ООО “Научно-производственная и проектная фирма “ЭКОСИСТЕМА”

УТВЕРЖДАЮ
Директор
ООО "НППФ "ЭКОСИСТЕМА"
А.Н. Лавриненко

МЕТОДИКА
выполнения измерений массовой концентрации изоцианатов и ароматических аминов в промышленных выбросах в атмосферу, воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе фотометрическим методом

М-24

ФР.1.31.2011.11269

Исполнитель - Главный специалист
ООО «НППФ “ЭКОСИСТЕМА”
Н.А.Анисёнкова

Санкт-Петербург
2010 г

gost.e-ecolog.ru

1 Назначение и область применения методики

1.1 Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации анилина, п-нитроанилина, толуилендиизоцианата в пробах промышленных выбросов в атмосферу, воздуха рабочей зоны в диапазоне 0,0050-50 мг/м^3 и в пробах атмосферного воздуха в диапазоне 0,0020 – 1,0 мг/м^3, при присутствии только одного из компонентов в анализируемом объекте. Измерения выполняют в целях экологического или санитарного контроля.

1.2 Методика также позволяет измерять массовую концентрацию изоцианатов или ароматических аминов суммарно, в диапазонах, которые указаны в п.1.1. Измерения проводят по одному из градуировочных веществ: толуилендиизоцианат, анилин, аналин гидрохлорид, п-нитроанилин. При оформлении результата измерений указывают градуировочное вещество.

Измерения выполняют в целях получения предварительной информации о загрязнении анализируемого объекта.

1.3 Изоцианаты – органические соединения с общей формулой RN=C=O, где R – органический радикал.

Амины – органические производные аммиака с общей формулой R-NH_2.

Данные вещества относятся к классу нитро- и аминосоединений. Вещества этого класса малолетучи. Однако возникновение токсичных концентраций не исключено. Высокая температура окружающего воздуха способствует проникновению данных веществ в организм. Большинство соединений этого класса относится к сильнодействующим веществам. Изоционаты и ароматические амины раздражают верхние дыхательные пути, вызывая астмоподобные заболевания, вызывают дерматиты, проникая через кожу.

Толуилендиизоцианат – бесцветная или бледножёлтая жидкость с резким запахом. Выпускается в виде смеси 2,4 и 2,6 изомеров. Полимеризующееся вещество. Исходное вещество в производстве полиуретанов, пенополиуретанов, уретановых эластомеров, вулканизирующий агент резиновых смесей, компонент в производстве лаков, красок.

Анилин – маслянистая бесцветная жидкость, быстро темнеющая на воздухе и на свету. Один из важнейших промежуточных продуктов аминокрасочной промышленности.

п-нитроанилин – кристаллы жёлтого цвета, применяется в производстве красителей

Таблица 1 Предельно допустимые концентрации (ПДК).

Наименование компонента (вещества)	*Формула*	*ПДК м.р/с.с. атм.*	*ПДК м.р/с.с. раб.зона*
Аминобензол (анилин)	$C_6H_5NH_2$	0,05/0,03	0,3/0,1
1-амино-4-нитробензол (п-нитроанилин)	$O_2NC_6H_4NH_2$	-	0,3/0,1
диизоцианатметилбензол (толуилендиизоцианат)	$CH_3C_6H_3(NCO)_2$	0,005/0,002	0,05

2 Характеристика погрешности измерений

Расширенная неопределённость измерений (при коэффициенте охвата, равном 2): массовой концентрации изоцианатов и ароматических аминов соответствует U=25 %.

Примечание:

1) Указанная неопределённость измерений соответствует границам относительной суммарной погрешности измерений $\delta = \pm 25$ % (при доверительной вероятности P= 0,95).

3 Средства измерения, реактивы, материалы

3.1 Средсва измерения

Фотоэлектроколориметр	ГОСТ 12083-78
Секундомер класс 3, цена деления 0,2 с	ГОСТ 5072-79Е
Барометр-анероид М-67	ГОСТ 23696-79Е
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1^0С, предел 0-100^0С.	ГОСТ 215-73Е
Электроаспиратор ПУ-4Э	ТУ 4215-000-11696625
Манометр U-образный	ГОСТ 9933-75
Весы аналитические электронные ВЛ-120	ГОСТ 24104-2001
Колбы мерные (2-10-2, 2-25-2, 2-100-2.)	ГОСТ 1770-74Е
Пипетки (1,0; 2,0; 5,0; 10,0; $см^3$)	ГОСТ 29227-91
Пробирки колориметрические (П-1-10-0,1хс)	ГОСТ 1770-74
Цилиндр (100 $см^3$)	ГОСТ 1770-74

3.2 Вспомогательные устройства

Стакан химический (100, 500 $см^3$)	ГОСТ 23932-79
Зонд пробоотборный.	Приложение 1
Сорбционные трубки СТ 412	ТУ –25-1110-039-82
Трубка поливинилхлоридного пластиката	ГОСТ 19034-82

3.3 Реактивы

2,4-толуилендиизоцианат, массовая доля основного вещества	имп. Т6889 98%
Анилин гидрохлорид ч.д.а., массовая доля основного вещества	ГОСТ 5822-78 99,5%
Анилин (аминобензол),ч.д.а., массовая доля основного вещества	ГОСТ 5819-78 99,5%
1-амино-4-нитробензол (п-нитроанилин), массовая доля основного вещества	ТУ 6-09-258-77 99,5%
п-диметиламинобензальдегид ч.	ТУ 6-09-3272-77
Глицерин, чда	ГОСТ 6259-75
Кислота уксусная, ледяная, хч	ГОСТ 61-75
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-77

Примечание: допускается применение других средств измерения и вспомогательного оборудования с техническими и метрологическими характеристиками не ниже указанного.

4 Метод измерения

Для проведения измерений проводят следующие операции:

- *отбор проб* паров компонентов в две последовательно соединённые сорбционные трубки, пропитанные поглотительным раствором (3 объёма 40% уксусной кислоты и 1 объём глицерина), где в растворе уксусной кислоты происходит гидролитическое расщепление компонента;
- *пробоподготовку*- смывание (объединение) компонентов поглотительным раствором, уловленных сорбционными трубками, в один объём;

- *измерение оптической плотности* раствора шиффового основания жёлтого цвета, которое образуется при взаимодействии продуктов гидролитического расщепления компонентов с п-диметиламинобензальдегидом в уксуснокислой среде;
- *расчёт массовой концентрации* компонента при помощи градуировочной характеристики, представляющей собой линейную зависимость оптической плотности раствора от массы градуировочного вещества (любого, указанное в п.3.3), и объёма паровоздушной смеси, приведённого к нормальным условиям (0^0С, 101,3кПа) для промышленных выбросов в атмосферу и атмосферного воздуха и к условиям (20^0С, 101,3кПа) для воздуха рабочей зоны.

При выполнении измерений по п. 1.1 градуировочную характеристику устанавливают по определяемому веществу.

В тех случаях, когда в анализируемом объекте присутствует более чем один компонент, суммарную массовую концентрацию компонентов измеряют по любому из компонентов (толуилендиизоцианат, анилин, аналин гидрохлорид, п-нитроанилин), близкому по свойствам.

5 Условия безопасного проведения работ

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

5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 2.1.019.

5.3 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

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

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

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

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

Обязательным является ознакомление со следующими инструкциями:

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

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

"Правила пользования спецодеждой и предохранительными приспособлениями".

"Оказание помощи при несчастных случаях".

6 Требования к квалификации оператора

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

7 Условия измерений

7.1 При отборе проб должны быть соблюдены условия: в промышленных выбросах ПНД Ф 12.1.1-99 «Методические рекомендации по отбору проб при определении концентраций вредных веществ (газов, паров) в выбросах промышленных предприятий»,

	Ротаметр	*Газоход*
Температура	от 0^0С до 50^0С	до 80^0С
Давление	от 82,5кПа до 106,7кПа	от 82,5кПа до 106,7кПа
Относительная влажность	до 95 %	до 95 %

воздух рабочей зоны- ГОСТ 12.1.005-88 «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны», атмосферный воздух - РД 52.04.186-89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы».

7.2 При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены условия СанПиН 2.2.4.548-96 «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений».

Температура	20 ^{0}С ± 5 ^{0}С
Давление	101,3 кПа + 3кПа
Относительная влажность	15 - 75 %.

8 Подготовка и проведение измерений

8.1 Приготовление растворов

8.1.1 Приготовление раствора 40% уксусной кислоты

Для приготовления 40 % уксусной кислоты смешивают 4 объёма концентрированной уксусной кислоты (*ρ = 1,05 г/см3)* и 6 объёмов дистиллированной воды. Раствор устойчив в течение года. Хранить в стеклянной посуде с притёртой пробкой.

8.1.2 Приготовление поглотительного раствора

Для приготовления поглотительного раствора смешивают 3 объёма 40% уксусной кислоты и 1 объём глицерина. Раствор устойчив в течение года. Хранить в стеклянной посуде с притёртой пробкой.

8.1.3 Приготовление 2% раствора п-диметиламинобензальдегида

Для приготовления 2 % раствора п-диметиламинобензальдегида взвешивают 2 г п-диметиламинобензальдегида с точностью до 0,0001г, навеску помещают в стеклянный стакан вместимостью 150 см^3 и при помощи цилиндра, вместимостью 100 см^3, сначала приливают 40 см^3 концентрированной уксусной кислоты и растворяют навеску, затем при помощи цилиндра в этот же стакан приливают 60 см^3 дистиллированной воды. Раствор тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 1 сутки

8.1.4 Приготовление растворов для установления градуировочный характеристики по п-нитроанилину или анилин гидрохлориду.

8.1.4.1 Приготовление исходного раствора.

Навеску (0,025±0,0001) г п-нитроанилина (анилина гидрохлорида) помещают в мерную колбу вместимостью 25 см^3 , при помощи пипетки на 10 см^3 приливают 10 см^3 концентрированной уксусной кислоты, растворяют навеску и доводят до метки дистиллированной кислотой.

Массовая концентрация п-нитроанилина (анилин гидрохлорида) в исходном растворе соответствует 1,0 мг/см^3 (в 40 % уксусной кислоте). Срок хранения исходного раствора гидрохлорида анилина – 1 месяц.

8.1.4.2 Приготовление рабочих растворов п-нитроанилина (анилин гидрохлорида)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 при помощи пипетки на 10 см^3 приливают 10 см^{3}исходного раствора (п.8.1.4) и доводят до метки 40 % уксусной кислотой.

Массовая концентрация п-нитроанилина (анилин гидрохлорида) в рабочем растворе №1 соответствует 100 мкг/см^3.

Для приготовления рабочего раствора №2 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 при помощи пипетки на 5 см^3 приливают 5 см^3 рабочего раствора №1 и доливают до метки поглотительным раствором, приготовленным по п.8.1.2.

Массовая концентрация п-нитроанилина (анилин гидрохлорида) в рабочем растворе №2 соответствует 5,0 мкг/см^3.
Срок хранения рабочего раствора- 1 неделя.

8.1.5 Приготовление растворов для установления градуировочной характеристики по толуилендиизоцианату или анилину

8.1.5.1 Приготовление исходного раствора толуилендиизоцианата (анилина)
В мерную колбу вместимостью 100 см^3, при помощи цилиндра, вносят 40 см^3 концентрированной уксусной кислоты. Колбу закрывают пробкой и взвешивают на аналитических весах с точностью до ± 0,0001 г. Затем в колбу вносят 1-2 капли толуилендиизоцианата (анилина), закрывают пробкой и снова взвешивают на аналитических весах с точностью до ± 0,0001 г. По разнице весов определяют массу (m, в г) толуилендиизоцианата (анилина), внесенную в мерную колбу. Навеску растворяют в кислоте и доводят до метки дистиллированной водой. Рассчитывают массовую концентрацию толуилендиизоцианата (анилина), $C_{исх.}$, мг/см^3, в исходном растворе по формуле:

$$C_{исх} = \frac{m}{V_k} \cdot 1000 \qquad (1)$$

где V_k - объем мерной колбы, см^3; V_k = 100 см^3

Срок хранения исходного раствора -1 неделя;

8.1.5.2 Приготовление рабочих растворов толуилендиизоцианата (анилина)
В мерную колбу вместимостью 100 см^3, при помощи пипетки на 10 см^3 вносят определенной объём исходного раствора, содержащий 10 мг толуилендиизоцианата (анилина) и доводят до метки раствором 40 % уксусной кислотой.

Массовая концентрация толуилендиизоцианата (анилина) в рабочем растворе №1 соответствует 100 мкг/см^3.
Для приготовления рабочего раствора №2 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 при помощи пипетки на 5 см^3 приливают 5 см^3 рабочего раствора №1 и доливают до метки поглотительным раствором, приготовленным по п.8.1.2.

Массовая концентрация толуилендиизоцианата (анилина) в рабочем растворе №2 соответствует 5,0 мкг/см^3.
Срок хранения рабочих растворов -3 дня.

8.1.6 Приготовление градуировочных растворов

Для приготовления градуировочных растворов используют колориметрические пробирки на 10 см^3, в которые заливают определенные объемы растворов в соответствии с таблицей 2. Для установления градуировочной характеристики готовят пять серий градуировочных растворов вещества. Одновременно готовят нулевую пробу, не содержащую определяемого вещества. Содержимое пробирок перемешивают после прибавления очередного раствора.

Таблица 2 Приготовление градуировочных растворов

№ градуировочного раствора	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*
Объём (в см^3) рабочего град.раствора №2, (C_i=5мкг/ см^3)	0,10	0, 20	0,50	1,0	2,0
В каждую пробирку доливают поглотительный раствор до общего объёма 2,0 см^3.					
В каждую пробирку приливают 2,0 см^3 раствора п-диметиламинобензальдегид.					
Масса компонента в 4,0 см^3 р-ра, мкг	0,50	1,0	2,5	5,0	10

8. 2 Построение градуировочной характеристики (ГХ)

8.2.1 Через 10 минут каждый градуировочный раствор (нулевой раствор) переносят в кювету с толщиной поглощающего слоя 10 мм и измеряют оптическую плотность градуировочного раствора при длине волны 440 нм относительно нулевого раствора.

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

$$\frac{D_i^{max} - D_i^{min}}{\overline{D}_i} \cdot 100 \le r_D \qquad (2)$$

где $D_i^{max}, D_i^{min}, \overline{D}_i$. – максимальное, минимальное и среднее значения оптической плотности i-го градуировочного раствора (5 серий); единица оптической плотности (далее – е.о.п.);

r_D- норматив (допускаемый размах результатов, отнесённый к среднему арифметическому), соответствующий вероятности P = 0,95, %;

r_D=10 %

8.2.3 Градуировочную характеристику выражают линейным уравнением вида:

$$D = a + b \cdot m \qquad (3)$$

где D- оптическая плотность раствора, е.о.п.;

m-масса вещества в 4,0 $см^3$ раствора, мкг;

a и b – коэффициенты градуировочной характеристики

8.2.4. Коэффициенты градуировочной характеристики "a" и "b" находят по методу наименьших квадратов по формулам:

$$a = \frac{\sum m_i^2 \sum \overline{D}_i - \sum m_i \sum m_i \overline{D}_i}{n\sum m_i^2 - \left(\sum m_i\right)^2} \qquad (4)$$

$$b = \frac{n\sum m_i \overline{D}_i - \sum m_i \sum \overline{D}_i}{n\sum m_i^2 - \left(\sum m_i\right)^2} \qquad (5)$$

где $\overline{D}_i$.- оптическая плотность i-го градуировочного раствора (среднее арифметическое 5-ти измерений) относительно нулевого раствора , е.о.п.;

n- количество градуировочных растворов;

m_i- масса вещества в 4,0 $см^3$ i-го градуировочного раствора, мкг.

8.2.5 Градуировочную характеристику признают приемлемой при выполнении условия

$$\frac{\left|\overline{D}_i - D_{i_{pac}}\right|}{D_{i_{pac}}} \cdot 100 \le r_{zp} \qquad (6)$$

где $D_{i_{pac}}$. оптическая плотность i-го градуировочного раствора (е.о.п.), вычисленная по формуле (3) для соответствующего значения m_i;.

r_{zp} - норматив, %;

r_{zp} = 12 %

8.3 Отбор проб

Отбор проб в промышленных выбросах в атмосферу (Приложение 1).

Место для отбора проб выбирают с таким расчётом, чтобы обеспечить получение достоверных результатов. Измерительное сечение должно располагаться на прямом участке газохода с

установившимся газовым потоком. Оптимальным местом выбора измерительного сечения является расстояние, определяемое 5-6 диаметрами прямолинейного участка газохода перед местом проведения измерений и 3-4 диаметрами - после него. Для отбора проб в газоходе на уровне измерительного сечения делают два отверстия диаметром до 40 мм, для отбора 2-х единичных проб одновременно (2 линии пробоотбора по 2 последовательно соединённых трубки в каждой). Измерение температуры и разрежения газа в линии пробоотбора проводят с помощью термометра и U –образного манометра, помещённых в линию отбора пробы. (Приложение 1, рис.2).

Схема одной линии отбора: к концу пробоотборного зонда, носик которого заполнен стекловолокном на высоту 10 мм для устранения мешающего влияния взвешенных веществ (Приложение 1, рис.1), при помощи поливинилхлоридной трубки присоединяют вертикально сорбентом вниз 2 последовательно соединённые сорбционные трубки, пропитанные 0,5 $см^3$ поглотительного раствора для улавливания компонентов, так, чтобы ток газа проходил через стеклянные гранулы снизу вверх. Отбор проб проводят с объёмным расходом 5 $дм^3$/мин в течение 20 мин.

Отбор проб в атмосферном воздухе проводят согласно РД 52.04.186-89 п.4 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы» п.4 . Собирают две линии пробоотбора. В каждой линии по 2 последовательно соединённые трубки, установленные вертикально сорбентом вниз, пропитанные поглотительным раствором. Воздух протягивают через каждую линию в течении 60 мин с объёмным расходом 5$дм^3$/мин.

Отбор проб в воздухе рабочей зоны производят согласно ГОСТ 12.1.005-88 «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны» п.4 . Собирают две линии пробоотбора. В каждой линии по 2 последовательно соединённые трубки, установленные вертикально сорбентом вниз, пропитанные поглотительным раствором. Воздух протягивают через каждую линию в течении 15 мин с объёмным расходом 5$дм^3$/мин.

Отобранные пробы закрывают полиэтиленовыми заглушками. Хранить в холодильнике не более 2-х суток.

8.4 Выполнение измерений

В лаборатории смывают, объединяя уловленные сорбционными трубками компоненты, в один уксуснокислый раствор.

Для этого в колориметрическую пробирку наливают ≈ 1 $см^3$ поглотительного раствора и тщательно промывают вторую из последовательно соединённых сорбционных трубок (прокачивая раствор грушей), затем в этом же растворе промывают первую из последовательно соединённых сорбционных трубок. (приложение 1). После этого первую трубку ещё раз промывают 0,5 $см^3$ поглотительного раствора, сливают раствор в эту же пробирку и доводят общий объём раствора в пробирке до 2,0 $см^3$ поглотительным раствором.

При предполагаемой больше, чем 0,10 $мг/м^3$ массовой концентрации компонента, раствор, содержащий пробу разбавляют в соответствии с таблицей 3. Затем добавляют 2,0 $см^3$ раствора п-диметиламинобензальдегида. Одновременно готовят нулевой раствор, не содержащий определяемое вещество. Через 10 мин замеряют оптическую плотность при длине волны 440 нм и кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

Таблица 3 Пробоподготовка

Массовая концентрация компонента мг/м^3	Масса компонента m, мкг	Аликвота для разбав-ления U_a, см^3	Объём колбы для разбавления U_p, см^3	Аликвота для измерений, U_a, см^3	Кратность разбавления, $K_{раз.}$
0,0050-0,10	0,50-10	2,0	-	2,0	1
0,10-1,0	10-100	1,0	10	2,0	10
1,0-10	100-1000	1,0	100	2,0	100
10-50	1000-5000	1,0	250	2,0	250

9 Обработка результатов измерений

9.1 Массовую концентрацию компонента в пробе (в мг/см^3) анализируемого объекта вычисляют по формуле:

$$C = \frac{M}{V_0} \qquad (7)$$

где M - масса компонента в пробе анализируемого объекта, мкг;

V_0 – объем паровоздушной пробы, приведенной к определенным условиям, дм^3

9.2 Массу компонента в пробе анализируемого объекта вычисляют по формуле:

$$M = m \cdot K_{раз} \qquad (8)$$

где $K_{раз}$ - кратность разбавления (см. табл.3);

m – масса компонента в 4,0 см^3 фотометрируемого раствора вычисляют (в мкг) по формуле:

$$m = \frac{D - a}{b} \qquad (9)$$

где D - оптическая плотность раствора относительно нулевого раствора, е.о.п.;

a и b- градуировочные коэффициенты, найденные по формулам (4,5) при построении градуировочной характеристики.

9.3 Объём паровоздушной пробы

9.3.1 Объём паровоздушной пробы для промышленных выбросов в атмосферу и для атмосферного воздуха, приведенный к нормальным условиям (0^{0}С,101,3кПа), вычисляют (в дм^3) по формуле:

$$V_0 = \frac{273 \times V\left(P - \Delta P_p\right)}{101{,}3 \times \left(273 + t_p\right)} \qquad (10)$$

9.3.2 Объём паровоздушной пробы для воздуха рабочей зоны, приведенный к условиям (20^{0}С,101,3кПа), вычисляют (в дм^3) по формуле:

$$V_0 = \frac{293 \times V\left(P - \Delta P_p\right)}{101{,}3 \times \left(273 + t_p\right)} \qquad (11)$$

где P - атмосферное давление при отборе проб, кПа;

ΔP_p – разрежение газа у ротаметра, кПа;

t_p - температура паровоздушной смеси перед ротаметром, ^{0}С.

V - объем паровоздушной пробы при условиях отбора пробы (в дм^3)

$$V = \tau \cdot Q \qquad (12)$$

где τ - время отбора пробы, мин.;

Q - объемный расход газа через каждую линию пробоотбора, дм^3/мин.

10 Оформление результатов измерений

10.1 Результаты измерений, выполненные в целях экологического или санитарного контроля в полной форме, записывают как:

$(C \pm 0{,}01 \cdot U \cdot C)$ мг/м^3 при k = 2 или $(C \pm 0{,}01 \cdot \delta \cdot C)$ мг/м^3 при P = 0,95,

Допускается запись:

C, мг/м^3; при k = 2; U = 25 % или C, мг/м^3; при P = 0,95; $\delta = \pm 25$ %

Значение массовой концентрации компонента округляют до двух значащих цифр.

10.2 Результаты измерений, выполненные с целью получения предварительной информации о загрязнении анализируемого объекта, рекомендуется оформлять в соответствии с ниже приведенными примерами в табличном или текстовом формате.

Пример:

Оформление результата измерений при отсутствии предварительной информации об одном компоненте (многокомпонентная смесь) в анализируемом объекте:

Наименование компонента	*Градуировочное вещество*	*Массовая концентрация компонента, С, мг/м^3*	*Границы относительной суммарной погрешности ($\pm\delta$,%) при P = 0,95*
Сумма изоцианатов	Толуилендиизоцианат	0,0058	± 25

Массовая концентрация суммы изоцианатов (по толуилендиизоцианату) –
(0,0058 ± 0,0016) мг/м^3, $\delta = \pm 25$ %, при P = 0,95
или (0,0058 ± 0,0016) мг/м^3, U = 25 %, при k =2

Примечание: объекты анализа в примерах не указаны

11 Контроль точности результатов измерений

11.1 Контроль градуировочной характеристики

Контроль проводят в соответствии с внутрилабораторным планом. Рекомендованная частота контроля 1 раз в квартал. При эпизодической работе лаборатории рекомендуется проводить контроль перед каждой серией измерений.

11.1.1 Контроль проводят по одному контрольному раствору, приготовленному в двух сериях как градуировочный раствор по п. 8.1.6 с массовой концентрацией близкой к ожидаемой массовой концентрацией в объектах анализа.

Оптическую плотность растворов измеряют в соответствии с п. 8.2.1. Результаты измерений признаются приемлемыми при выполнении условия:

$$\frac{\left|D_1^k - D_2^k\right|}{D^k} \cdot 100 \le r_D^k \qquad (13)$$

где D_1^k, D_2^k, D^k – оптическая плотность первого, второго контрольного раствора и среднее арифметическая, е.о.п.;

r_D^k – норматив, при P = 0,95, %;

r_D^k = 8 %.

11.1.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Среднее арифметическое значение используют для вычисления массы компонента в контрольном растворе по формуле (9).

Результат контроля признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$\frac{\left|m^k - m^*\right|}{m^*} \cdot 100 \le K_{гр} \qquad (14)$$

где m^k – масса компонента в контрольном раствора (измеренное значение), мкг:

m^* – масса компонента в контрольном растворе (приписанное значение), мкг

$K_{гр}$ – норматив, %; $K_{гр}$ = 14 %

12 Нормативные и рабочие документы

ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2000	Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий
ГОСТ Р ИСО 5725-1-6-2002	Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений
ГОСТ Р 8.563-96	Методики выполнения измерений
ГОСТ 12.1.005-88	Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
ГОСТ 12.1.016-79	Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ.
ГОСТ 17.2.1.03-84	Охрана природы. Атмосфера. Термины и определения контроля загрязнения
ГОСТ 17.2.3.01-86	Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов.
ГОСТ 17.2.3.02-78	Охрана природы. Атмосфера. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленных предприятий.
ГОСТ 17.2.4.02-81	Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ.
ГОСТ 17.2.4.06-90	Охрана природы. Атмосфера. Методы определения скорости газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения
ГОСТ 17.2.4.07-90	Охрана природы. Атмосфера. Методы определения давления и температуры газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения
ГОСТ 17.2.4.08-90	Охрана природы. Атмосфера. Методы определения влажности газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения
ГОСТ Р 50820-95	Оборудование газоочистное и пылеулавливающее. Методы определения запыленности газопылевых потоков
ГН 2.2.5.1313-03	Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны
ГН 2.2.5.2308-07	Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воздухе рабочей зоны
ГН 2.1.6.1338-03	Предельно-допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населённых мест
ГН 2.1.6.2309-07	Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населённых мест
	Перечень и коды веществ, загрязняющих атмосферный воздух, 2008г
	Методическое пособие по расчёту, нормированию и контролю выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух, 2005г
ПНД Ф 12.1.1-99	Методические рекомендации по отбору проб при определении

	концентраций вредных веществ (газов и паров) в выбросах промышленных предприятий
РД 52.04.186-89	Руководство по контролю загрязнения атмосферы
РД 52.04.59-85	Требования к точности контроля промышленных выбросов.
МУ 5813-91	(«Методические указания по фотометрическому измерению концентраций ароматических аминов и изоцианатов по стандартному веществу в воздухе рабочей зоны». Приказ Главного государственного врача от 10.09.1991 № 5813-91.
МУ от 04.99	Методические указания по оборудованию мест отбора проб при экоаналитическом контроле промышленных выбросов в атмосферу

Разработчик: гл. специалист ООО НППФ «Экосистема» Н.А.Анисёнкова

ПРИЛОЖЕНИЕ *1*

Схема отбора проб в промышленных выбросах в атмосферу.

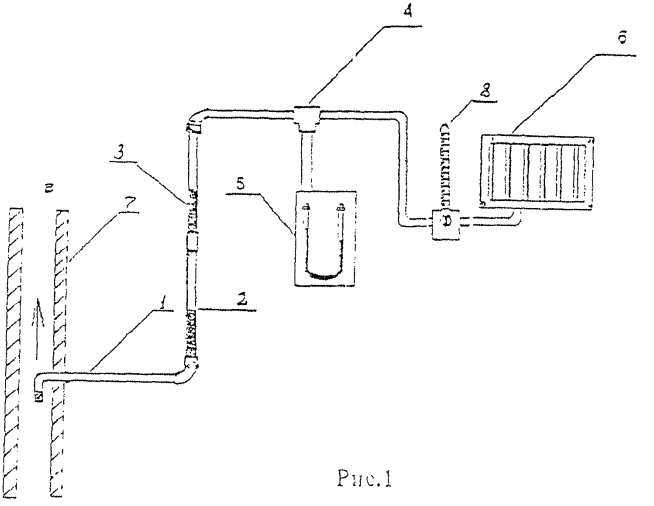


Рис.1

Схема расположения отверстий на воздуховоде при отборе 2-х единичных проб.

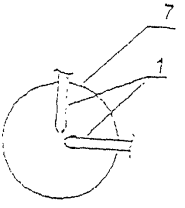


Рис.2

1-пробоотборный зонд, 2- первая сорбционная трубка, 3- вторая сорбционная трубка, 4- тройник, 5 – манометр, 6 – аспиратор, 7 – воздуховод, 8 –термометр.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
"ВНИИМ им.Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА"
190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19
Факс: 7 (812) 713-01-14, телефон: 7 (812) 251-76-01, e-mail: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 242/19-10

Методика выполнения измерений массовой концентрации:
- анилина, п-нитроанилина, толуилендиизоцианата,
- изоцианатов или ароматических аминов (суммарно по выбранному градуировочному веществу),

в пробах промышленных выбросов в атмосферу, воздуха рабочей зоны и атмосферного воздуха фотометрическим методом, разработанная ООО «Научно-производственная и проектная фирма «ЭКОСИСТЕМА» (197342, г. Санкт-Петербург, наб. Черной речки, д.41) и регламентированная в документе № М - 24 «Методика выполнения измерения массовой концентрации изоцианатов и ароматических аминов в промышленных выбросах в атмосферу, в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе фотометрическим методом» (СПб, 2010 г., на 13 стр.), аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ.

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

КОПИЯ ВЕРНА

Дата выдачи свидетельства 01. 06. 2010 г.

Руководитель научно-исследовательского отдела Государственных эталонов в области физико-химических измерений Л.А. Конопелько

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ Научно-производственная и проектная фирма «ЭКОСИСТЕМА» САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

21872

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Таблица 1

Определяемые компоненты (вещества) и объекты анализа		Диапазон измерения массовой концентрации компонента, мг/м^3	Относительная расширенная неопределённость измерений (при k =2), U**, %
Изоцианаты и ароматические амины: А)*, Б)	Промышленные выбросы в атмосферу	от 0,0050 до 50	25
	Воздух рабочей зоны	от 0,0050 до 50	
	Атмосферный воздух	от 0,0020 до 1,0	

А)* - толуилендиизоцианат, анилин, п-нитроанилин (при присутствии только одного из веществ).

Б) - изоцианаты или ароматические амины суммарно - по выбранному градуировочному веществу.

Градуировочное вещество: толуилендиизоцианат, анилин, аналин гидрохлорид, п-нитроанилин.

ПРИМЕЧАНИЯ:

** - При наличии предварительной информации о присутствии в анализируемом объекте конкретного вещества.*

*** - Соответствует границам относительной суммарной погрешности измерений (при P=0,95), $\delta = \pm 25$ %.*

Бюджет неопределённости измерений приведен в Приложении к настоящему свидетельству на двух листах.

Нормативы

Таблица 2

Наименование операции	№ пункта в документе на МВИ	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Норматив
Проверка приемлемости выходных сигналов фотоэлектроколориметра при градуировке и контроле	8.2.2	Размах пяти значений оптической плотности градуировочных растворов, отнесенный к среднему арифметическому	(P = 0,95) r_D=10 %
Проверка приемлемости градуировочной характеристики (ГХ)	8.2.5	Модуль относительного отклонения среднего арифметического значения оптической плотности градуировочного раствора, от соответствующего значения по ГХ	r_{cp} = 12 %
Контроль градуировочной характеристики	11.1	Модуль разности двух значений оптической плотности контрольного раствора, отнесенный к среднему арифметическому	(P = 0,95) r_D^k = 8 %
		Модуль относительного отклонения результата измерений массы компонента в контрольном растворе от значения, приписанного этому раствору	$K_{,p}$ = 14 %

Руководитель лаборатории Г.Р.Нежиховский

Научный сотрудник Н.Н.Звягина

ПРИЛОЖЕНИЕ
к свидетельству об аттестации № 242/19 – 10 от 01.06.2010 г
(на двух листах) Лист 1

Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации изоцианатов и ароматических аминов в промышленных выбросах в атмосферу, в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе фотометрическим методом

Полное уравнение для расчёта массовой концентрации компонента:

$$C = \frac{M}{V_0} \cdot f_{проскок}$$

$$M = m \cdot K_{раз}; \quad m = \frac{D-a}{b}$$

$$V_0 = \frac{273 \cdot V \cdot (P - \Delta P_p)}{101{,}3 \cdot (273 + t_p)}$$ - для промышленных выбросов и атмосферного воздуха;

$$V_0 = \frac{293 \cdot V \cdot (P - \Delta P_p)}{101{,}3 \cdot (273 + t_p)}$$ - для воздуха рабочей зоны.

$$V = V_1 + V_2; \quad V_{1(2)} = \tau_{1(2)} \cdot Q_{1(2)}$$

где M - масса компонента в пробе анализируемого объекта, мкг; $K_{раз}$ – кратность разбавления; m – масса компонента в 4,0 см^3 фотометрируемого раствора, мкг; D - оптическая плотность раствора относительно нулевого раствора, е.о.п.; a и b- градуировочные коэффициенты; P - атмосферное давление при отборе проб, кПа; ΔP_p – разрежение газа у ротаметра, кПа; t_p - температура газовоздушной смеси перед ротаметром, ^{0}С; V - общий объем газовоздушной пробы при условиях отбора пробы, дм^3; V_1 и V_2 - объём каждой единичной пробы при температуре и давлении отбора, дм^3; $\tau_{1(2)}$ - время отбора каждой единичной пробы, мин.; $Q_{1(2)}$ - объемный расход газа при отборе каждой единичной пробы, дм^3/мин; $f_{проскок}$ - коэффициент, возможный проскок компонента при отборе пробы.

Расчет расширенной неопределённости измерений проводился в соответствии с Руководством ЕВРАХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях», СПб 2002 г., второе издание.

Формула для расчёта расширенной неопределённости измерений компонентов:

$$U = 2 \cdot u_0$$

$$u_0 = \sqrt{u_M^2 + u_{V_n}^2 + u_{f_{проскок}}^2 + u_c^2} = \sqrt{u_m^2 + u_{K_{раз}}^2 + u_{п.п.}^2 + (u_{V_1}^2 + u_{V_2}^2 + u_t^2 + u_P^2) + u_{f_{проскок}}^2 + u_c^2} =$$

$$\sqrt{(u_ч^2 + u_{ГР}^2 + u_{ab}^2) + (u_{V_{ал}}^2 + u_{V_к}^2) + u_{п.п}^2 + (u_{Q_1}^2 + u_{Q_2}^2 + u_т^2 + u_t^2 + u_P^2) + u_{f_{проскок}}^2 + u_c^2}$$

где $u_{(x)}$ - вклады в суммарную стандартную неопределенность измерений (u_0, %) расшифрованы в таблице 1.

КОПИЯ ВЕРНА

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ Научно-производственная и проектная фирма «ЭКОСИСТЕМА» САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

Приложение к свидетельству
об аттестации № 242/19 – 2010
Лист 2

Составляющие неопределённости измерения массовой концентрации компонентов

Таблица1

Источник неопределенности		Тип оценки	Относительная стандартная неопределенность, %		
			для $2 \cdot 10^{-3}$ мг/м^3	для 1,0 мг/м^3	для 50 мг/м^3
Измерение массы компонента, u_m	Чистота реактива, взятого для приготовления градуировочных растворов, $u_ч$	В	1,2	1,2	1,2
	Приготовление градуировочных растворов, $u_{ГР}$	В	2,0	2,0	2,0
	Построение градуировочной характеристики (градуировка по аналин гидрохлориду), u_{ab}	В	6,9	6,9	6,9
Пробоподготовка, $u_{п.п.}$		В	1,2	1,2	1,2
Разбавление, $u_{K_{раз}}$	Измерение объёма аликвоты, взятой для разбавления $u_{V_{ал}}$	В	-	0,4	0,4
	Объем мерной колбы, $u_{V_к}$	В	-	0,3	0,07
Измерение объёма газовоздушной пробы, приведение к определенным условиям, u_{V_0}	Измерение объёмного расхода, u_{Q_1}	В	2,9	2,9	2,9
	Измерение объёмного расхода, u_{Q2}	В	2,9	2,9	2,9
	Измерение времени отбора пробы, $u_т$	В	0,03	0,03	0,03
	Измерение температуры, u_t		0,02	0,02	0,02
	Измерение давления, u_p	В	0,1	0,1	0,1
Возможный проскок, $u_{f_{проскок}}$		В	-	1,0	5,0
Стандартное отклонение результатов измерений в условиях повторяемости, u_c		А	9,0	7,0	7,0
Суммарная стандартная неопределенность, u_0			12,4	11,0	12,1
Расширенная неопределенность (k=2), U			24,8	22,0	24,2
		Принято:	25 %		

Примечания: 1) u_C – соответствует СКО относительной случайной составляющей погрешности в условиях повторяемости; 2) Оценка типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений (в данном случае, ряда парных результатов измерений массовой концентрации компонента, полученных при параллельном отборе газовых проб); 3) Оценка типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.

Научный сотрудник Н.Н.Звягина

КОПИЯ ВЕРНА

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ Научно-производственная и проектная фирма «ЭКОСИСТЕМА» * САНКТ-ПЕТЕРБУРГ *

НИИ АТМОСФЕРА

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

194021, г.Санкт-Петербург, ул.Карбышева, 7, тел./факс: (812) 297-8662
E-mail: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
ОКПО: 23126426, ОГРН: 1097847184555, ИНН/КПП: 7802474128 / 780201001

ЭКСПЕРТНОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

№ 09-2/267
от 16.04.2010 г.

В ОАО «НИИ Атмосфера» рассмотрена «Методика выполнения измерения массовой концентрации **изоцианатов** и **ароматических аминов** в промышленных выбросах в атмосферу, воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе фотометрическим методом. М-24 », разработанная ООО «НППФ «Экосистема».

По результатам экспертизы методика соответствует требованиям действующих государственных стандартов и других нормативных документов в области охраны атмосферного воздуха и может быть использована для измерения массовой концентрации изоцианатов и ароматических аминов в следующих диапазонах определяемых концентраций:

в промышленных выбросах в атмосферу от 0,005 до 50мг/м^3,
в воздухе рабочей зоны от 0,005 до 50 мг/м^3,
в атмосферном воздухе от 0,002 до 1 мг/м^3.

Срок действия экспертного заключения на методику 5 лет.

Генеральный директор **А.Ю. Недре**

КОПИЯ ВЕРНА

Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственная и проектная фирма «ЭКОСИСТЕМА» * САНКТ-ПЕТЕРБУРГ *

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

НИИ АТМОСФЕРА

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

194021, г.Санкт-Петербург, ул.Карбышева, 7, тел./факс: (812) 297-8662
E-mail: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
ОКПО: 23126426, ОГРН: 1097847184555, ИНН/КПП: 7802474128 / 780201001

Исх. № 09-2-148/15-0 от 23.03.2015 г.

На № 59а от 03.03.2015 г.

Директору
ООО НППФ "Экосистема"
А.Н. Лавриненко

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

О продлении срока действия экспертного заключения на МВИ

Настоящим письмом срок действия экспертного заключения НИИ Атмосфера № 06-2/267 от 16.04.2010 г. на «Методику выполнения измерений массовой концентрации **изоцианатов** и **ароматических аминов** в промышленных выбросах в атмосферу, воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе фотометрическим методом. М-24» продлен до **16.04.2020** года.

Генеральный директор С.Э.Левен

КОПИЯ ВЕРНА

Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственная и проектная фирма «ЭКОСИСТЕМА» * САНКТ-ПЕТЕРБУРГ *

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

gost.e-ecolog.ru