвращения возможного уноса паров йода с газами. Собранную схему проверяют на герметичность.

Исследуемая проба газа аспирируется с объемным расходом не более 20 дм³/ч так, чтобы поглотительный раствор в первой склянке приобрел бледно-коричневый цвет. Необходимый для анализа дымовых газов объем отбираемой пробы (~ 3-5 дм³) устанавливается по этому признаку.

Рис. 6.1. Пробоотборное устройство:

1 - зонд, 2 - патрубок, 3 - ручка

Во время отбора проб регистрируют температуру, атмосферное давление, давление (разрежение) в линии отбора, измеренное у газового счетчика, и измеряют объем пропущенного газа газовым счетчиком или по объему вытекшей из аспиратора воды при использовании водяного аспиратора. После окончания

пропускания газа поглотительные склянки отсоединяют от пробоотборной линии и аспиратора, закрывает заглушками и переносят для испытаний. Срок хранения пробы - не более 3 ч.

Рис. 6.2. Поглотительная склянка для анализа газов процесса Клауса

Проведение анализа. Содержимое поглотительных склянок переносят в коническую колбу, тщательно ополоснув водой склянку и стенки колбы. Избыток йода титруют раствором тиосульфата натрия до светло-желтого окрашивания раствора, затем приливают 1 см крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски раствора. В эту же колбу добавляют примерно 0,5 мл раствора тиосульфата натрия и 2-3 капли метилового красного, после чего титруют содержимое колбы 0,1 моль/дм³ раствором гидроксида натрия до перехода окраски раствора от красного цвета в желтый.

Обработка результатов измерений. Содержание сероводорода (X_1) (мг/м³) и диоксида серы (X_2) (мг/м³) рассчитывается по количеству израсходованных на титрование йода и щелочи согласно формулам:

$$\text{где } y = y' - (Y_1 + Y_2);$$

y' - объем 0,05 моль/л раствора йода, взятый на анализ, мл;

Y_1 - объем 0,05 моль/л раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование испытуемого раствора, мл;

Y_2 - объем 0,05 моль/л раствора тиосульфата натрия и третьей поглотительной склянке, мл;

Y_0 - объем пропущенного газа, приведенный к нормальным условиям (20 °С и 760 мм рт.ст), дм³;

S - объем 0,1 моль/л раствора гидроксида натрия, пошедший на титрование испытуемого раствора, мл;

n - молярная концентрация тиосульфата натрия;

17 - количество сероводорода, эквивалентное 1 мл точно 0,5 моль/л раствора тиосульфата натрия, мг;

32 - количество диоксида серы, эквивалентное 1 мл точно 0,5 моль/л раствора тиосульфата натрия, мг.

Объем газа, приведенный к нормальным условиям (Y_0 дм³), рассчитывают по формуле

где Y_p - объем пропущенного через поглотитель газа при условиях отбора, дм³;

P - атмосферное давление, мм рт.ст.;

P_p - разрежение у счетчика или водяного аспиратора, измеренное при отборе из газохода, мм рт.ст.;

P_0 - давление при нормальных условиях, мм рт.ст.;

t_p - температура газа в момент отбора пробы, °C.

Определение случайной составляющей погрешности измерения йодоалкалиметрическим методом

Объемная концент рация	Средне арифме тические наблюдения τ	Отклонение от среднего значения $d = C_i - \tau$	Квадратичное отклонение d^2	Среднеквадратичное отклонение результатов наблюдений	Среднеквадр отклоне результ измере
H_2S					
0,16	<i>0,18</i>	-0,02	0,0004	0,079	6,11
0,15		-0,03	0,0009		
0,20		0,02	0,0004		
0,20		0,02	0,0004		
0,20		0,02	0,0004		
		$\Sigma d = 0,01$	$\Sigma d^2 = 0,0025$		
SO_2					
0,31	0,30	0,01	0,0001	0,027	4,00
0,32		0,02	0,0004		
0,30		0	0		

0,30		0	0		
0,25		-0,05	0,0025		
		$\Sigma d = -0,02$	$\Sigma d^2 = 0,0030$		
H ₂ S					
0,050		$3 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-6}$		
0,048		$5 \cdot 10^{-3}$	$25 \cdot 10^{-6}$		
0,049		$4 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-6}$		
0,058		$-5 \cdot 10^{-3}$	$25 \cdot 10^{-6}$		
0,050	0,053	$-3 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$5,42 \cdot 10^{-3}$	3,62
0,060		$-7 \cdot 10^{-3}$	$49 \cdot 10^{-6}$		
0,050		$3 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-6}$		
0,061		$-8 \cdot 10^{-3}$	$64 \cdot 10^{-6}$		
		$\Sigma d = -7 \cdot 10^{-3}$	$\Sigma d^2 = 206 \cdot 10^{-6}$		
SO ₂					
0,024		$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$		
0,022		$3 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-6}$		
0,025	0,025	0	0	$3,42 \cdot 10^{-3}$	6,84
0,030		$-5 \cdot 10^{-3}$	$25 \cdot 10^{-6}$		
		$\Sigma d = -1 \cdot 10^{-3}$	$\Sigma d^2 = 35 \cdot 10^{-6}$		

6. Требования к квалификации лиц, проводящих измерения. К работе могут привлекаться лаборанты, допускаемые по общим правилам к работе с сероводородом, имеющие опыт работы по анализу газов не менее двух лет и прошедшие инструктаж по технике безопасности работ в химической лаборатории.

Лаборант должен выполнить не менее 3 анализов по определению содержания сероводорода и диоксида серы в смесях с известившими концентрациями и подучить результат, отличающийся от заданного значения концентраций сероводорода и диоксида серы в смеси, с погрешностью не более чем 19-22%, а также случайную составляющую погрешность не более 6-7% (таблица).

7. Требования к технике безопасности. К отбору проб допускаются операторы технологических установок и пробоотборщики, прошедшие специальный инструктаж. Проведение анализов выполняется лицами, обученными правилам работы в химической лаборатории, имеющими допуск к самостоятельной работе. Обязательным является ознакомление со следующими инструкциями:

Общие правила по технике безопасности при работе в химической лаборатории.
Правила пожарной безопасности на предприятиях газовой промышленности.
Правила пользования спецодеждой и предохранительными приспособлениями.
Оказание помощи при несчастных случаях.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛОВ АЗОТА (ОКСИДОВ АЗОТА) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКТИВА ГРИССА-ИЛОСВАЯ*

* Подготовлена ВНИИОСуглем. Ответственные исполнители: А.М. Петрова, Л.А. Чебыкина, Л.М. Николаева, О.М. Заичкина, А.Г. Путилов, Н.Н. Чижов. Аналогичная методика подготовлена Государственным ордена Трудового Красного Знамени Научно-исследовательским и проектным институтом азотной промышленности и продуктов органического синтеза. Ответственные исполнители: Ю.Я. Головистиков, З.П. Тимохина, Г.С. Бескова.

1. Назначение. Методика предназначена для определения содержания суммы оксида и диоксида азота в выбросах, содержащих их от 10 до 1000 мг/м³. Погрешность измерения составляет 13% от определяемой величины.

2. Метод измерений. Основан на взаимодействии азота и п-аминобензолсульфокислоты (сульфаниловой кислоты) с образованием диазосоединения, которое, реагируя с 1-нафтидамином, дает азокраситель. Последний окрашивает раствор от бледно-розового до красно-фиолетового цвета. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации нитритов.

Оптическую плотность растворов измеряют с помощью фотоэлектроколориметра.

Определению мешает диоксид серы. Влияние диоксида серы устраняется кристаллическим оксидом хрома (VI), трубка с которым помещается при отборе газа перед газовой пипеткой, и добавлением в поглотительный раствор 10% ацетона.

3. Средства измерений:

фотоэлектроколориметр типа ФЭК-56М, ТУЗ-3919-74 или КФО, ТУЗ-31371-76;

весы аналитические ВЛР-200, ГОСТ 13076-77;

разновесы Г2-210, ГОСТ 7328-73;

термометр с ценой деления 0,1 °С, ГОСТ 215-73;

барометр-анероид, БАММ-1, ТУ 2511, 1513-79;

вакуумметр типа ВТИ ТУ 25.05.1481-73;

газозаборная трубка;

фильтровальный патрон;

насос с всасывающим и нагнетающим штуцерами;

полиэтиленовый мешок;

насос вакуумный 2НВР-5ДМ, ТУ 26-04-604-79;

газовые пипетки, емкостью ≈ 200 мл;

аппарат для встряхивания колб и пробирок АБУ-10р, модель Ц-2332, ТУ 64-1-1081-73;

колбы мерные 1-50-2, ГОСТ 1770-74;

1-100-2, ГОСТ 1770-74;

1-250-2, ГОСТ 1770-74;

1-500-2, ГОСТ 1770-74;

пипетки 1-2-1, ГОСТ 20292-74;

цилиндры 1-250, ГОСТ 1770-74;

1-500, ГОСТ 1770-74;

бюретки 6-2-10-0.05, ГОСТ 20292-74;

5-2-100-0.1, ГОСТ 20292-74.

Реактивы и материалы: уксусная кислота, х.ч., ГОСТ 61-75;

1-нафтиламин, ч.д.а., ГОСТ 8827-74;

n-аминобензолсульфшсислота, ч.д.а., ГОСТ 5821-78;

нитрит натрия, х.ч., ГОСТ 4197-74;

оксид хрома (У1), ч.д.а., ГОСТ 3776-78;

ацетон, ч.д.а., ГОСТ 2603-79;

вода, 27-5,ТУ 6-09-2502-77;

фильтр бумажный (любой), ТУ 6-09-1678-77.

Проведение измерений. Приготовление 12%-ного раствора уксусной кислоты. 128 мл концентрированной уксусной кислоты (99,5%) помещают в мерную колбу вместимостью 1000 мл и доводят водой до метки.

Для получения раствора п-аминобензолсульфокислоты (сульфамидовой кислоты) 1,5 г ее растворяют в 450 мл 12%-ного раствора уксусной кислоты. Раствор готовят не менее чем за сутки до употребления и хранения в плотно закрытой склянке из темного стекла.

Раствор 1-нафтиламина готовится путем растворения 0,3 г его в 60 мл воды. Нагревают на водяной бане до образования на дне колбы лиловых капель, фильтруют через бумажный фильтр, оставляя осадок на дне колбы. К фильтрату приливают 450 мл 12%-ного раствора уксусной кислоты. Раствор готовят не менее чем за сутки до употребления.

Поглотительный раствор готовится непосредственно перед употреблением путем смешивания раствора 1-нафтиламина и п-аминобензолсульфокислоты в отношении 1:1 и добавления 10% ацетона к общему объему.

Исходный стандартный раствор: 2-3 г нитрита натрия растирают и сушат при 50-60 °С в течение 2 ч. Навеску 0,1497 г высушенного нитрита натрия растворяют в мерной колбе вместимостью 100 мл водой. Этот раствор соответствует содержанию диоксида азота 1 мг/мл.

Рабочий стандартный раствор № 1 готовят перед анализом, для чего в мерную колбу вместимостью 250 мл вносят 1 мл исходного стандартного раствора пипеткой Мора вместимостью 1 мл и доводят до метки водой. 1 мл рабочего стандартного раствора № 1 содержит 0,004 мг нитрит-иона.

Рабочий стандартный раствор № 2 готовят перед анализом. В мерную колбу вместимостью 100 мл вносят 1 мл исходного стандартного раствора пипеткой Мора вместимостью 1 мл и доводят до метки водой. 1 мл рабочего стандартного раствора № 2 содержит 0,01 мг/мл нитрит-иона.

Для перевода оксида азота в диоксид в качестве окислителя используют оксид хрома (У1), который помещают в стеклянную трубку диаметром 6 мм. Длина слоя составляет 17 см. Оксид хрома (У1) меняют при почернении половины слоя.

Построение градуировочного графика. Строят два графика зависимости оптической плотности от концентрации диоксида азота по 3-5 сериям градуировочных растворов.

Первый график строят для определения малого количества нитрит-ионов в растворе в пределах 0,004-0,028 мг, второй - для высоких концентраций в пределах 0,01-0,06 мг.

В мерные колбы на 50 мл с помощью микробюретки вместимостью 10 мл вносят рабочий стандартный раствор нитрита натрия № 1 (№ 2) в соответствии с табл. 7.1, доводят объем до метки поглотительным раствором, содержащим 10% ацетона по объему, интенсивно встряхивают и через 30 мин измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре при длине волны 540 нм относительно раствора сравнения.

Измерение оптической плотности стандартов на основе рабочего раствора № 1 производят в кюветах с шириной рабочей грани 10 мм, на основе рабочего стандартного раствора № 2 - в кюветах на 5 мм. Раствором сравнения служит поглотительный раствор.

Проверку графиков следует проводить при смене партии реактивов, но не реже одного раза в 3 мес.

Таблица 7.1

Шкала стандартов

Объем рабочего стандартного раствора, мл	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
Объем поглотительного раствора, мл	49	48	47	46	45	44	43
Содержание диоксида азота (мг): в 50 мл градуировочного раствора при использовании стандартного раствора № 1	0,004	0,008	0,012	0,016	0,020	0,024	0,028
В рабочем стандартном растворе № 2	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07

Отбор газа на анализ. 1-й способ.

Собирают установку для отбора газов, как указано на рис. 7.1, не подсоединяя вакуумированный сосуд. Вставляют газозаборную трубку в газоход и продувают с целью прогрева системы анализируемым газом с помощью любого тягодутьевого устройства (аспиратор, насос) в течение 3-5 мин. Отсоединяют тягодутьевое устройство и присоединяют вакуумированный до остаточного давления 2600 Па. Сосуд с поглотительным раствором. Ставят кран 4 в положение «вакуумметр-сосуд», открывают кран на вакуумированном сосуде и измеряют разрежение в нем.

Затем кран 4 ставят в положение «газозаборная трубка - вакуумметр-сосуд» и производят отбор газа.

Рис. 7.1. Схема отбора газов из газохода в вакуумированный сосуд:

1 - газоход, 2 - газозаборная трубка с фильтровальным патроном, 3 - трубка с окислителем, 4 - вакуумметр, 5 - вакуумированный сосуд

Объем поглотительного раствора, заливаемого в сосуд, выбирают в зависимости от содержания оксидов азота по табл.7.2.

Количество отобранных для анализа проб газа должно быть не менее трех. Общее время, в течение которого производятся отбор газа, должно составлять 20 мин. В связи с этим количество отбираемых проб газа может увеличиться.

Отобранные для анализа пробы хранятся не более суток.

2-й способ отбора газа на анализ. Отобранный в полиэтиленовый мешок газ анализируется в лаборатории не позднее 3 ч после его отбора из газохода.

Проведение анализа. Газ из полиэтиленового мешка отбирается на анализ через трубку с окислителем в сухие вакуумированные пипетки. Схема отбора представлена на рис.7.2.

Рис. 7.2. Схема отбора газов на анализ в вакуумированный сосуд из полиэтиленового мешка:

1 - полиэтиленовый мешок, 2 - трубка с окислителем, 3 - вакуумированный сосуд

Пипетки с газовой пробой заполняются поглотительным раствором (рис. 7.3) следующим образом. Резиновую трубку 6, надетую на один конец газовой пипетки, опускают в колбу с водой 8. К другому концу пипетки подсоединяют резиновую трубку 4 с заглушкой 5. Пипетка должна находиться в горизонтальном положении. Открывают краны 9 и вводят иглу 3 внутрь газовой пипетки. Заполняют газовую пипетку поглотительным раствором, залитым в бюретку 1, объем которого выбирается по табл. 7.2. Избыток пробы газа при этом вытесняется через колбу с водой. Краны 9 перекрывают. Пипетки встряхивают в течение 30 мин, после чего определяют оптическую плотность раствора на фотоколориметре при длине волны 540 нм в кюветах с расстоянием между гранями 5 или 10 мм в зависимости от концентрации оксидов азота (см. табл. 7.2). В качестве раствора сравнения используют поглотительный раствор. По измеренной оптической плотности

раствора и градуировочному графику находят содержание нитрит-иона в анализируемой пробе.

Рис. 7.3. Схема заполнения газовой пипетки поглотительным раствором:

1 - бюретка, 2 - газовая пипетка, 3 - медицинская игла, 4, 6 - резиновые трубки, 5 - заглушка, 7 - склянка с поглотительным раствором, 8 - колба с водой, 9 - краны

Если по истечении 30 мин проанализировать пробы не представляется возможным, раствор из пипеток сливают в колбы, плотно закрывают пробками и хранят в темном прохладном месте, но не более суток.

При анализе газовой пробы, отобранной непосредственно из газохода, замеряет остаточное разрежение в сосуде с помощью вакуумметра. Дальнейший анализ проводят так, как описано вше, исключая операцию встряхивания.

Таблица 7.2

Объем поглотительного раствора в зависимости от концентрации диоксида азота

Концентрация диоксида азота, мг/м ³	50	50-200	200-500	500-800	800
Объем поглотительного раствора, мл	10	20	40	50	70
Расстояние между гранями кюветы, мм	10	10	5	5	5

4. Обработка результатов анализа. Объем газовой смеси (V_r), отобранной на анализ, рассчитывают следующим образом:

где V_n - объем газовой пипетки, мл;

$V_{ж}$ - объем поглотительного раствора в пипетке, мл;

Объем газа, приведенный к нормальным условиям (V_0), рассчитывают по формулам:

при отборе газа на анализ из полиэтиленового мешка

при отборе газа на анализ из газохода

где V_r - объем отобранного на анализ газа, мл;

P - барометрическое давление, Па;

P' - остаточное давление в вакуумированном сосуде газа, Па;

P'' - остаточное давление в вакуумированном сосуде после отбора пробы газа из газохода, Па;

t - температура окружающего воздуха, °C;

P_0 - давление при нормальных условиях, Па.

Концентрацию диоксида азота рассчитывают по формуле

где C - концентрация диоксида азота, мг/м³;

a - количество нитрит-иона, найденное по градуировочному графику, кг;

2 - коэффициент, учитывающий образование одной молекулы азотистой кислоты из двух молекул диоксида азота;

V_n - объем поглотительного раствора, залитый в газовые пипетки, мл;

V_k - объем поглотительного раствора, для которого проводилось построение градуировочного графика, мл ($V_k = 50$ мл)

V_0 - объем отобранного газа, приведенный к нормальным условиям, мл.

По найденным значениям концентрации оксидов азота в пробах рассчитывают вреднее арифметическое значение результатов анализа.

6. Требования к квалификации оператора. Все работы по настоящей методике может производить инженер или техник химической специальности, владеющий техникой анализа и прошедший инструктаж о правилах работы с токсичными газами и химическими веществами.

Отбор проб на анализ может осуществлять лаборант.

7. Требование к технике безопасности (см. методику по определению диоксида серы).

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОУГЛЕРОДА ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ*

* Подготовлена всесоюзным научно-исследовательским и проектным институтом искусственного волокна (ВНИИВпроект) Ответственные исполнители: И.Г. Шимко, З.В. Козелкина, Н.Г. Ярцева.

1. Назначение. Методика предназначена для определения сероуглерода в диапазоне концентрации от 0,5 до 70 мг/м³ в вентиляционных выбросах вязкозных производств.

Параметры анализируемой газовой смеси: температура окружающей среды и анализируемой газовой смеси, К (от 273 до 318);

атмосферное давление, кПа (от 96 до 101);

относительная влажность окружающего воздуха и газовой смеси, % (от 30 до 80).

Относительная погрешность во всем интервале концентраций не превышает $\pm 20\%$.

2. Метод измерения. Основан на фотометрировании окрашенного в желто-бурый цвет раствора диэтилдитиокарбамата меди, который образуется при взаимодействии сероуглерода с диэтиламином и уксуснокислой медью.

Сероуглерод поглощается раствором диэтиламина при пропускании через раствор анализируемой газовой смеси из вентиляционного газохода. Сероводород и диоксид серы, которые присутствуют в газовой смеси и мешают определению сероуглерода, улавливаются специальными фильтрами, которые ставятся перед поглотительными приборами.

3. Средства измерений: пипетки вместимостью 1,2,5,10,15 см³, ГОСТ 20292-74, 2-й класс;

колбы мерные вместимостью 25,50,100,250,500 см³, ГОСТ 1770-74, 1-й класс;

цилиндр мерный вместимостью 10,20 см³, ГОСТ 1770-74, 2-й класс;

термометр лабораторный с ценой деления 1 °С, ГОСТ 215-73;

секундомер, ГОСТ 5072-79 Е;

весы ВЛА-200, ГОСТ 13076-74;

набор граммовых гирь Г-2-210, ГОСТ 7328-73, 2-й класс;

электроаспиратор или другое аспирационное устройство;

фотоколориметр марки ФЭК-56М, ФЭК-Н-57, ФЭК-60, ГОСТ 15150-74, 1-й класс;

фильтры для поглощения сероводорода и диоксида серы, приборы поглотительные с пористой пластиной;

сероуглерод перегнанный, ГОСТ 19213-73;

спирт этиловый ректификат, ГОСТ 5962-73;

диэтиламин, 1,5%-ный спиртовой раствор свежеприготовленный, ТУ 6-09-68-70;

меди ацетат, 0,05%-ный спиртовой раствор свежеприготовленный, ГОСТ 5852-73;

вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

Срок хранения всех применяемых реактивов не должен превышать нормы, установленные соответствующими ГОСТами. Калибровка мерной посуды проводится по ГОСТу 8.100-73.

Приготовление растворов. Готовят вспомогательный 0,05%-ный спиртовой раствор ацетата меди, поглотительный 1,5%-ный раствор диэтиламина, которые используются свежеприготовленными.

Для подготовки стандартного раствора сероуглерода в мерную колбу вместимостью 25 см³ приливают 20 см³ раствора диэтиламина. Закрывают колбу пробкой и взвешивают с точностью 0,0002 г. С помощью пипетки с грушей в колбу переносят 1-2 капли сероуглерода и опять взвешивают. По разности двух взвешиваний определяют массу внесенного сероуглерода. Содержимое колбы доводят раствором диэтиламина до метки, перемешивают. Рассчитывают массовую

концентрацию сероуглерода в 1 см^3 раствора. Соответствующим разбавлением раствором диэтиламина готовят раствор с заданным содержанием сероуглерода.

Построение градуировочного графика. Зависимость оптической плотности от концентрации сероуглерода в градуировочных растворах строят по 3-6 сериям измерений. Каждую серию, состоящую на 6 градуировочных растворов, готовят из свежеприготовленного стандартного рабочего раствора с содержанием сероуглерода $5,10 \text{ мкг/см}^3$. Для приготовления каждой серии в мерные цилиндры вместимостью 9 см^3 приливают по $0,5 \text{ см}^3$ ацетата меда, добавляют с помощью пипеток $0,5; 1; 2; 3; 4; 5 \text{ см}^3$ стандартного раствора сероуглерода (с содержанием 5 мкг/см^3), доводят объем раствора в цилиндрах до метки раствором диэтиламина и перемешивают (таблица).

Раствор сравнения, используемый при измерении оптической плотности, готовят одновременно и аналогично градуировочным растворам.

Растворы для построения градуировочного графика

Колба №	0	1	2	3	4	5	6
Объем стандартного раствора с содержанием сероуглерода 5 мкг/см^3	0	0,5	1	2	3	4	5
Объем раствора ацетата меди, см^3	0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Объем раствора диэтиламина, см^3	10	9,5	9,0	8,0	7,0	6,0	5,0
Содержание сероуглерода в градуировочном растворе, мкг	0	2,5	5	10	15	20	25

Через 30-35 мин измеряют оптическую плотность растворов с помощью фотоколориметра при длине волны $\lambda = 400 \text{ нм}$ (синий светофильтр) в кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм по отношению к раствору сравнения.

По измеренным оптическим плотностям строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс содержание сероуглерода в градуировочных растворах, мкг, а по оси ординат - соответствующую оптическую плотность.

6. Проведение измерения. Отбор пробы исследуемой газовой смеси производят из вентиляционного газотока со скоростью $0,5 \text{ дм}^3/\text{мин}$ в течение 15-20 мин в два последовательных поглотительных прибора с помощью установки,

изображенной на рис. 8.1. В каждый поглотительный прибор наливают 10 см^3 поглотительного раствора. Количество отобранных проб должно быть не менее трех. Время с момента взятия пробы до начала анализа не должно превышать 1 ч.

По окончании отбора пробы раствор из каждого поглотительного прибора отдельно количественно переносят в мерные цилиндры.

Приливают по $0,5 \text{ см}^3$ раствора ацетата меди, перемешивают.

Через 30-35 мин измеряют оптическую плотность полученных растворов описанными выше способами.

Рис. 8.1. Установка для определения содержания сероуглерода в вентиляционном воздухе:

1 - фильтр поглотительный, 2 - перегородка из стекловаты, 3 - ванна, 4 - прибор поглотительный, 5 - раствор поглотительный, 6 - пористая пластина

7. Обработка результатов измерения. По градуировочному графику определяют содержание сероуглерода в испытуемых растворах (мкг), соответствующее сумме оптических плотностей растворов двух поглотителей (последовательно соединенных).

Концентрацию сероуглерода в анализируемой газовой смеси (мг/м^3) вычисляют по формуле

где a - содержание сероуглерода в анализируемом растворе, найденное по градуировочному графику, мкг;

K - коэффициент пересчета для приведения объема пропущенной газовой смеси к нормальным условиям;

V - объем газовой смеси, отобранной для анализа, дм^3 .

Коэффициент пересчета для приведения объема воздуха к нормальным условиям рассчитывают по формуле

где P - атмосферное давление, кПа;

T - температура газовой смеси в месте отбора пробы, К.

Результат округляется до третьего десятичного знака.

8. Требования к квалификации оператора. Анализы выполняются лаборантом 2-го или 3-го разряда согласно «Единому тарифно-квалификационному справочнику работ и профессий рабочих», (Вып.1. М., Машиностроение, 1969).

9. Требования техники безопасности. Все операции должны выполняться согласно инструкции «Основные правила безопасной работы в химических лабораториях» (1979 г.), утвержденной министром химической промышленности 27 УП 1977 г.

8.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОУГЛЕРОДА ЙОДОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ*

* Подготовлена ВНИИВпроектом. Ответственные исполнители: И.Г. Шимко, З.В. Козелкина, Н.Г. Ярцева.

1. Назначение. Методика предназначена для выполнения измерения концентрации сероуглерода в диапазоне $70 - 5000 \text{ мг/м}^3$ в вентиляционных выбросах вязкозных производств. Относительная погрешность во всем интервале концентраций не превышает $\pm 20\%$.

2. Метод измерения. Основан на реакции образования этилксантогената при взаимодействии сероуглерода со спиртовым раствором гидроксида калия с последующим йодометрическим определением ксантогената.

Определению мешают сероводород и диоксид серы. Влияние этих компонентов устраняется улавливанием их стандартными поглотителями сероводорода и диоксида серы.

3. Средства измерений:

бюретка вместимостью 25 см^3 , ГОСТ 20292-74, 2-й класс;

пипетки вместимостью $1,5, 10 \text{ см}^3$ ГОСТ 20292-74, 2-й класс;

колба коническая вместимостью 500, 1000 см³, ГОСТ 10394-72;

капельница, ТУ 25-11-1126-75;

цилиндры мерные вместимостью 25, 50, 100 см³, ГОСТ 1770-74, 2-й класс;

термометр лабораторный с ценой деления ± 1 °С, ГОСТ 215-73;

секундомер, ГОСТ 5072-79 Е;

весы ВДА-200М, ГОСТ 13076-79, 2-й класс;

набор граммовых гирь Г-2-210, ГОСТ 7328-73, 2-й класс;

поглотительные приборы-склянки дрекселя;

зажимы для резиновых трубок винтовые, ТУ 64-1-964-75;

трубки индикаторные для поглощения сероводорода и диоксида серы, ТУ 1274-37-20-76;

йод, ГОСТ 4159-64;

кислота уксусная ледяная, ГОСТ 4517-75;

гидроксид калия, ГОСТ 4203-6;

йодид калия;

тиосульфат натрия;

бихромат калия;

крахмал, ГОСТ 10163-76;

фенолфталеин, ГОСТ 4919.1-77, п.3.1.39;

вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

Срок хранения всех применяемых реактивов не должен превышать нормы, установленные соответствующим ГОСТом. Калибровка мерной посуды проводится по ГОСТУ 8.100-73.

4. Приготовление растворов. Для получения поглотительного 5%-ного раствора гидроксида калия в мерную колбу вместимостью 1000 см³ приливают цилиндром около 500 см³ этилового спирта, растворяют в нем 50 г гидроксида калия и доводят до метки этиловым спиртом.

Готовят 20%-ный раствор уксусной кислоты, 2%-ный раствор крахмала и 0,1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина.

0,1 н. раствор йода получают следующим образом. В мерной колбе вместимостью 1000 см³ готовят раствор йодида калия, для чего 25 г йодида калия растворяют в 250 см³ дистиллированной воды. В этом растворе йодида калия растворяют 12,7 г йода

(х.ч.). Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Устанавливают титр 0,1 н. раствора йода по 0,1 н. раствору тиосульфата натрия.

5. Выполнение измерения. Для определения содержания сероуглерода через три параллельно соединенных поглотительных прибора, содержащих по 30 см³ поглотительного раствора, протягивают по 15 дм³ исследуемого воздуха со скоростью 0,5 дм³/мин через каждый поглотитель.

Во время отбора пробы воздуха необходимо фиксировать атмосферное давление, давление в газоходе и температуру в месте отбора пробы.

По окончании отбора пробы воздуха содержимое каждого из трех поглотителей, заполненных спиртовым раствором гидроксида калия, количественно переносят в колбу для титрования.

Поглотители промывают несколько раз дистиллированной водой, а промывные вода сливают в ту же колбу.

Качество промывок поглотителей проверяют добавлением в последнюю промывную воду двух-трех капель раствора фенолфталеина.

Если промывная вода не окрашивается в розовый цвет, промывку прекращают. Раствор в колбе для титрования нейтрализуют 20%-ным раствором уксусной кислоты по фенолфталеину и добавляют 10 см³ избытка ее. Потом пробу охлаждают до комнатной температуры, добавляют 1 см³ раствора крахмала и титруют раствором йода до устойчивой синей окраски.

Одновременно в тех же условиях проводят один-два определения «контрольных» (холостых) проб. Для этого в колбу для титрования приливают 90 см³ спиртового раствора гидроксида калия, добавляют 150-200 см³ дистиллированной воды и 2-3 капли раствора фенолфталеина. Пробу нейтрализуют 20%-ным раствором уксусной кислоты по фенолфталеину, добавляют 10 см³ избытка, ее, охлаждают до комнатной температуры, добавляют 1 см³ раствора крахмала и титруют раствором йода до устойчивой синей окраски.

6. Обработка результата измерения. Концентрацию сероуглерода в анализируемой газовой смеси (мг/м³) вычисляют по формуле

где a - объем точно 0,1 н. раствора йода, израсходованного на титрование анализируемой пробы газа, см³;

b - объем точно 0,1 н.раствора йода, израсходованного на титрование контрольной пробы, см³;

76 г-экв. сероуглерода;

K_1 - поправочный коэффициент к нормальности 0,1 н. раствора йода;

V - объем газовой смеси, отобранной для анализа, дм³;

K - коэффициент пересчета для приведения объема пропущенной газовой смеси к нормальным условиям.

Коэффициент пересчета для приведения объема воздуха к нормальным условиям определяют по формуле

где P - атмосферное давление, кПа;

T - температура газовой смеси в месте отбора пробы, К.

Результат округляется до третьего десятичного знака.

7. Требования к квалификации лаборантов. Анализ выполняется лаборантом 2-го или 3-го разряда согласно «Единому тарифно-квалификационному справочнику работ и профессий рабочих», (Вып. 1. М.: Машиностроение, 1969,).

8. Требования техники безопасности. Все операции должны выполняться согласно инструкции «Основные правила безопасной работы в химических лабораториях» (1979 г.), утвержденной министром химической промышленности 27 УП 1977 г.

9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСИ УГЛЕРОДА (ОКСИДА УГЛЕРОДА) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИБОРА «ГАЗОХРОМ-3101»*

* Подготовлена Запорожским филиалом НИИОГаза, ответственные исполнители: Б.П. Беляков, Е.В. Еньков, А.А. Портнов; ВНИПИЧерметэнергоочисткой,

ответственные исполнители: В.И. Бородин, А.А. Степаненко. Аналогичный метод подготовлен ВНИИОСуглем. Ответственные исполнители: А.М. Петрова, Л.А. Чебыкина, Л.М. Николаева, О.М. Заичкина, В.Г. Путилов, Н.Н. Чижов.

1. Назначение. Методика предназначена для определения концентрации оксида углерода от 11,8 до 34950 мг/м³ (0,001-3,0%) в промышленных выбросах с применением малогабаритного хроматографа «Газохром-3101»,

2. Метод измерений. Сущность методики заключается в хроматографическом разделении компонентов газовой смеси с последующим определением их на детекторе по тепловому эффекту реакции горения.

На точность результатов измерения влияют отсутствие герметичности в газовой схеме прибора, непостоянство расхода газа-носителя, непостоянство условий окружающей среды. Определению не мешают другие газы. В помещениях с отработанными газами питание прибора воздухом должно осуществляться только от баллона со сжатым воздухом или от воздушной магистрали с давлением воздуха не ниже 0,5 МПа.

3. Средства измерений: газовый хроматограф «Газохром-3101», ТУ 25-05-1560174;

потенциометр КСП-4-909 со шкалой на 1 мВ, ГОСТ 7164-71;

газ-носитель аргон по МРТУ 6-02-02 377-66;

калибровочное устройство Л65.284.004 (в комплекте к прибору);

калибровочный газ по ТУ 6-2131-78;

рабочий дозатор - медицинский шприц на 5 см³ по ТУ 64-1-528-74;

газовые пипетки на 250-500 см³;

аспиратор для отбора и хранения проб газа, ГОСТ 18954-73;

запирающая жидкость для аспиратора, ГОСТ 5439-76;

шнур асбестовый, ГОСТ 1779-72;

стекловолокно.

4. Проведение измерений. Хроматограф «Газохром-3101» устанавливается в закрытых помещениях с температурой воздуха 10-35 °С и относительной влажностью воздуха до 80%, невзрывоопасных и непожароопасных.

Подготовка хроматографа к работе осуществляется в соответствии с инструкцией по эксплуатации хроматографа Л61.550.006.ТО.

Условия хроматографического анализа.

Хроматографическая колонка:

материал фторопласт 4Д

длина, м 2,5

диаметр внутренний, мм 3,5

Наполнитель колонки активированный уголь АГ-3

Температура колонки и детектора, °С 20 ± 10

Ток питания детектора, МА 180 ± 5

Газы - носители аргон и воздух

Расход газов-носителей, см³/мин 80 ± 2

Объем пробы, см³ 1 - 5

Скорость движения диаграммной ленты, мм/ч 600

Способ отбора проб газа. Порядок отбора и хранения проб газа приведен в методике определения окиси углерода в промышленных выбросах с использованием прибора ГХЛ-1.

После заполнения пипетки газом резиновую трубку, соединяющую пипетку с трехходовым краном, закрывает зажимом и отсоединяет трехходовой кран.

Построение калибровочного графика. Для количественного определения оксида углерода используется метод абсолютной калибровки по чистому оксиду углерода или аттестованным газовым смесям.

С помощью калибровочного устройства, входящего в комплект прибора, в хроматограф последовательно вводятся различные дозы калибровочного газа. Калибровочное устройство представляет собой поворотное-дисковое устройство с восемью различными микродозами от 1,0 до 32 мкл с фиксированным вращением дозирующего диска. Порядок введения калибровочного газа в хроматограф, точный объем микродоз и чертеж калибровочного устройства приведены в инструкции по эксплуатации хроматографа «Газохром-3101» и в паспорте на: калибровочное устройство.

Объем чистого оксида углерода, вводимый калибровочным устройством, необходимо перевести в объемные проценты концентрации оксида углерода соответственно объему рабочей дозы, применяемой при анализе.

Пересчет производится по формуле

где $V_{\text{кд}}$ - объем введенной калибровочным микродозатором чистого оксида углерода, см³;

V_{pa} - объем рабочей дозы, вводимой медицинским шприцем, см³.

На основании измеренных высот пиков и рассчитанных объемных процентов оксида углерода строится калибровочный график, где по оси абсцисс откладывается концентрация оксида углерода (%), а по оси ординат - высота пика (мм).

Определение концентрации оксида углерода на хроматографе. Анализируемый газ вводится в хроматограф рабочим дозатором - медицинским шприцем. Предварительно в пипетке с отобранной пробой газа необходимо создать положительное давление, подняв склянку с запирающей жидкостью вше аспиратора и открыв низший кран пипетки. Затем открывают верхний кран пипетки, прокалывают иглой рабочего дозатора резиновую трубку, закрывающую пипетку сверху, и набирают газ немного больше положенного объема. Медленным движением поршня выталкивают избыток газа в атмосферу, а оставшийся газ вводят в хроматограф, прокалывая иглой резиновую мембрану на входе в колонку. Шприц при работе держат за верхнюю часть, находящуюся вне отмеряемого объема, во избежание изменения объема пробы за счет температуры. Перед вводом пробы в хроматограф шприц промывают анализируемым газом не менее трех раз.

В зависимости от содержания СО в выбросах необходимо изменять объем рабочей дозы, вводимой в хроматограф, и учитывать его при построении калибровочного графика.

Посла проведения анализа исследуемого газа, содержащего оксид углерода в неизвестном количестве C^x_{CO} , замеряется высота пика на хроматограмме с учетом масштаба $X_{рд}$ и по калибровочному графику определяется количество оксида углерода в анализируемом газе.

При использовании калибровочного газа с содержанием оксида углерода меньше 100% результат анализа, полученный при использовании калибровочного графика, должен быть умножен на коэффициент

где C_a - концентрация оксида углерода в калибровочном газе, %.

Обработка результатов и оценка точности измерений. Результат измерений должен быть представлен в виде

где $\bar{X}_n$ - среднеарифметическое значение числа n-определений;

E - абсолютная погрешность измерения, характеризующая точность результата,

где t_α - значение коэффициента распределения Стьюдента, взятое из таблицы при степени надежности $P = 0,95$;

n - число определений;

S_x - среднеквадратичное отклонение по всему массиву n - определений

где X_i - величина единичного определения.

Результаты, отличающиеся друг от друга более чем на величину $\pm E$, считают грубой ошибкой и исключают из рассмотрения. Значение E надо рассчитывать для каждой серии параллельных определений.

Относительная погрешность измерения $\pm 5\%$.

Процентное содержание оксида углерода пересчитывают в мг/нм^3 (при нормальных условиях) по формуле

где 1,165 - плотность оксида углерода (кг/нм^3) при нормальных условиях.

10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСИ УГЛЕРОДА (ОКСИДА УГЛЕРОДА) И МЕТАНА МЕТОДОМ РЕАКЦИОННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ*

* Подготовлена Миннефтехимпромом, Казанским ПНУ треста «Оргнефтехимзавода», Всесоюзным научно-исследовательским институтом углеродного сырья (ВНИИУС). Ответственные исполнители: Ф.Г. Укчурин, Л.А. Монетина, В.В. Лерезова, А.В. Чернов, Л.И. Медведева, Л.Я. Рувинский, Н.А. Диарова, Ф.Г. Хазиахметов, В.С. Моряков.

1. Назначение. Методика предназначена для определения концентраций оксида углерода и метана соответственно от 0,2 до 600 мг/м³ и 0,1 до 600 мг/м³.

2. Метод измерений. Основан на использовании принципов реакционной газовой хроматографии, которые включают отделение метана и оксида углерода от воздуха на колонке с цеолитами, конверсию оксида углерода до метана на никелевом катализаторе и детектирование пламенно-ионизационным детектором.

Определению не мешают другие соединения, присутствующие в пробе.

3. Средства измерений. Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

линейка измерительная, ГОСТ 5161-72;

машина электрическая счетная любого типа; секундомер, ГОСТ 5072-72;

печь муфельная, обеспечивающая нагрев до 1000 °С;

аспиратор Коро, ГОСТ 18954-73;

аспирационное устройство М-822;

кожух испарителя (рис. 10.1);

реактор (рис. 10.1);

набор сит «физприбор» или сита аналогичного типа;

эксикатор, ГОСТ 6371-73;

пипетки газовые, ГОСТ 1770-74, вместимостью 250-500 см³;

шприцы цельностеклянные, ТУ 64-1-1279-75, вместимостью 100 см³;

посуда лабораторная фарфоровая, ГОСТ 9147-73;

стеклянный фильтрующий патрон размером 0,2 м х м⁴;

сетка проволочная или стекловолокно;

цеолиты типа СаА;

нихромовая проволока марки Х20НВО, ГОСТ 12766-67, сечением 0,15-0,25 мм;

аскарит, ТУ 6-09-3860-79;

натрий хлористый, ГОСТ 4233-77;

вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72;

водород технический, ГОСТ 3022-80;

воздух, ГОСТ 11882-73;

Аттестованные градуировочные смеси оксида углерода и метана в воздухе или азоте, выпускаемые Балашихинским кислородным заводом по ТУ 6-21-31-78 и ТУ 6-21-28-79, с содержанием оксида углерода от 4 до 600 мг/м³, метана от 6 до 600 мг/м³.

4. Проведение измерений. Отбор проб осуществляют аспиратором Коро с помощью пробоотборного устройства из инертного материала (стекло, фарфор, нержавеющая сталь).

Допускается отбор проб производить в резиновые камеры. Рекомендуемый срок хранения проб не более 5 ч.

Приготовление катализатора. Нихромовую проволоку диаметром 0,154÷0,25 мм нарезают длиной 1÷3 мм, прокаливают в муфельной печи при температуре 1000 °С в течение 2 ч, после чего засыпают в реактор из нержавеющей стали, концы которого закрывают пробками из стекловолокна. Реактор устанавливают в испаритель (рис. 10.1), собирают газовую схему (рис. 10.2), выставляют параметры, согласно условиям анализа, и проводят процесс восстановления катализатора в течение 5-6 ч в токе газа-носителя водорода. Срок службы катализатора не менее 10000 ч.

Приготовление сорбента. Цеолиты измельчают, отсеивают фракцию 0,25÷0,50 мм, прокаливают в муфельной печи при 350 °С в течение 3-4 ч, затем охлаждают в эксикаторе.

Подготовка хроматографической колонки. Подготовку колонки и заполнение сорбентом выполняют согласно инструкции по монтажу и эксплуатации хроматографа.

Вследствие гигроскопичности цеолитов колонку следует заполнять быстро.

Подготовка хроматографа. Подключение хроматографа к сети, проверка на герметичность и вывод на режим выполняют согласно инструкции по монтажу и эксплуатации хроматографа.

Колонку, заполненную сорбентом, устанавливают в термостат хроматографа и активируют в токе газа-носителя при 80 °С в течение 3 ч, повышая температуру до 300 °С в течение 1 ч и выдерживая при этой температуре 3-4 ч.

Рис. 10.1. Установка реактора в испарителе хроматографа:

1 - реактор, 2 - испаритель, 3 - бужа, 4 - штуцер, 5 - кожух испарителя, 6 - шлаковата, 7 - крышка блока анализатора

Проведение анализа. Пробы газа после отбора выдерживают при комнатной температуре не менее 30 мин.

Ввод пробы в хроматограф осуществляют краном-дозатором через стеклянный патрон с аскаритом. В случае отбора проб в газовые пипетки вытеснение газа в дозу осуществляют насыщенным раствором хлористого натрия.

Рис. 10.2. Схема газовой обвязки хроматографа:

1, 2 - баллоны с водородом и сжатым воздухом соответственно, 3, 4 - редукторы, 5 - блок подготовке газов, 6 - регулятор давления, 7 - дроссель, 8 - фильтр, 9 - блок анализатора, 10 - патрон с аскаритом, 11 - кран-дозатор, 12 - хроматографическая колонка, 13 - испаритель, 14 - реактор, 15 - детектор, 16 - заглушка, 17 - усилитель, 18 - регистратор

Условия проведения анализа. Длина колонки 3 м; диаметр колонки 3 мм; сорбент-цеолиты СаА, фр. 0,25÷0,50 мм; реактор: длина 0,3 м, диаметр 3 мм; катализатор для конверсии окиси углерода - нихромовая проволока марки Х20НВО; наполнитель фильтрующего патрона - аскарит; температура термостата 80°С; температура реактора (испарителя) 325°С; расход газа-носителя (водород) 40 см³/мин; расход воздуха 300 см³/мин; объем пробы 2 см³; скорость движения ленты потенциометра 240 мм/ч.

На рис. 10.3 приведена хроматограмма разделения метана и окиси углерода в воздухе.

Рис. 10.3. Типовая хроматограмма разделения метана и окиси углерода в воздухе на колонке с цеолитом:

1 - воздух, 2 - метан, 3 - окись углерода

Концентрация вещества на выходе, мг/м ³	Измеренное значение высоты, мм	Среднее значение высоты, мм	Приведенное значение высоты, мм

c_1	$h_{11}, h_{12}, \dots, h_{1n}$	h^{-}_1	$h_{пр1}$
c_2	$h_{21}, h_{22}, \dots, h_{2n}$	h^{-}_2	$h_{пр2}$
c_k	$h_{k1}, h_{k2}, \dots, h_{kn}$	h^{-}_k	$h_{прk}$

Градуировка хроматографа. Количественный расчет проводят методом абсолютной градуировки. Для нахождения градуировочных коэффициентов необходимо хроматографировать 5 градуировочных смесей с различными концентрациями метана и окиси углерода, равномерно распределенными по диапазону измерений. Градуировочную смесь не менее 5 раз подают в хроматографическую колонку и на полученных хроматограммах определяют значения высот пиков. Данная операция повторяется для всех взятых смесей.

Полученные градуировочные данные заносят в таблицу, аналогичную приведенной.

Приведенное значение высоты ($h_{прi}$) рассчитывают по формуле

где h^{-}_i - среднее значение высоты пика, мм;

M - масштаб ослабления выходного сигнала.

По полученным данным определяют градуировочный коэффициент a по формуле

Для проверки правильности выполнения измерений ежедневно на вход прибора подает градуировочную смесь одной определенной концентрации C исходного компонента и измеряют высоту пика.

Полученное значение h_t сравнивают с первоначальным значением $h_{гр}$, соответствующим концентрации на градуировочной характеристике хроматографа и составляют отношение

В случае, если полученное значение A не превосходит величины $1,8 \delta$ гр., то результаты проведенных измерений признают достоверными и хроматограф можно не переградуировать.

ПРИМЕЧАНИЕ. Значения относительных погрешностей (δ гр) приведены ниже.

5. Обработка результатов и оценка точности измерений. Содержание оксида углерода и метана C_i (мг/м³) вычисляют по формуле

а относительную погрешность градуировки δ гр - по формуле

где S_a^2 - дисперсия оценки градуировочного коэффициента,

a - градуировочный коэффициент,

$\delta_{ар}$ - погрешность аттестации градуировочных смесей.

Для данной методики δ гр для оксида углерода составляет 7%, для метана - 12% при использовании градуировочных смесей с $\delta_{ас}$ = и 10% соответственно.

Нестабильность градуировочной характеристики δ_{τ} определяется по формуле

где h^- - среднее значение высоты пика 10 измерений одной концентрации;

h^-_{τ} - среднее значение высоты пика 10 измерений одной концентрации через время $\tau = 24$ ч.

Для данной методики δ_{τ} составляет не более 3%.

Суммарная относительная погрешность хроматографического анализа, приведенная ко входу, в диапазоне концентраций 0,2-20,0 мг/м³ для оксида углерода не более 20%, для метана не более 25%.

Суммарная относительная погрешность хроматографического анализа, приведенная ко входу, в диапазоне концентраций 20-600 мг/м для оксида углерода не более 15%, для метана не более 20%.

6. Требования к технике безопасности. Проведение измерения концентраций токсичных веществ в газозоудшных смесях проводится в соответствии с «Общей инструкцией по работе в химической лаборатории», утвержденной президиумом Государственного Комитета по химии при Госплане СССР (1964 г.).

7. Требования к квалификации лиц, проводящих измерения. К проведению измерения допускаются лица, проработавшие в химической лаборатории не менее года, отвечающие квалификации лаборанта или инженера, имеющие опыт работы в области газовой хроматографии, прошедшие инструктаж по технике безопасности.

11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСИ УГЛЕРОДА (ОКСИДА УГЛЕРОДА) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИБОРА ГХЛ-1*

* Подготовлена Запорожским филиалом НИИОГаза. Ответственные исполнители: Б.П. Бемяков, Е.В. Еньков, А.А. Портнов, В.Т. Максимова, О.М. Фоменко.

1. Назначение. Методика предназначена для определения концентрации оксида углерода от 23300 до 349500 мг/нм³ в организованных промышленных выбросах (от 2 до 30%).

2. Метод измерений. Основан на последовательном поглощении CO₂, SO₂, H₂S, кислорода, непредельных углеводородов и оксида углерода поглотительными растворами, как это предусмотрено требованиями ГОСТа 5439-76.

Газы основного характера (аммиак, пиридин и др.), являющиеся мешающими компонентами, предусмотрено поглощать раствором серной кислоты в одном из поглотительных сосудов газоанализатора ГХЛ-1.

3. Средства измерений. Газоанализатор ГХЛ-1, ГОСТ 7018-75; песочные часы на 1 мин, ГОСТ 10576-74;

металлическая (стальная, медная, латунная) газоотборная трубка с внутренним диаметром 4-6 мм для отбора проб газа из зоны с температурой не выше 250 °C;

водоохлаждаемое газоотборное устройство для отбора проб газа из зоны с температурой выше 250 °С, например, по рис. 11.1;

уплотняющее устройство по рис. 11.2;

патрон стеклянный по рис. 11.3;

трубка 1М,4,5 х 1,3; ГОСТ 5496-78 (трубка резиновая, техническая, тип 1 для растворов кислот, щелочей, воды, воздуха, азота внутренним диаметром 4,5 мм с толщиной стенки 1,3 мм);

рукав резиновый, напорный с текстильным каркасом В(П) - 63-16-27-УГОСТ 18698-79;

кран трехходовой;

аспиратор для отбора и хранения проб газа, ГОСТ 18954-73.

Поглотительные растворы гидроксида калия, брома, пирогаллола, суспензию закиси меди в серной кислоте с бета-нафтолом приготавливаются по ГОСТу 5439-76, 30%-ный раствор серной кислоты (для поглощения основных газов) - по ГОСТу 4204-77, запирающая жидкость для газоанализатора ГХЛ-1 и для аспиратора (10%-ный раствор серной кислоты) - по ГОСТу 5439-76.

Рис. 11.1. Водоохлаждаемое газоотборное устройство:

1 - труба $\varnothing$ 6х1; 2 - пластина; 3 - труба 22х2, ГОСТ 10704-76; 4 - центрирующая накладка;
5 - труба 32х2, ГОСТ 10704-76; 6 - штуцер

Примечания: 1. Длину водоохлаждаемого устройства выбирать исходя из местных условий. 2. Допускается применять трубы 3 и 5 других диаметров. При этом скорость охлаждающей воды должна быть не менее 1 м/с, а температура уходящей воды не более 40 °С.

Рис. 11.2. Уплотняющее устройство:

1 - кожух дымохода, 2 - корпус, 3 - нажим, 4 - фланец, 5 - болт М8, 6 - гайка М8, 7 - прокладка асбестовая, 8 - пластина, 9 - нажимной фланец

Примечание. В случае применения газоотборных устройств с иным наружным диаметром, чем на рис. 11.1, в том числе в случае неводоохлаждаемых трубок, диаметр уплотняющего устройства должны быть соответственно изменены.

Рис. 11.3. Патрон стеклянный

Аскарит, ч., ТУ 6-09-4128-75;

солидол синтетический, ГОСТ 4366-76;

вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72;

шнур асбестовый, ГОСТ 1779-72;

картон асбестовый, ГОСТ 2850-75;

стекловолокно.

4. Проведение измерений. Анализ проводят при комнатной температуре, изменение которой в процессе анализа не должно превышать 2°С.

Отбор проб газа. Все стеклянные части аспиратора, патрон и трехходовой кран промывают водой. Аспиратор собирают, как указано в ГОСТе 1054-73. Патрон заполняют стекловолокном.

К трубопроводу или к металлическому кожуху канала, по которому движутся анализируемые газы, должно быть приварено уплотнительное устройство (рис. 11.2).

При температуре в газоходе (1) выше 250°С используют водоохлаждаемое газоотборное устройство (рис. 1.4). К нему подсоединяют резиновые рукава 11 и 12. Подводящий рукав 11 подсоединяют к водопроводу, отводящий рукав 12 - к сливной воронке (или трубе). Включают охлаждающую воду.

На газоотборную трубку 13 надевают резиновую трубку 14, другой конец которой надевают на заполненный стекловолокном патрон 15. К патрону 15 присоединяют трубку 16 (патрон 15 предназначен для очистки газов от пыли и аэрозолей), другой конец которой надевают на отросток трехходового крана 17. На противоположный отросток трехходового крана надевают резиновую трубу 18, а другой ее конец присоединяют к нужной пипетке аспиратора 19. На третий отросток трехходового крана надевают резиновую трубку 20. Свободный конец трубки 20 выводят за пределы помещения, в котором производят отбор проб газа, или относят на расстояние 5 м в направлении ветра, если отбор проб осуществляют на открытом воздухе. Трехходовой кран устанавливают в положение «а».

Свинтив гайки 6 с болтов 5 уплотняющего устройства 2, снимают нажимной фланец 9, пластину 8 и асбестовую прокладку 7. Вынимают из корпуса уплотнительного устройства нажим 3.

На водоохлаждаемое газоотборное устройство 10 надевают сначала нажимной фланец 9, затем нажим 3. Газоотборное устройство вставляют в уплотнительное устройство. На газоотборное устройство наматывают шнуровой асбест с таким

расчетом, чтобы после того, как он будет вдвинут в корпус 2, вставленный вслед за ним нажим 3 выступал из фланца 4 на 5-7 мм. Передвигая нажим 3 по газоотборному устройству 10, вдвигают нажим и шнуровой асбест 22 в корпус 2. Прибалчивают крышку 9. Гайки 6 болтов 5 должны быть затянуты таким образом, чтобы газоотборное устройство усилием руки нельзя было переместить в уплотнительном устройстве.

Рис. 11.4. Схема установки для отбора проб газа (трехходовой кран в положении «а»)

При температуре в газоходе ниже 250 °С вместо водоохлаждаемого газоотборного устройства в уплотнительном устройстве таким же образом укрепляют металлическую газоотборную трубку.

Отбор проб осуществляют в следующем порядке:

Склянку 21 поднимают выше аспиратора. Открывают нижний, а затем верхний кран пипетки и заполняют ее запирающей жидкостью до верхнего крана, вытесняя воздух из пипетки в атмосферу через находящийся в положении «а» трехходовой кран и резиновую трубку 20.

Осуществляют промывку газоотборной линии отбираемым для анализа газом. Для этого склянку 21 опускают ниже аспиратора 19 и одновременно устанавливают трехходовой кран в положение «б». Запирающая жидкость перетекает из пипетки в склянку 21, а пипетка заполняется газом. Когда жидкость в пипетке приблизится к ее нижнему крану, склянку 21 поднимают выше аспиратора, одновременно переводя трехходовой кран в положение «а». При этом запирающая жидкость вытесняет набранный в пипетку газ в атмосферу. Операции промывки - отбор анализируемого газа в пипетку и вытеснение его в атмосферу - повторяют несколько раз. Необходимое количество операций промывки определяют по формуле

где V_L - объем газоотборной линии - газозаборной трубки, патрона, резиновых трубок;

V_r - объем пипетки.

Когда последний «промывочный» объем газа вытеснен из пипетки в атмосферу, отбирают пробу газа для анализа. Для этого склянку 21 опускают ниже аспиратора 19, одновременно переводя трехходовой кран в положение «б». После заполнения пипетки газом (при этом запирающая жидкость не должна опускаться до нижнего

крана) закрывают ее верхний кран, склянку 21 поднимают выше аспиратора и таким образом создают в пипетке положительное давление. Закрывают нижний кран пипетки и устанавливают трехходовой кран в положение «а». После того, как трехходовой кран установлен в положение «а», резиновую трубку 18 снимают с пипетки.

После отбора проб склянку 21 устанавливают в гнездо аспиратора, аспиратор закрывают крышками и транспортируют в помещение, предназначенное для газового анализа.

Пробы газа хранят в аспираторе при комнатной температуре. Во время хранения склянку 21 ставят выше аспиратора, а нижние краны пипеток открывают.

Сборку газоанализатора, приготовление реактивов, их заливку в поглотительные сосуды и проверку газоанализатора на герметичность выполняют согласно ГОСТу 5439-76, за исключением порядка расположения поглотительных сосудов и приготовления 30%-ного раствора серной кислоты для поглощения газов основного характера, которое не требует пояснений. Кроме того, поскольку анализ на СО выполняют исключительно методом поглощения, электропечь и раствор хлористого натрия не нужны.

Порядок расположения поглотительных сосудов должен соответствовать рис. 11.5.

Рис. 11.5. Расположение поглотительных сосудов в газоанализаторе ГХП-1:

1 - сосуд для поглощения газов основного характера, 2 - сосуд для поглощения кислых газов, 3 - сосуд для поглощения непредельных углеводородов, 4 - сосуд для поглощения кислорода, 5 - сосуд для поглощения окиси углерода

Заполнение прибора испытываемым газом производят согласно ГОСТу 5439-76.

Определение концентрации оксида углерода начинают с поглощения газов основного характера. Затем выполняют все операции, предусмотренные ГОСТом 5439-76. При этом поглощение основных газов раствором серной кислоты проводят также в соответствии с ГОСТом 5439-76 для случая поглощения кислых газов в растворе гидроксида калия.

Результаты анализа записывают на бланке в форме таблицы.

Пример записи результатов анализа

	Количество газа, см ³		Количество поглощенной	Объемное содержание СО %
	до поглощения	после поглощения		

			окси углерода, см ³	
1	2	3	4	5
Количество испытуемого газа после набора в бюретку	90,2	-	-	-
Объем капилляра над бюреткой от риски до крана	0,75	-	-	-
Общее количество испытуемого газа	90,95	-	-	-
Поглощение основных газов раствором серной кислоты	90,95	90,70	-	-
Поглощение кислых газов раствором гидроксида калия	90,70	90,55	-	-
Поглощение непредельных углеводородов раствором брома	90,55	90,50	-	-
Поглощение кислорода раствором пирогаллола	90,50	71,35	-	-
Поглощение оксида углерода суспензией закиси меди				
Содержание CO	71,35	67,05	4,30	4,75

Расчет концентрации оксида углерода в объемных процентах проводят по формуле

где ΔV - количество поглощенного оксида углерода, см³;

V - общее количество испытуемого газа, см³

Процентное содержание оксида углерода пересчитывают в мг/мм^3 (при нормальных условиях) по формуле

где 1,165 - плотность оксида углерода (кг/мм^3) при нормальных условиях.

5. Обработка результатов и оценка точности измерений. Воспроизводимость методики характеризуется случайной абсолютной средней квадратичной ошибкой - 0,1% на нижнем пределе концентраций и $\pm 0,5\%$ - на верхнем.

При обработке результатов определения концентрации оксида углерода (заполнение таблицы, осреднение нескольких результатов анализов) вычисления проводят с точностью до второго знака после запятой, а конечный результат округляют до первого знака после запятой.

6. Требования к технике безопасности. Кроме общих требований техники безопасности при работе с кислотами и щелочами, во время установки газоотборных устройств необходимо соблюдать отраслевые (заводские) правила и инструкции по эксплуатации трубопроводов отбросного газа и при работе с ними, а также отраслевые (заводские) инструкции по работе в цехах, в которых осуществляется отбор проб, и в лабораториях, в которых выполняется анализ газа и приготавливаются реактивы.

Во время промывки по ГОСТу 5439-76 резиновой трубки от аспиратора к газоанализатору перед набором газа на анализ промывочные порции газа недопустимо выбрасывать в помещение. Они должны быть выведены по резиновой трубке, надетой на отросток входного трехходового крана газоанализатора, в вытяжной шкаф или за пределы помещения на открытый воздух.

12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСИ УГЛЕРОДА (ОКСИДА УГЛЕРОДА) С ПОМОЩЬЮ ПРИБОРОВ ГХ-4 и ГХ СО-5*

* Подготовлена ВНИИОСуглем. Ответственные исполнители:

А.М. Петрова, Л.А. Лебыкина, Л.М. Николаева, О.М. Заичкина, А.Г. Путилов, Н.Н. Чижов.

1. Назначение. Методика предназначена для экспрессного определения содержания оксида углерода в дымовых газах в пределах 0,0005-5% (6,25-62500 мг/м³).

Погрешность измерения не превышает 25% определяемой величины.

2. Метод измерений. Действие приборов ГХ-4 и ГХ СО-5 основано на применении специфических цветных реакций, протекающих в индикаторных трубках между определяемым газом и реактивом, нанесенным на твердый носитель-силикагель. Длина появляющегося при этом окрашенного слоя является функцией и мерой концентрации определяемого газа и объема воздуха, использованного для анализа.

Отсчет концентрации газа производится по шкале, имеющейся на футляре и на поверхности трубок.

Газоопределители могут использоваться при относительной влажности анализируемого газа до 100% и температуре от 0 до 35 °С.

3. Средства измерений. Индикаторные трубки ТИСО-02-1У12.43.20- 76 и ТИСО-5-ТУ-12743.65-80;

меховой аспиратор АМ-5, ТУ 12.24.3-74;

газозаборная трубка;

фильтровальный патрон;

насос с всасывающим и нагнетающим штуцерами;

полиэтиленовый мешок или резиновая камера.

Проведение измерений. Отбор газа из газохода осуществляется в полиэтиленовый мешок или резиновую камеру.

Газ перед анализом выдерживается в емкости до температуры, регламентируемой инструкцией по эксплуатации ГХ-4 или ГХСО-5 (0-35 °С).

Проведение анализа. Индикаторную трубку ТИСО-0.2 газоопределителя ГХ-4 обламывают с обоих концов с помощью отверстия в подвеске аспиратора АМ-5 так, чтобы не нарушить положения фильтр-прокладки и слоя порошка, вставляют трубку в гнездо аспиратора стрелкой к последнему, другой конец трубки присоединяют к полиэтиленовому мешку или резиновой камере с пробой и протягивают газ через трубку одним ходом аспиратора. Если после одного хода аспиратора окраска в трубке не появилась или не достигла одного деления, делают еще 9 сжатий аспиратора для протягивания пробы газа объемом 1000 мл.

Если после одного хода аспиратора, индикаторная масса трубки ТИСО-0.2 полностью окрасилась, используют индикаторную трубку ТИСО-5 газоопределителя ГХ СО-5.

По длине окрашенной зоны трубки определяют концентрацию оксида углерода, совмещая шкалу трубки со шкалой на футляре, соответствующей объему протянутой пробы. Измерение производят не менее 3 раз. Показания снимают в объектах процентах. Для пересчета концентрации оксида углерода из объемных процентов в мг/м^3 следует учитывать, что 0,001% равен $12,5 \text{ мг/м}^3$.

5. Обработка результатов измерений. По полученным измерениям рассчитывают среднее арифметическое значение из результатов анализа.

6. Требование к квалификации оператора. Все работы по настоящей методике может производить оператор любой квалификации, ознакомленный с инструкциями по эксплуатации газоопределителей ГХ-4 и ГХ СО-5 и прошедший инструктаж по технике безопасности.