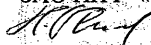


УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
ЗАО НПФ «Сервэк»


 Степанов Н.Д.
« » 2006 г.

Методика действительна только с оригинальной печатью разработчика

Утверждаю

Генеральный директор
ООО «МОНИТОРИНГ»



 Королева Т.М.
_____ 2006 г.

Методика действительна только с оригинальной печатью разработчика

МЕТОДИКА

выполнения измерений содержания
оксидов азота, оксида углерода и кислорода с
использованием комплекта индикаторных трубок
в организованных выбросах котельных, ТЭЦ и ГРЭС,
работающих на природном газе

МВИ-1-06

Взамен МВИ-1-99

ПНД Ф 13.1.28-2000

ФР.1.31.2004.01263

Аттестована: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

Свидетельство № 242/4 от 23 января 2006 г.

Экспертное заключение НИИ «Атмосфера»

Госкомэкологии России № 98/33-09

от 29 апреля 1999 г.

(Срок действия продлен до 28.04.2009 г.

письмом исх. № 506/33-09 от 21.07.04)

Санкт-Петербург

2006

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации оксидов азота (NO_2 и $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ в пересчете на NO_2), оксида углерода (CO) и объемной доли кислорода (O_2) в организованных выбросах котельных, ТЭЦ и ГРЭС, работающих на природном газе.

Используемый комплект индикаторных трубок обеспечивает измерение массовой концентрации диоксида азота (NO_2), суммы оксидов азота (NO_x в пересчете на NO_2), оксида углерода (CO) при их совместном присутствии в процессе контроля выбросов на соответствие установленным ПДВ и объемной доли кислорода (O_2) для обеспечения оптимального процесса горения. Массовая концентрация пыли в точке отбора пробы не должна превышать 10 мг/м^3 .

Диапазоны измерений определяемых компонентов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Определяемый компонент	Диапазоны измерений	
	массовой концентрации компонента, мг/м^3	объемной доли компонента, %
NO_2	1 – 200	-
$\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ (в пересчете на NO_2)	2 – 100	-
CO	10 - 1000	-
O_2	-	1,0 - 25

1 ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата $k = 2$):

$U_i = 0,25 \cdot C_{пр}$, где $C_{пр}$ – массовая концентрация определяемых компонентов (NO_2 , NO_x , CO), мг/м^3 ;

$U_i = 0,25 \cdot \bar{X}$, где \bar{X} – объемная доля кислорода, %.

П р и м е ч а н и е – Указанная неопределенность соответствует границам относительной погрешности $\pm 25\%$ при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Относительное среднеквадратическое отклонение результатов единичных измерений (при использовании индикаторных трубок из одной партии) 6 %.

2 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА И МАТЕРИАЛЫ

2.1 При выполнении измерений применяют средства измерений, вспомогательные устройства и материалы, приведенные в таблице 2.

Таблица 2

Наименование средств измерений и технических средств	Обозначение стандарта, ТУ или их метрологические характеристики
1. Трубки индикаторные ТИ- NO_2 -0,2, ТИ- NO_x -0,2, ТИ- CO -1,0; ТИ- O_2 -25	РЮАЖ.415522.505 ТУ
2. Аспиратор сильфонный АМ-0059	РЮАЖ.413543.010 ТУ
3. Пробоотборный зонд, в состав которого входят: воздухозаборник с фильтром из стекловаты (или керамический фильтр), телескопический ствол, газозаборный тракт, рукоятка зонда, клапан однонаправленного действия и сборник конденсата, резиновый и металлический диски	ТУ 1563.071.010 черт. 1563.071.013

Продолжение таблицы 2

Наименование средств измерений и технических средств	Обозначение стандарта, ТУ или их метрологические характеристики
4. Имитатор индикаторной трубки (рисунок 3)	
5. Манометр U-образный водяной с длиной шкалы не менее 500 мм	Пределы допускаемой абсолютной погрешности ± 1 мм. вод. ст.
Секундомер, кл.3; цена деления секундной шкалы 0,2 с	ГОСТ 13045-81
Термометр лабораторный ТЛ-4, диапазон измерений (0 - 55) °С, цена деления 0,1 °С	ГОСТ 28498-90
Барометр-анероид любого типа	Пределы допускаемой абсолютной погрешности ± 1 мм. рт. ст.
Поверочные газовые смеси: NO ₂ /N ₂ (ГСО № 4012-87); NO/N ₂ (ГСО № 4026-87); CO/N ₂ (ГСО № 3808-87); O ₂ /N ₂ (ГСО № 3724-87)	ТУ 6-16-2956-92
Ротаметр РМ-А	ТУ 1-01-0249-75
Тройник стеклянный с резиновой пробкой (для крепления термометра)	
<i>Примечание</i> – Средства измерений и вспомогательные устройства (позиции 1 – 3) поставляются ЗАО НПФ «Сервэк» (198020, Санкт-Петербург, ул. Бумажная, д.17)	

2.2 Допускается замена средств измерений и вспомогательного оборудования на аналогичные, не уступающие по своим техническим и метрологическим характеристикам.

2.3 Все средства измерений должны быть поверены в соответствии с нормативно-техническими документами по поверке и иметь не просроченную дату поверки. ГСО-ПГС в баллонах под давлением должны иметь действующие паспорта.

3 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

3.1 Метод измерений основан на изменении окраски массы-наполнителя индикаторных трубок при взаимодействии с определяемым компонентом в анализируемой пробе и измерении длины прореагировавшего слоя. Длина слоя, изменившего окраску, является функцией и мерой содержания определяемого компонента и объема отобранной на анализ пробы. Значение содержания определяемого компонента в анализируемой пробе определяется по шкале, нанесенной на индикаторную трубку.

3.2 При проведении измерений массовой концентрации NO₂, NO_x и СО измеряется температура газовой пробы на входе в индикаторную трубку, избыточное давление (разрежение) в точке отбора пробы, а также атмосферное давление.

4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

4.1 При выполнении измерений содержания определяемых компонентов должны соблюдаться требования техники безопасности в соответствии с ниже перечисленными нормативными документами:

- «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности» ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ;
- «Пожарная безопасность. Общие требования» ГОСТ 12.1.004-85 ССБТ;

- «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны» ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ;
- «Оборудование производственное. Общие требования безопасности» ГОСТ 12.2.003-91 ССБТ.

4.2 При работе с газовыми смесями в баллонах по давлению должны соблюдаться «Правила устройств и безопасной эксплуатации сосудов под давлением», утвержденные Госгортехнадзором.

4.3 При отборе проб все исполнители должны быть ознакомлены с правилами безопасной работы на данном предприятии.

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

5.1 К выполнению измерений и обработке результатов измерений допускаются лица, имеющие высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшие соответствующий инструктаж, освоившие метод в процессе тренировки и уложившиеся в нормативы при выполнении процедур контроля точности результатов измерений.

6 УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

6.1 При подготовке к выполнению измерений в лаборатории согласно ГОСТ 15150-69 должны выполняться следующие условия:

температура воздуха	(20 ± 5) °С;
атмосферное давление	(84,0 - 106,7) кПа (630 - 800 мм рт.ст.);
относительная влажность воздуха	не более 80 % при температуре 25 °С.

6.2 При выполнении измерений должны соблюдаться следующие условия:

температура окружающего воздуха	от 0 до 50 °С;
атмосферное давление	от 80 до 113,3 кПа (600 - 850 мм рт.ст.);
влажность воздуха	до 100 % при температуре 25 °С.
температура газа в газоходе	до 250 °С;
температура газовой пробы на входе в индикаторную трубку	до 50 °С;
относительная влажность	до 10 % при температуре 100 °С;
избыточное давление (разрежение)	не более ± 5 кПа;
состав анализируемой газовой пробы:	
массовая концентрация:	
СО	до 1000 мг/м ³ ;
NO ₂ и NO _x (в пересчете на NO ₂)	до 200 мг/м ³ ;
пыли	до 10 г/м ³ ;
объемная доля O ₂	до 25 %;
объемная доля азота	до 79 %.

7 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1 При подготовке в лабораторных условиях к выполнению измерений должны быть выполнены следующие операции:

7.1.1 Проверка герметичности аспиратора АМ-0059.

Для проверки герметичности в гнездо аспиратора АМ-0059 вставляют запаянную индикаторную трубку и делают один качок. Сильфон аспиратора должен находиться в сжатом состоянии в течение 1 мин.

7.1.2 Проверка срока годности индикаторных трубок.

При проведении измерений не допускается применение индикаторных трубок с истекшим сроком годности.

7.1.3 Заполнение фильтрующего патрона пробоотборного зонда стекловолокном или установка керамического фильтрующего патрона, входящих в состав зонда.

7.1.4 Проверка сопротивления фильтрующего патрона зонда.

Для проверки сопротивления фильтрующего патрона собирают схему в соответствии с рисунком 1. Через пробоотборный зонд с помощью аспиратора прокачивают воздух и при этом фиксируют перепад уровней воды в U-образном манометре. Перепад уровней не должен превышать 680 мм вод. ст. (50 мм рт. ст.).

7.2 При подготовке к выполнению измерений на месте отбора проб должны быть выполнены следующие операции:

7.2.1 Сборка газовой схемы в соответствии с рисунком 2 и проверка ее герметичности.

Собирают газовую схему, снимают фильтрующий патрон с пробоотборного зонда, в тройник устанавливают термометр с резиновой пробкой, устанавливают имитатор индикаторной трубки (см. рисунок 3) перекрывают входное отверстие зонда. Делают один качок аспиратором АМ-0059, сильфон аспиратора должен находиться в сжатом состоянии в течение 1 мин.

7.2.2 Продувка газового тракта анализируемой газовой пробой.

Устанавливают фильтрующий патрон на пробоотборный зонд, вводят зонд в отверстие дымососа, отверстие герметизируют с помощью уплотняющего материала и делают 5 качков с помощью аспиратора. После этого заменяют имитатор на индикаторную трубку. Схема отбора проб приведена на рисунке 4.

8 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Отбор проб проводят при установившемся технологическом режиме работы котла на прямолинейном участке газохода из специального штуцера Ø 30 мм.

8.2 Индикаторную трубку вынимают из коробки, отламывают оба конца с помощью ножа на корпусе аспиратора так, чтобы не нарушить положения фильтр-прокладки и слоя индикаторной массы.

8.3 Вставляют индикаторную трубку немаркированным концом в гнездо аспиратора, маркированный конец трубки соединяют с тройником (см. рисунок 4). Анализируемая газовая проба должна просасываться через индикаторную трубки в направлении, указываемом стрелкой, нанесенной вдоль шкалы.

ВНИМАНИЕ! Сборник конденсата должен быть расположен таким образом, чтобы его выходной штуцер находился в крайнем верхнем положении, тогда отбираемая проба проходит над конденсатом (в том случае, если он образуется). После отбора проб на индикаторные трубки ТИ-NO₂-02 и ТИ- NO_x-02 необходимо проверить наличие конденсата.

Для удаления конденсата отвернуть сборник конденсата от клапана однонаправленного действия. После удаления конденсата соединить сборник конденсата с клапаном однонаправленного действия, обеспечив герметичность пробоотборного тракта.

Если после отбора проб на индикаторные трубки ТИ-NO₂-02 и ТИ- NO_x-02 в сборнике появился конденсат, то после его удаления отбор проб на эти индикаторные трубки необходимо повторить. Результаты измерений массовой концентрации NO₂ и NO_x=NO+NO₂, хорошо растворимых в воде, считаются достоверными при отсутствии конденсата в сборнике.

8.4 Для просасывания анализируемой газовой пробы сжимают сильфон аспиратора до упора, отпускают сильфон до полного его раскрытия. Число сделанных качков высвечивается на табло индикатора аспиратора, и оно должно соответствовать числу качков, указанному под соответствующей шкалой измерений на поверхности индикаторной трубки.

При неизвестном содержании определяемого компонента первоначально проводят измерения по шкале с большим диапазоном измерений (соответствует меньшему числу качков). Если при этом граница слоя, изменившего свою окраску, не доходит до первого оцифрованного деления этой шкалы, то измерения проводят по другой шкале с меньшим диапазоном.

8.5 Для измерения содержания каждого определяемого компонента используют не менее 3-х индикаторных трубок. Снятие показаний по шкале проводят сразу после отбора пробы. Содержание компонента в анализируемой пробе определяют по длине слоя индикаторной массы, изменившего свою окраску.

8.6 В процессе отбора пробы фиксируют температуру на входе в индикаторную трубку по термометру (13 рис.4), а также атмосферное давление с помощью барометра. После проведения операций по отбору проб измеряют избыточное давление (разрежение) в газоходе с помощью U-образного манометра.

9 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Массовую концентрацию определяемого компонента (NO₂, NO_x, CO) в отобранной пробе при рабочих условиях (C_{cp}) рассчитывают по формуле:

$$C_{cp} = \frac{C_1 + C_2 + C_3}{3} \quad (1)$$

где C_1, C_2, C_3 - результаты единичных измерений, мг/м³;
3 - число измерений.

Объемную долю кислорода в отобранной пробе при рабочих условиях (X_{cp}) рассчитывают по формуле:

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2 + X_3}{3} \quad (2)$$

где X_1, X_2, X_3 - результаты единичных измерений, %;
3 - число измерений.

9.2 Проверяют приемлемость результатов единичных измерений по формулам:

$$\frac{C_{max} - C_{min}}{C_{cp}} \cdot 100 \leq d_{\text{н}} \quad (3)$$

$$\frac{X_{\max} - X_{\min}}{X_{cp}} \cdot 100 \leq d_n \quad (4)$$

где C_{cp} (X_{cp})- среднее значение массовой концентрации (объемной доли), рассчитанное по формулам 1 и 2, мг/м³ (%);

C_{\max} и C_{\min} (X_{\max} и X_{\min}) - максимальное и минимальное измеренные значения массовой концентрации (объемной доли), полученные по трем измерениям, мг/м³ (%);

d_n - норматив контроля (для $P=0,95$), %, $d_n = 20$ %.

В том случае, если условия (3) и (4) не выполняются, проводят измерения с использованием новых трех индикаторных трубок, рассчитывают среднее арифметическое значение и повторно определяют сходимость результатов измерений.

Если условия (3) и (4) выполняются, измерения считают законченными.

Если условия (3) и (4) при проведении повторных измерений не выполняются, измерения прекращают, устанавливают и устраняют причину превышения норматива.

9.3 Массовую концентрацию определяемого компонента (NO_2 , NO_x , CO), приведенную к нормальным условиям ($P=101,3$ кПа и 273 К), рассчитывают по формуле:

$$C_{np} = C_{cp} \cdot \frac{101,3 \cdot (273,2 + \Delta T)}{(P \pm \Delta P) \cdot 273,2} \quad (5)$$

где P - атмосферное давление, кПа;

ΔP - разрежение (избыточное давление) в точке отбора пробы, кПа;

ΔT - поправка на температуру пробы на входе в индикаторную трубку, К (численно равна показанию термометра, отградуированного в градусах Цельсия).

Примечания: 1. При измерении атмосферного давления в мм рт. ст. полученное значение необходимо перевести в кПа, умножив на 0,133.

2. При измерении разрежения (избыточного давления) в точке отбора пробы с помощью U-образного водяного манометра, полученное значение перепада уровней воды в манометре в мм вод. ст. необходимо перевести в кПа, умножив на 0,0098.

10 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений массовой концентрации диоксида азота, суммы оксидов азота (в пересчете на NO_2), оксида углерода и объемной доли кислорода в документах представляют в виде.

$$(C_{np} \pm U) \text{ мг/м}^3, k=2 \text{ (для } \text{NO}_2, \text{NO}_x, \text{CO)} \quad (6)$$

$$(\bar{X} \pm U) \%, k=2 \text{ (для } \text{O}_2), \quad (7)$$

где U – значение расширенной неопределенности измерений (при коэффициенте охвата 2), приведенное в разделе 1.

11 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Контроль правильности результатов измерений проводят по государственным стандартным образцам состава газовых смесей - поверочным газовым смесям (ГСО-ПГС).

Контроль осуществляется на этапе освоения методики, либо по требованию организации, которая контролирует лабораторию, применяющую настоящую методику.

Контроль осуществляется путем анализа ГСО-ПГС NO₂/N₂ (№ 4012-87); NO/N₂ (№ 4026-87); CO/N₂ (№ 3808-87); O₂/N₂ (№ 3724-87) с использованием соответствующих индикаторных трубок. Для контроля точности результатов измерений собирают схему в соответствии с рисунком 5. Измерение проводят с использованием 3-х индикаторных трубок на каждый определяемый компонент. Среднее арифметическое значение массовой концентрации (или объемной доли) определяемого компонента рассчитывается по формулам 1 и 2. Результаты измерений считаются приемлемыми при выполнении условий (3) и (4).

Результаты контроля считаются положительными, если выполняются условия (при P = 0,90):

$$\frac{C_{cp} \cdot \left[\frac{P^* \cdot 293}{101,3 \cdot (273 + \Delta T^*)} \right] - C_{ГСО}}{C_{ГСО}} \cdot 100 \leq 21 \quad (8)$$

$$\frac{|\bar{X} - X_{ГСО}|}{X_{ГСО}} \cdot 100 \leq 21 \quad (9)$$

где $C_{ГСО}$ - массовая концентрация определяемого компонента, указанная в паспорте на ГСО-ПГС, приведенная к нормальным лабораторным условиям (T=293,2 К и P=101,3 кПа), мг/м³;

$X_{ГСО}$ - объемная доля кислорода, указанная в паспорте на ГСО-ПГС, %;

$C_{cp}(\bar{X})$ - среднее арифметическое значение массовой концентрации (объемной доли), рассчитанное по формулам 1 и 2, мг/м³ (%);

P^* - атмосферное давление при проведении измерений, кПа (см. Примечание 1 к формуле 5);

ΔT^* - поправка на температуру окружающего воздуха при проведении измерений, К (численно равна показанию термометра, установленного в помещении и отградуированного в градусах Цельсия);

Схема проверки сопротивления фильтрующего патрона

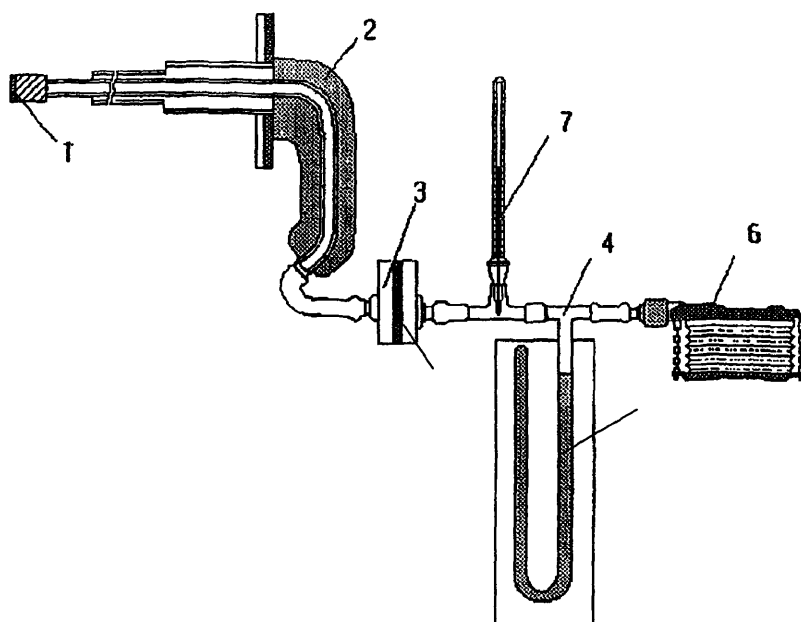


Рис. 1

1 - воздухозаборник с фильтром; 2 - рукоятка пробоотборного зонда; 3 - клапан однонаправленного действия; 4 - тройник (стеклянный); 5 - U-образный водяной манометр с длиной шкалы не менее 500 мм; 6 - аспиратор; 7 - термометр; 8 - сборник конденсата.

Схема проверки герметичности газовой схемы

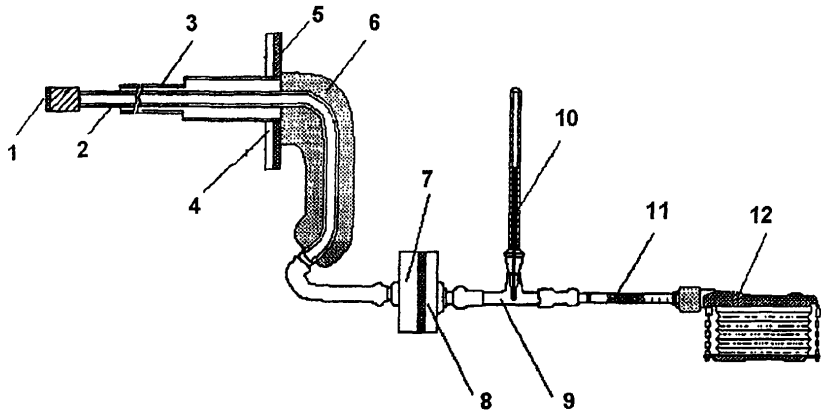


Рис.2.

1 - заглушка; 2 - газозаборный тракт; 3 - телескопический ствол; 4 - резиновый диск; 5 - металлический диск; 6 - рукоятка зонда; 7 - клапан одностороннего действия; 8 - сборник конденсата; 9 - тройник; 10 - термометр; 11 - имитатор индикаторной трубки; 12 - аспиратор.

Имитатор индикаторной трубки

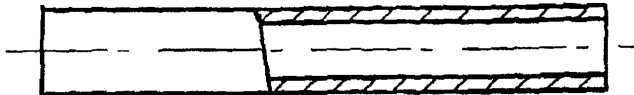


Рис. 3

Трубка из фторопласта 4МБ, длиной 100 мм, наружный диаметр 6 мм.

Схема отбора пробы из газохода котельных, ТЭЦ и ГРЭС

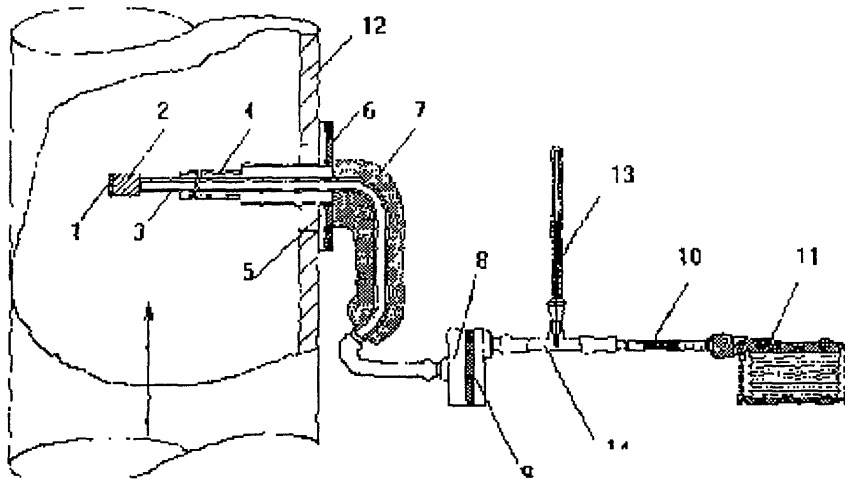


Рис.4

1- воздухозаборник; 2 - фильтр твердых частиц из стекловолокна (или керамический фильтрующий патрон); 3- газозаборный тракт; 4 - телескопический ствол; 5 - резиновый диск; 6 - металлический диск; 7 - рукоятка зонда; 8 - клапан одностороннего действия; 9 - сборник конденсата; 10 - индикаторная трубка (имитатор индикаторной трубки при продувке газового тракта анализируемой газовой пробой); 11 - аспиратор; 12 - газоход; 13 - термометр; 14 - тройник.

Газовая схема для контроля сходимости и погрешности
результатов измерений

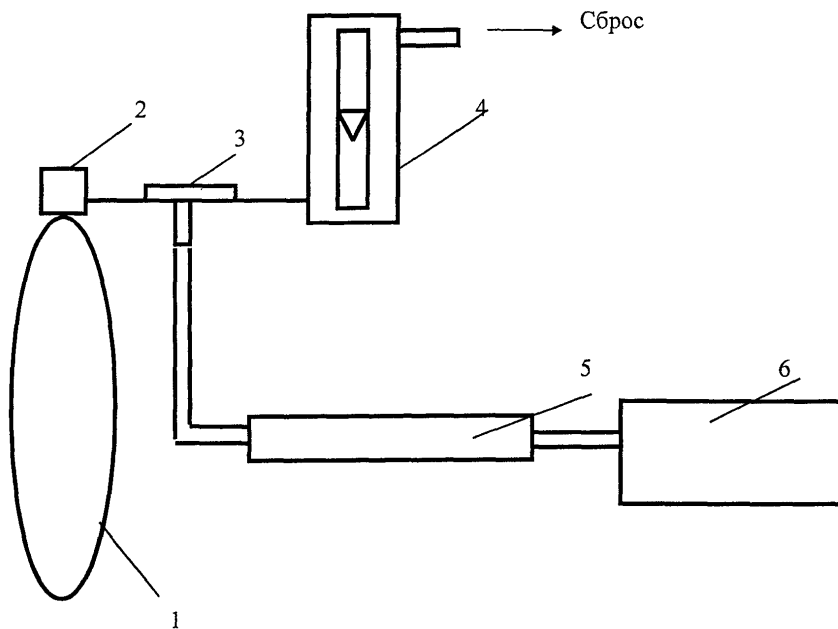


Рис.5.

1 - баллон с ГСО-ПГС; 2 - вентиль тонкой регулировки; 3 - тройник; 4 - ротаметр; 5 - индикаторная трубка; 6 -аспиратор.

002736



СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации

методики выполнения измерений

№ 242/4-2006

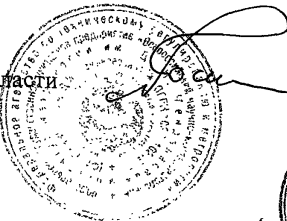
Методика выполнения измерений содержания оксидов азота, оксида углерода и кислорода в организованных выбросах котельных, ТЭЦ и ГРЭС, разработанная ЗАО НПФ «Сервэк» (198020, Санкт-Петербург, ул. Бумажная, д.17) и ООО «МОНИТОРИНГ» (198013, Санкт-Петербург, а/я 113) и регламентированная в документе МВИ-1-06 «Методика выполнения измерений содержания оксидов азота, оксида углерода и кислорода с использованием комплекта индикаторных трубок в организованных выбросах котельных, ТЭЦ и ГРЭС, работающих на природном газе» (Санкт-Петербург, 2006; взамен МВИ-1-99), аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ и экспериментальных исследований МВИ.

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

Дата выдачи свидетельства: 23 января 2006 г.

Руководитель научно-исследовательского отдела государственных эталонов в области физико-химических измерений



Л.А.Конопелько



МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Определяемый компонент	Диапазоны измерений	
	массовой концентрации компонентов, мг/м ³	объемной доли компонентов, %
NO ₂	1 – 200	-
NO _x = NO+NO ₂ (в пересчете на NO ₂)	2 – 100	-
CO	10 - 1000	-
O ₂	-	1,0 - 25

Расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата $k = 2$):

$U_i = 0,25 \cdot C_{np}$, где C_{np} – массовая концентрация определяемых компонентов (NO₂, NO_x, CO), мг/м³;

$U_i = 0,25 \cdot \bar{X}$, где \bar{X} – объемная доля кислорода, %.

Примечание - Указанная неопределенность соответствует границам относительной погрешности ± 25 % при доверительной вероятности $P = 0,95$

Относительное среднеквадратическое отклонение результатов единичных измерений (при использовании индикаторных трубок из одной партии) 6 %

НОРМАТИВЫ КОНТРОЛЯ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Наименование операции	№ пункта в документе на МВИ	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Норматив, %
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений	9.2	Разность между максимальным и минимальным результатами, отнесенная к среднему арифметическому	20 (при $P=0,95$)
Контроль правильности результатов измерений по государственным стандартным образцам состава газовых смесей (ГСО-ПГС)	11	Модуль относительного отклонения результата измерений массовой концентрации (объемной доли) определяемого компонента в ГСО-ПГС от значения массовой концентрации (объемной доли), указанной в паспорте на ГСО-ПГС	21 (при $P=0,90$)

Главный специалист
Тел. 327-57-11



Пивоварова Н.О.