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**

**ДИОКСИДА СЕРЫ ИОДОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

 **1. Назначение методики**. Методика применяется для определения кон­центрации диоксида серы в отходящих газах в диапазоне концентраций 3000—30 000 мг/м3 в присутствии триоксида серы. Относительная погреш­ность во всем интервале концентраций не превышает 15%.

 **2. Метод измерения**. Метод основан на свойствах растворов иода окис­лять диоксид серы

S02 + I2 +2H20 = H2S04 + 2HI. (1)

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

Мешают определению меркаптаны, мочевина, оксиды азота, сероводород, метанол, а также ионы Сг2 + , As3+, Sb3+, Sn2 + , Cu2+, Fe3 + , Mn3+, Mn4f. Pb4+, V5+, которые могут содержаться в золе (пыли), образующейся при сжигании топлива. Чтобы устранить влияние вышеперечисленных ионов, до­статочно поместить в газозаборную трубку тампон из асбеста для улавли­вания пыли.

При проведении измерений возможны следующие ошибки:

 1). за счет потерь иода вследствие его летучести; для устранения этой ошибки улавливание иода проводят раствором тиосульфата натрия;

 2). за счет окисления ионов I- кислородом воздуха

 41- + 02 + 4Н+=212 + 2Н20, (2)

которое усиливается при понижении рН в присутствии Cu2+, NO, N02 и под действием солнечного света. Для предотвращения окисления I- титрование растворов следует проводить в интервале рН 4,5—7,6 и по возможности быстро. Стандартные растворы иода следует хранить в темных склянках или закрытых шкафах.

При рН более 8 ионы гидроксила вызывают диспропорционирование йода.

 **1. Средства измерения:**

вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72;

крахмал растворимый, ГОСТ 10163—76, 0,5 %-ный раствор;

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-2-2Б-2, ГОСТ 215—73 Е;

манометр, ГОСТ 2405—80, класс 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, ГОСТ 23932—79 Е;

секундомер механический, ГОСТ 5072—79 Е;

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, 2-1-100. 2-1-200, 2-1-20, ГОСТ 20292—74;

колба мерная 2-1000-2, 2-200-2, ГОСТ 1770—74;

кран соединительный, стеклянный K3X-2-32-2.5; ГОСТ 7995—80; колба коническая;

хлоркальциевая трубка.

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

1. Подготовка и проведение измерений.

*Приготовление растворов*

В зависимости от концентрации двуокиси серы в анализируемом газе используют растворы иода и тиосульфата натрия различных концентраций (см. таблицу).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Концентрация | Концентрация | Концентрация |
| диоксида серы | раствора иода, | раствора тиосульфата |
| в газе, мг/м ' | моль/л | натрия, моль/л |
| 3 000—10 000 | 0,02 | 0,02 |
| 10 000— 20 000 | 0,05 | 0,05 |
| 20 000— 30 000 | 0,1 | 0,1 |

Исходными растворами являются стандартные растворы иода и тиосуль­фата концентрацией 0,1 моль/л, приготавливаемые из фиксаналов.

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 сер­новатистокислого натрия не изменяется в течение 2—3 мес.

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

*Определение количества серноватистокислого натрия, необходимого для тит­рования 20 мл раствора йода*

В коническую колбу заливают 20 мл стандартного раствора иода и тит­руют стандартным раствором серноватистокислого натрия до появления соломенно-желтой окраски, затем добавляют 1—2 мл крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора.

*Подготовка прибора*

Собирают прибор, показанный на рис. 2.1. Прибор состоит из пробоот- борной трубки /, в которую помещен тампон из асбеста для улавливания пыли; крана 2; трех склянок для промывания газа 3, 4, 5; электроаспиратора 6 или водяного аспиратора; термометра 7 с баллончиком 8 для измерения тем­пературы газа, отбираемого на анализ; манометра 9 для измерения разре жения в процессе отбора. Соединение частей прибора резиновыми шлан­гами должно быть сведено к минимуму и производиться встык.

Перед началом анализа проверяют герметичность прибора. Закрывают кран 2 так, чтобы в прибор не поступал газ, включают электроаспиратор, устанавливают расход 0,25—0,5 дм3/мин, и если в течение 3 мин поплавок реометра электроаспиратора упадет на дно, прибор считается герметичным.

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

*Отбор проб*

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 пробоот- борной трубки, выходящей из газохода.

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

Перед началом анализа трубку / промывают анализируемым газом. Для этого отключают краном *2* поглотительные сосуды *3, 4,* 5; электроас­пиратор подключают непосредственно к крану *2,* устанавливают расход газа 0,25—0,5 дм3/мин, пропускают газ в течение 2—3 мин, после чего выключают электроаспиратор.

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

Открывают кран *2.* отмечают время по секундомеру и одновременно начинают пропускать газ через склянки для промывания газов с расходом 0,5—1 дм3/мин. Газ пропускают 15—20 мин, т. е. до тех пор, пока раствор иода в поглотительной склянке 3 не станет светло-желтым. В этот момент оста­навливают секундомер и одновременно выключают электроаспиратор.

Количество пропущенного газа определяют по формуле

 *V=Tw,*  (3)

где  *V* — объем пропущенного газа, дм3; *Т* — время пропускания газа, мин;

 *w* — расход газа, дм3/мин.

*Анализ проб*

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 появления бледно-желтой окраски, затем добавляют 3—4 капли крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора.

Концентрацию диоксида серы в газе (мг/м3) вычисляют по формуле

 *С*SO2 = 32*b (а —а1 —* 5) (4)

*V*o

где *а* — объем раствора серноватистокислого натрия, необходимый для титро­вания исходного количества иода, залитого в склянки для промывания газов, мл; *а 1* — объем раствора серноватистокислого натрия, необходимый для титро­вания остаточного количества иода после поглощения диоксида серы, мл; *b* — содержание серноватистокислого натрия в стандартном растворе .(в зави­симости от концентрации диоксида серы в газе составляет 0,02; 0,05 или 0,1 моль/л); 32 — молярная масса эквивалента диоксида серы, г/моль. *Vo* — объем газа, отобранного на анализ, приведенный к нормальным усло­виям (/ = 0°С, давление 101,325 Па):

*V0 = 273V* (*P* — *АР*)

 101,3 .(273 + t) (5

Здесь *V* — объем газа, отобранного на анализе, дм3; *Р* — атмосферное дав­ление, кПа; ДР— избыточное давление (разрежение) в приборе, кПа; / — температура газа перед расходомером, °С.

Количество отобранных для анализа проб газа должно быть не менее

трех.

5. **Техника 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 месте 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 ГОСТ 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, обувь на низком каблуке и т.д.) и иметь индивидуальные средства защиты (фартук, ГОСТ 12.4029—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; противогаз марки Б или В; каску). В зависимости от местных условий и параметров газов в газоходе работающим выдается спец­одежда в соответствии с типовыми отраслевыми нормами выдачи спецодежды, спецобуви и предохранительных приспособлений рабочим и служащим.

Диоксид серы является вредным веществом, воздействующим на органы дыхания, и относится, согласно ГОСТ 12.1005—76, к веществам II класса опас­ности. При выполнении анализов необходимо соблюдать «Основные пра­вила безопасной работы в химических лабораториях», утвержденные Мин- химпромом СССР.

Производственные помещения, в которых выполняют работы с газами, должны соответствовать требованиям СН 245 — 71 и иметь приточно-вытяж- ную вентиляцию.

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, склянках и других сосудах. На каждом сосуде должна быть этикетка с точным названием вещества и его ха­рактеристикой.

 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, занимающиеся отбором и анализом проб газа, должны проходить предварительные и периодические медицинские осмотры, обучение методам работы по отбору и анализу проб газа, правилам обращения с защитными средствами согласно ГОСТ 12.01.004-79.

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 продуктами.

Отбор газовых проб на анализ может осуществлять лаборант.