ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР

ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И КОНТРОЛЮ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

**СБОРНИК МЕТОДИК ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ**

**КОНЦЕНТРАЦИЙ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ**

**В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ**

ЛЕНИНГРАД. ГИДРОМЕТЕОИЗДАТ 1987

**МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ**

**СУММЫ ОКСИДОВ АЗОТА ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ**

**МЕТОДОМ С СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ**

**1. Назначение методики.** Методика предназначена для определения концентрации суммы оксидов азота за исключением оксида азота (I) в отходя­щих газах топливоиспользующих агрегатов (котлоагрегаты, промышленные печи, газотурбинные установки и т. п.) и ряда других установок в диапазоне концентраций 40—4500 мг/м3 (в пересчете на N02) в присутствии окислов серы.

Температура анализируемого газа 10—250 "С, относительная влажность до 90 %, давление 400—1200 мм рт. ст. Относительная погрешность во всем диапазоне концентраций не превышает 15 %.

**2. Метод измерения.** Метод основан на реакции между сульфосалициловой кислотой и нитрат-ионом с образованием нитропроизводных фенола, которые в щелочной среде окрашиваются в желтый цвет.

Оптическую плотность растворов измеряют с помощью фотоэлектро- колориметра.

**3. Средства измерений, реактивы, материалы:**

фотоэлектроколориметр типа ФЭК-56М, ТУЗ-З.919—74 или КФО, ТУЗ-З. 1371—76;

весы аналитические ВЛР-200, ГОСТ 24104—80Е;

меры массы ГОСТ 7328—82Е;

термометр, цена деления 0,1 °С, ГОСТ 215—73Е;

газозаборная трубка из стекла, наружный диаметр 8—10 мм, внутренний 2—3 мм, ГОСТ 23392—79Е;

фильтровальный патрон;

электроаспиратор со встроенными расходомерами ЭА-1, ТУ-25 11.1414—

78;

газовые пипетки емкостью 250 мл;

колбы мерные 2-1000-2, 1-250-2, 1-100-2, ГОСТ 1770—74;

цилиндры 2-50, 1-25, 2-10, ГОСТ 1770—74;

пипетки 2-2-25, 2-2-10, 6-2-5, 4-2-1, ГОСТ 20292—74;

бюретки 3-3-25-0,1, 6-2-10-0, 05, ГОСТ 20292—74;

чашки ЧВК1-50, ГОСТ 10973—75;

иглы медицинские, диаметр 0,5 и 0,7 мм, ОСТ 64-1-102—73;

салициловая кислота, чда, ГОСТ 624—70:

спирт-ректификат, ГОСТ 18300—72;

серная кислота, хч, ГОСТ 4204—77;

гидроокись натрия, чда, ГОСТ 4328—77;

вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72;

перекись водорода, 30 %-ный водный раствор, ГОСТ 10929—75;

азотнокислый натрий (нитрат), чда, ГОСТ 4168—79;

0, 1 и раствор перманганата калия, приготовленный из стандарт-титра, ТУ 6-09-2540 – 72.

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

**4. Подготовка и проведение измерений**

*Приготовление растворов*

Для приготовления 10 %-ного спиртового раствора салициловой кислоты 2 г салициловой кислоты растворяют в 22,8 см3 спирта. Для приготовле­ния 30 %-ного раствора гидроксида натрия 30 г гидроксида натрия растворяют в 70 см3 воды. Для приготовления 0,1 н. раствора гидроксида натрия 0,4 г гидроксида натрия растворяют в 100 см3 воды.

Чтобы приготовить 1 %-ный раствор перекиси водорода, нужно сначала проверить концентрацию исходного раствора. Для этого 2,5 см3 примерно 30 %-ного раствора перекиси водорода помещают в мерную колбу емкостью 250 см3, разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают; 25 см3 полученного раствора переносят в колбу, добавляют 10 см3 разбавлен­ной (1:5) серной кислоты и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия до появления бледно-розовой окраски; 1 см3 0,1 н. раствора КМn04 соответству­ет содержанию 1,7 мг Н2О2. Определив точную концентрацию перекиси водоро­да, рассчитывают необходимое количество для приготовления 100 см' 1 %-ного раствора. Хранить раствор в холодильнике и пользоваться им можно не более одного месяца.

Для приготовления исходного стандартного раствора 1,8478 г высушенного при 200°С в течение 3 ч нитрата натрия растворяют в 1,0 дм3 воды. Получен­ный раствор соответствует раствору с содержанием диоксида азота I мг/см3.

Рабочий стандартный раствор получают разбавлением исходного стан­дартного раствора в 100 раз; раствор содержит в 1 см3 0,01 мгNO2.

*Построение градуировочной зависимости*

В семь фарфоровых чашек вводят 0, 1,2, 3, 4, 5, 6 см3 рабочего стандартного раствора, по пять капель 0,1 н. раствора гидроксида натрия, добавляют воды в каждую чашку до 10 см3 и выпаривают на водяной бане досуха. После охлаждения к сухому остатку прибавляют 3 капли раствора салициловой кислоты, 0,5 см3 серной кислоты (концентрированной) и тщательно растирают стеклянной палочкой по всей поверхности выпаренного осадка. Через 5 мин прибавляют 5 см3 воды, перемешивают и медленно по каплям добавляют 3 см3 30 %-ного раствора гидроксида натрия. Содержимое чашек хорошо переме­шивают, количественно переносят в мерные колбы емкостью 100 см3 и объем Доводят до метки водой. После перемешивания замеряют оптическую плот­ность полученных окрашенных растворов на фотоэлектроколориметре при Длине волны 420 нм в кювете с длиной рабочей грани 10 мм. Раствором срав­нения служит раствор в первой колбе. На основании полученных данных строят гРадуировочную зависимость.

Проверку графика следует проводить при смене партии реактивов, но не Реже одного раза в 3 месяца.

*Отбор проб*

В газоходе просверливают отверстие диаметром 20—30 мм и приваривают к газоходу с наружной стороны штуцер высотой 30—40 мм с внутренним диаметром 15—25 мм.

Собирают установку для отбора проб газа, как указано на рис. 49.1 Соединения частей прибора резиновыми шлангами должно производиться встык. В качестве фильтрующего патрона может использоваться отрезок широкой трубки с впаянной пористой пластиной от U-образного поглотителя. Фильтрующий патрон соединяется с пробоотборной трубкой на асбосиликатной замазке (смесь порошка асбеста и жидкого стекла).

Пробоотборную трубку вставляют в газоход через штуцер с резиновой или асбестовой пробкой. Устанавливают скорость отбора газа 0,5 дм3/мин. Продувают систему анализируемым газом с помощью электроаспиратора 3—г5 мин, затем перекрывают вход и выход пипетки, используя металлические зажимы на концах.

В соответствии с ГОСТ 17.2.3.02—78 за период 20 мин отбирают несколько (не менее трех) проб и результаты усредняются.

В процессе отбора измеряются температура газовой пробы и давление (разрежение) в газоходе. За температуру газовой пробы принимают темпера­туру газового потока на входе в аспиратор. Для определения давления (разрежения) в газоходе к зонду перед отбором пробы подсоединяется стеклян­ный U-образный водяной манометр или петля из прозрачного шланга, заполнен­ного водой и измеряется разность уровней воды в обоих коленах.

Для перевода давления из мм вод. ст. в мм рт. ст. следует воспользоваться следующим соотношением:

Pр = Pвод,/ 13,5. (1)

*Анализ проб*

В пипетки с газовой пробой в течение 10 мин после отбора вводят 10 см3 1 %-ного раствора перекиси водорода следующим образом (рис. 49.2). На концах резиновых трубок, одетых на газовую пипетку, закрепляют по второму зажиму. Закрепляют пипетку горизонтально и, открыв один из зажимов, вводят малую иглу внутрь газовой пипетки. Открыв зажим на другом конце пипетки,

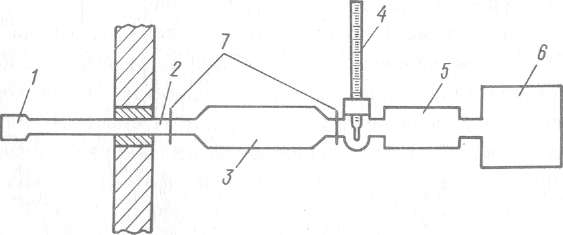


Рис. 49.1. Схема отбора газов для анализа с использованием газовых пипеток.

/ — фильтрующий патрон, 2 — пробоотборный зонд, 3 — газовая пипетка, 4 — термо­метр, 5 — патрон с силикагелем для защиты аспиратора от влаги и агрессивных газов, 6 — электроаспиратор, 7 — зажимы.

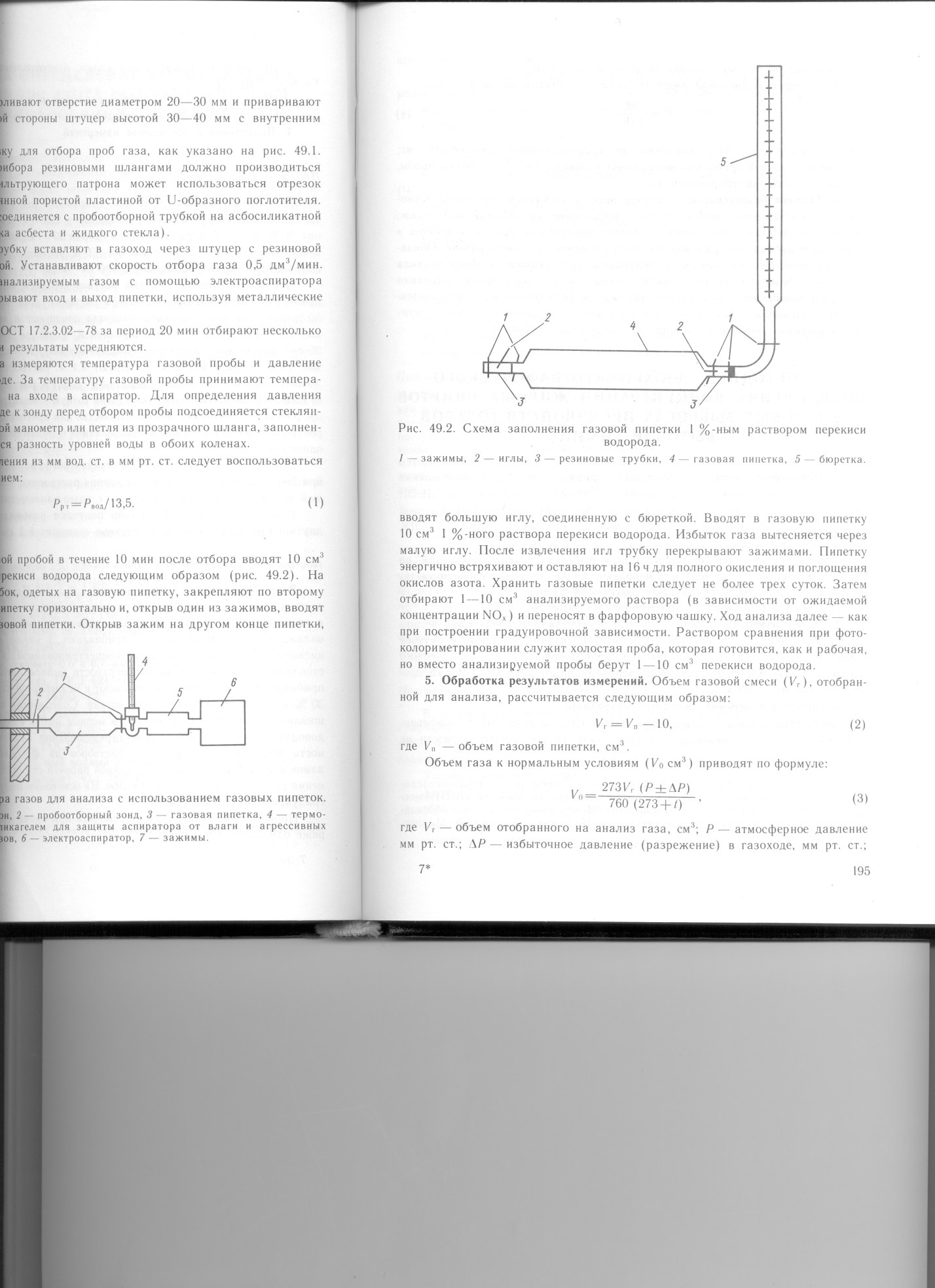


Рис. 49.2. Схема заполнения газовой пипетки 1 %-ным раствором перекиси водорода.

/—зажимы, 2 — иглы, 3—резиновые трубки, 4 \* газовая пипетка, 5 — бюретка.

вводят большую иглу, соединенную с бюреткой. Вводят в газовую пипетку 10 см3 1 %-ного раствора перекиси водорода. Избыток газа вытесняется через малую иглу. После извлечения игл трубку перекрывают зажимами. Пипетку энергично встряхивают и оставляют на 16 ч для полного окисления и поглощения окислов азота. Хранить газовые пипетки следует не более трех суток. Затем отбирают 1 —10 см3 анализируемого раствора (в зависимости от ожидаемой концентрации NOx) и переносят в фарфоровую чашку. Ход анализа далее — как при построении градуировочной зависимости. Раствором сравнения при фото- колориметрировании служит холостая проба, которая готовится, как и рабочая, но вместо анализируемой пробы берут 1 —10 см3 перекиси водорода.

5. Обработка результатов измерений. Объем газовой смеси (Кг), отобран­ной для анализа, рассчитывается следующим образом:

*V*r = *V* n – 10

где *V* n – объем газовой пипетки, см 3 .

Объем газа к нормальным условиям (*V* 0 см. 3) приводят по формуле:

*V* 0 = 273 *V* (P + *АР*) ,

760 (273+*t*)

Где *V*r объем отобранного на анализ газа см 3; *Р* атмосферное давление мм рт. ст.; *АР* – избыточное давление (разрежение) в газоходе мм рт. ст.;

*t* — температура газового потока на входе в аспиратор, °С.

Концентрацию диоксида азота (*С* мг/м3) рассчитывают по формуле:

*C* = *m*\_\_ . 107 (4)

*V*0*V*r

где *m* — количество NO2, найденное по градуировочной зависимости, мг; *V*0— объем газовой пробы при нормальных условиях, см3, *V*K — объем пробы, взятый для колориметрирования, см3.

**6. Техника безопасности.** К отбору проб допускаются операторы техно­логических установок и пробоотборщики, прошедшие специальный инструктаж. Проведение анализов выполняется лицами, обученными правилам работывхимической 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 (или химической) промышлен­ности»; «Правила пользования спецодеждой и предохранительными при­способлениями»; «Оказание помощи при несчастных случаях».