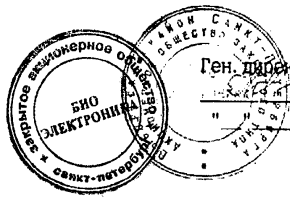
АО " Б И О Э Л Е К Т Р О Н И К А "



"Утверждаю"
Ген. директор АО "Биоэлектроника"
_____ Дмитриева Н. В.
"___"_____ 1997г.

М Е Т О Д И К А

выполнения измерений концентраций органических кислот C_1 - C_4 в газовоздушных выбросах промышленных предприятий.

Разработчик
к. т. н., вед. н. с.
_____ Макаров В. Л.
"___"_____1997г.

С. Петербург
1997г.

gost.e-ecolog.ru

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая методика выполнения измерений (в дальнейшем МВИ) предназначена для раздельного измерения массовой концентрации органических кислот C_1 - C_4 в газовоздушных выбросах промышленнах предприятий гидролизной и электронной промышленности в диапазонах измерений:

кислота	формула	ДТП	ПИД
Муравьиная	HCOOH	от 5÷2500 мг/м^3	-
Уксусная	CH_3COOH	от 5÷2500 мг/м^3	от 0,5÷2500 мг/м^3
Пропионовая	CH_3CH_2COOH	от 5÷2500 мг/м^3	от 0,5÷2500 мг/м^3
Масляная	$CH_3CH_2CH_2COOH$	от 5÷2500 мг/м^3	от 0,5÷2500 мг/м^3

1. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ.

МВИ обеспечивает выполнение раздельного измерения концентрации органических кислот с относительной суммарной погрешностью измерений не превышающей ± 25% при доверительной вероятности 0,95.

2. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ И РАСТВОРЫ.

При проведении измерений должны быть применены средства измерений, вспомогательные устройства , материалы и реактивы, приведенные в таблице 1.

Таблица 1.

Наименование, тип, марка	Кол-во	ГОСТ, ТУ или обозначение	Основные характеристики
1	2	3	4
Хроматограф "Цвет"- 500 или любой другой модели с детектором ДТП или ПИД	1		Предел обнаружения по пропану: ДТП- $2*10^{-6}$ мг/см^3 ПИД- $1*10^{-8}$ мг/см^3
Микрошприц МШ-10	1	ТУ 2-833-106	Предел допускаемой относительной погрешности деиствительного значения дозируемого объема ±2,5%

Аспиратор модель 822	1	ТУ 64-1-862-82	Предел допускаемой основной погрешности показаний ротаметра ±5% для диапазона 0,017-0,333дм^3/с ±7% для диапазона 0,003-0,017дм^3/с.
Секундомер механический	1	ГОСТ 8.423-81	Погрешность измерений ±0,1 с. Цена деления 0,2 с. Класс точности 2.
Шкаф сушильный с температурой нагрева до 200°С	1	ТУ 64-1-1411-81	Пределы допускаемой погрешности ±2°С.
Линейка измерительная металлическая	1	ГОСТ 427-75	Диапазон измерений от 0 до 30 см. Цена деления 1 мм.
Лупа измерительная	1	ГОСТ 25706-83	Диапазон измерений от 0 до 10 мм. Цена деления 0,1 мм.
Термометр	1	ГОСТ 27544-87Е	Диапазон измерения от 0 до 250°С. Предел допускаемой погрешности ±0,5°С.
Барометр-анероид "БАММ-1"	1	ГОСТ 8.431-81	Диапазон измерений атмосферного давления от 80-106 кПа. Пределы допускаемой погрешности ±0,1 кПа.
Поглотительные приборы Зайцева.	6	ТУ 25-11-1081-75	
Водяная баня	1	ТУ 46-22-606-75	
Колбы мерные 25-100	5	ГОСТ 1770-74Е	Пределы допускаемой погрешности измерений ±0,3 см^3.
Пипетки 1- 10 см^3	10	ГОСТ 29227-91	Пределы допускаемой погрешности измерений ±0,02 см^3.
Пипетки 0,1- 0,2 см^3	2	ГОСТ 29227-91	Пределы допускаемой погрешности измерений

			$\pm 0,002$ см^3.
Весы лабораторные аналитические ВЛА-200М	1	ГОСТ 24104-88Е	Пределы допускаемой погрешности измерений $\pm 0,0002$ г.
Набор гирь Г2-21.105	1	ГОСТ 7328-82Е	Класс точности 2.
Стаканы стеклянные	2	ГОСТ 25336-82Е	
Пробирки ПГКШ	10	ГОСТ 10515-75	Пределы допускаемой погрешности измерений $\pm 0,1$ см^3.
Генератор водорода СГС - 2	1	ТУ 6-091-1.550.044	Нестабильность расхода на выходе газовой линии системы не превышает $\pm$ 3% от установленного значения в диапазоне рабочих давлений 0,2-0,8 кгс/см^2 и колебаний температуры в пределах $\pm 2^\circ$С.

Гелий в баллонах		ТУ 51-698-75	ч
или азот в баллонах		ГОСТ 9293-74	ч
Эфир диэтиловый	0,05кг	ГОСТ 6265-74	технич.
Ацетон	0,05кг	ГОСТ 2603-79	чда
Гексан	0,1 кг	ТУ 6-09-3375-78	ч
Этиловый спирт	0,02 кг	ГОСТ 18300-87	ректификат
Хлороформ	0,05 кг	ТУ 6-09-4263-76	для хроматографии
Полисорб-1	0,10 кг	ТУ 10П392-69	Носитель для ГЖХ фракция 0,3-0,5 мм.
Муравьиная к-та	0,01 кг	ГОСТ 5848-73	чда
Уксусная кислота	0,01 кг	ГОСТ 61-75	хч
Пропионовая кислота	0,01 кг	ТУ 6-01-989-80	ч
Масляная кислота	0,01 кг	ТУ 6-09-530-75	ч
Метилэтилкетон	0,01 кг		ч
Вода дистилированная	1,8 кг	ГОСТ 6709-72	ч

Примечание: 1. Все средства измерений должны быть поверены в соответствии с нормативно-техническими документами по поверке и иметь непросроченную дату поверки.

2. Перечисленные средства измерений и реактивы могут быть заменены любыми другими, гарантирующими требуемую точность измерений.

3. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ.

Метод основан на концентрировании карбоновых кислот в воду и газохроматографическом анализе водных проб с внутренним стандартом (метилэтилкетоном) на колонке с Полисорб - 1, с детектором по теплопроводности (ДТП) или пламенно ионизационным детектором (ПИД).

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

4.1. К работе допускаются лица не моложе 18 лет, аттестованные в качестве операторов по работе на хроматографе, после изучения и проверки знания "Правил устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением", утвержденных Госгортехнадзором СССР от 27 ноября 1987 года, и соблюдение требования безопасности согласно инструкции "Основные правила безопасности работы в химической лаборатории", оборудования работающего под напряжением до 300 в., а также-согласно инструкции по эксплуатации хроматографа.

4.2 При выполнении измерения используют водород, получаемый из генератора водорода СГС-2 под давлением до 1,2 кгс/см^2.

Водород- бесцветный горючий газ, плотностью относительно воздуха 0,0899г/см^3, температура самовоспламенения 510 °С. Пределы взрываемости в объемной доле с воздухом от 3,3 до 81%, с кислородом - от 2,6 до 95%. Водород при высоком содержании вызывает удушье. При высоких давлениях проявляется его наркотическое действие.

4.3 При выполнении измерений используют хлороформ, этиловый спирт, серный эфир, гексан, ацетон, органические кислоты: муравьиную, уксусную, пропионовую и масляную.

Работу с веществами, перечисленными выше проводят в соответствии с требованиями техники безопасности и правилами работы в химической лаборатории.

4.4 Все корпуса блоков хроматографа должны быть надежно заземлены (занулены).

4.5 Для соблюдения пожарной безопасности руководствуются " Правилами пожарной безопасности для учреждений, организаций и предприятий".

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих опыт работы в химической лаборатории, с газами в баллонах под давлением, с электрооборудованием до 300 в, с легковоспламеняющимися жидкостями и с хроматографами.

6. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

6.1 При отборе проб

Отбор проб следует осуществлять при температуре окружающей среды 0-25°С. При отклонении атмосферных условий от рекомендуемого диапазона температур, ловушки с поглотительным раствором следует охлаждать или обогревать.

6.2. Выполнение измерений проводят в лабораторных помещениях при температуре от 10 до 35 °С, относительной влажности воздуха не более 80 % и атмосферном давлении от 97,32 до 102,65 кПа.

6.3. При выполнении измерений соблюдаются следующие условия газохроматографического определения:

Колонка стальная или стеклянная длинной 2м, диаметром 3 мм.

Носитель - полисорб - 1.

Показатели	Детектор	
	Катарометр	ПИД
Температура, °С:		
термостата колонки	60 - 150	120
скорость программирования		
температуры; град/мин	4	-
испарителя	170	170
детектора	170	170
Скорость потока, $см^3$/мин:		
газа-носителя	30	30
водорода	-	35
воздуха	-	300
ток моста детектора, мА..	150	-
Скорость движения		
диаграмной ленты, мм/ч ..	240	240

7. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1 Подготовка газохроматографической колонки.

7.1.1. Колонку последовательно промывают дистилированной водой (3 раза), ацетоном (2 раза), гексаном (2 раза). После каждой промывки колонку высушивают в токе воздуха при комнатной температуре.

7.1.3. Колонку (подготовленную по п.7.1.1) наполняют сорбентом ПОЛИСОРБ-1. Заглушают один конец колонки тампоном из стекловолокна и подключают к вакуумной линии или вакуумному насосу. На свободный конец надевают воронку. Засыпают сорбент в колонку, содержимое колонки уплотняют вибратором или постукиванием деревянной палочки. После заполнения конец колонки закрывают тампоном из стекловаты.

7.1.4 Подготовленную таким образом колонку помещают в термостат хроматографа, присоединяя один конец ее к испарителю, а второй конец оставляя открытым. Колонку подвергают стабилизации, для чего через нее продувают газ-носитель со скоростью 30 $см^3$/мин. Одновременно проводят нагревание колонки до 160°С и выдерживают ее при этой температуре до тех пор, пока дрейф нулевой линии после присоединения колонки к детектору не будет составлять менее 5% от длины шкалы регистратора за 1 час, при чувствительности, соответствующей минимально-определяемой концентрации.

7.1.5. Подготовка хроматографа к измерению.

Включают хроматограф в соответствии с инструкцией к прибору и рабочими параметрами к методике для подготовки его к анализу по п 6.2.

7.2 Приготовление растворов и градуировка измерительной аппаратуры.

7.2.1. Приготовление исходного раствора смеси органических кислот в дистиллированной воде.

Для получения исходного раствора в мерную колбу обьемом 100$см^3$ наливают 10-20$см^3$ дистиллированной воды, закрывают пробкой и взвешивают на аналитических весах. Затем вводят по 4 $см^3$ каждой органической кислоты, взвешивают после каждого добавления кислоты. По разности результатов взвешивания находят массу каждой кислоты, входящей в данную смесь. Доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают.

7.2.2. Приготовление раствора внутреннего стандарта.

Для получения раствора внутреннего стандарта в мерную колбу объ-

емом 100см^3 наливают 10-20см^3 дистиллированной воды, закрывают пробкой и взвешивают на аналитических весах. Затем вводят 8см^3 метилэтилкетона и взвешивают. По разности взвешивания находят массу метилэтилкетона, входящего в данный раствор. Доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают.

7.2.3 Приготовление градуировочных смесей и градуировка измерительной аппаратуры

Градуировку хроматографа для проведения анализа газовоздушных выбросов (ГВВ) осуществляют по градуировочным смесям, которые готовят следующим образом:

из исходного раствора смеси кислот, приготовленного по п.7.2.1. готовят рабочие растворы; для этого пробирки заполняют 0,1; 0,2; 0,5; 0,8; 1,0 см^3 исходного раствора и доводят объем дистиллированной водой до 1 см^3. В приготовленные рабочие растворы вводят по 0,2 см^3 приготовленного раствора внутреннего стандарта - метилэтилкетона. Приготовленные таким образом градуировочные смеси вводят в испаритель хроматографа в количестве 1 - 8 мкл. Каждую из приготовленных смесей хроматографируют пять раз. На полученных хроматограммах определяют площади пиков определяемого соединения и внутреннего стандарта. Площадь каждого пика расчитывают как произведение высоты пика на его ширину, измеренную на половине высоты. (Пример хроматографического разделения органических кислот представлен на рис.1 и 2.) Возможна обработка результатов с применением интегратора или компьютерной системы обработки данных. По полученным хроматограммам рассчитывают коэффициенты относительной чувствительности детектора (градуировочный коэффициент) по формуле:

$$f_i = \frac{S_i \; C_{ст}}{S_{ст} \; C_i} \qquad (1)$$

где: C_i; $C_{ст}$ - массовая концентрация определяемого вещества и внутреннего стандарта соответственно в i-ой градуировочной смеси, мг/см^3;

S_i; $S_{ст}$ - площади пиков в мм^2 вещества и внутреннего стандарта соответственно.

$$C_i = \frac{\Delta m * V_i}{100 * 1,2} \qquad (2)$$

где: Δm - масса 1-ой кислоты в исходном растворе, мг;

V_i - объем исходного раствора, взятый для приготовления градуировочной смеси, $см^3$.

Затем находят среднее арифметическое значение градуировочного коэффициента ($f_{ср}$), исходя из всех анализируемых проб и во всем диапазоне концентраций, для каждой из определяемых кислот.

7.3. Отбор проб.

Пробы отбирают из газохода при помощи пробоотборной трубки, через пробоотборное устройство, прорезанное в стенке газохода. Пробоотборную трубку располагают в газоходе так, чтобы ее загнутый конец был направлен навстречу газовому потоку и герметично закрепляют при помощи резиновой трубки. Перед отбором проб пробоотборную трубку и шланги необходимо продувать 10-ти кратным объемом отбираемого газа.

Для отбора проб собирают установку (рис.3.), состоящую из последовательно соединенных при помощи резиновых шлангов пробоотборной трубки с загнутым концом, двух последовательно соединенных поглотительных приборов (например: поглотители Зайцева, с пористой пластинкой, Рихтера или любой другой более совершенной конструкции) (рис.4.), содержащих по 3-5 $см^3$ дистиллированной воды, термометра манометра и аспиратора. Исследуемый воздух со скоростью 0,5 - 5,0 $дм^3$/мин аспирируют через собранную схему в течение 20 минут. При необходимости время отбора варьируют до 60 мин. (с последующим пересчетом на 20 минутный отбор), из расчета, что после концентрирования карбоновых кислот в воду их содержание составит не менее 5 мг/$см^3$ для детектора катарометр и 0,1 мг/$см^3$ для ПИД, и зависит это от концентрации кислот в отбираемой газовоздушной пробе. Пробы хранят не более 1-2-х суток при комнатной температуре или до 10 суток в холодильнике. При аспирации воздуха с расходом, близким к максимальному (5,0 $дм^3$/мин), необходимо проверять "проскок" кислот для чего необходимо подсоединять три (в место двух) поглотительных приборов и в последнем приборе проводить самостоятельное определение концентрации кислот.

7.6. Регенерация колонок.

Регенерацию колонок с ПОЛИСОРБ -1 проводят после 150-200 анализов проб или после длительных (более недели) перерывов в работе. Включают хроматограф в соответствии с инструкцией к прибору, устанавливают максимальную температуру термостата 160°С и температуру испарителя 200°С. Регенерацию проводят в течение 360 минут.

8. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При проведении измерений концентрации органических кислот выполняют следующие операции:

8.1. Включают прибор- хроматограф в соответствии с п.7.1.5.

8.2. Содержимое каждого поглотительного прибора Зайцева сливают в отдельные стаканчики. Цилиндром замеряют объем пробы в каждом стаканчике. Из стаканчика отбирают 1 $см^3$ исследуемой пробы в пробирку, добавляют 0,2 $см^3$ раствора внутреннего стандарта, перемешивают и вводят в испаритель хроматографа от 1 до 8 мкл. Пробу анализируют не менее 3 раз.

Аналогично готовят пробу и проводят анализ поглотительного раствора из второго и третьего пробоотборника.

Примечание: При низком содержании органических кислот в отобранных пробах возможно их дополнительное концентрирование методом упаривания. Пробы 1ой, 2ой и 3ей склянок Зайцева объединяют вместе, подщелачивают 25% раствором NaOH (KOH) до pH 10-12 и упаривают до 1-1,5 $см^3$. Упаренный раствор подкисляют ортофосфорной кислотой до pH 2-2,5. Измеряют полученный объем и анализируют по приведенной схеме согласно методики.

8.3. Идентификацию исследуемых веществ органических кислот проводят одним из двух способов:

1. По относительному времени удерживания;

2. При одинаковых условиях хроматографирования вместе с пробой вводят в испаритель "свидетель", например, 0,2 мкл раствора определяемого соединения. На хроматограммах наблюдается увеличение пика соответствующего вещества по сравнению с полученной хроматограммой той же пробы.

9. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Измеряют высоту хроматографического пика (H) от вершины до основания, включая толщину линии. Находят ширину пика (r) на половине его высоты с помощью линейки и лупы. Расчитывают площадь каждого пика (S, $мм^2$) по формуле:

$$S = H*r, \qquad (3)$$

(Возможна обработка результатов с применением интегратора или компьютерной системы обработки данных). По формуле расчитывают массовую концентрацию уксусной кислоты:

$$C_{пi} = \frac{S_п \; C_{ст}}{S_{ст} \; f_{ср}} \qquad (4)$$

где: $S_п$; $S_{ст}$ - площади пиков уксусной кислоты и метилэтилкетона (внутренний стандарт), в мм^2.

$C_{ст}$ - массовая концентрация внутреннего стандарта в анализируемой пробе раствора, мг/см^3.

$f_{ср}$ - расчетный градуировочный коэффициент для уксусной кислоты.

Аналогично расчитывают содержание остальных кислот, подставляя в приведенную формулу площадь пика и расчетный градуировочный коэффициент для соответствующего компонента. За результат измерения принимают среднее арифметическое значение трех параллельных определений для проб из каждого поглотительного прибора соответственно.

Массовую концентрацию уксусной кислоты (X) в мг/м^3 в ГВВ расчитывают по формуле:

$$X = \frac{C_{п1} \; a_1 + C_{п2} \; a_2 + C_{п3} \; a_3}{V_o} \qquad (5)$$

где: a_1, a_2, a_3 - объем поглотительного раствора в первом, во втором и третьем поглотительном приборе, соответственно, см^3;

$C_{п1}$, $C_{п2}$, $C_{п3}$ - массовая концентрация уксусной кислоты в первом, втором и третьем поглотительных приборах, соответственно, мг/см^3;

V_o - объем воздуха в м^3, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям, по формуле:

$$V_o = \frac{V_t * 273 (P \pm \Delta P_1)}{(273+t) * 760} \qquad (6)$$

где: V_t - объем отобранной пробы в м^3 при измеренной температуре (t), атмосферном давлении (P) и избыточном давлении (разряжении) в газоводе (ΔP_1).

Аналогично расчитываем концентрации остальных кислот в газовоздушных выбросах.

9.2 Оформление результатов измерений

Результат измерений округляют до 2-х значащих цифр и записывают в

виде:

$$(X \pm 0,25X) \text{ мг/м}^3 \qquad (7)$$

10. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Контроль сходимости градуировочных коэффициентов, расчитанных для одной концентрации кислоты в градуировочной смеси

Контролируемым параметром является относительный размах градуировочных коэффициентов. Контроль осуществляется при проведении градуировки и при периодическом контроле стабильности градуировочной характеристики.

Контроль проводится для каждой градуировочной смеси.

Результат контроля признается положительным при выполнении условия:

$$\frac{f^*_{max} - f^*_{min}}{f^*_{cp}} * 100 < 15\% \qquad (8)$$

где: f^*_{max} - максимальное значение градуировочного коэффициента;
f^*_{min} - минимальное значение градуировочного коэффициента;
f^*_{cp} - среднее арифметическое значение градуировочного коэффициента, полученного при параллельных вводах градуировочной смеси.

10.2 Контроль сходимости градуировочных коэффициентов, расчитанный во всем диапазоне исследуемых концентраций

Контролируемым параметром является размах градуировочных коэффициентов относительно среднего значения. Качество градуировки считается удовлетворительным при выполнении условия:

$$\frac{f_{max} - f_{min}}{f_{cp}} * 100 < 20\% \qquad (9)$$

где: f_{max} - максимальнное значение градуировочного коэффициента в диапазоне исследуемых концентраций;
f_{min} - минимальное значение градуировочного коэффициента в диапазоне исследуемых концентраций;
f_{cp} - среднее арифметическое значение калибровочного коэффициента в диапазоне исследуемых концентраций;

Контроль проводят каждый раз при построении градуировочной зависимости. Если зависимость не выполняется, то производят переградуировку прибора.

10.3 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль проводят не реже 1 раза в квартал, а также при смене колонки. Частота контроля может быть увеличена при интенсивной работе.

Контроль проводят по градуировочным смесям, приготовленным в соответствии с п.7.2. Используют два раствора, в которых массовая концентрация находится в начале и конце исследуемого диапазона. Каждый раствор вводят в хроматограф 3 раза. Обработку результатов проводят в соответствии с п.7.2.3.

Результаты контроля считаются положительными при выполнении условия:

$$\frac{f_i - f}{f} * 100 < 20\% \qquad (10)$$

где: f-ранее установленное значение градуировочного коэффициента;

f_i-вычисленное по формуле (1) значение коэффициента.

При отрицательном результате контроля необходимо провести градуировку прибора в соответствии с п. 7.2.3.

10.4 Контроль сходимости результатов хроматографического анализа водной пробы.

Контролируемым параметром является разброс концентраций вещества параллельных определений одной водной пробы.

Результат контроля признается положительным при выполнении условия:

$$\frac{C_{max} - C_{min}}{C_{ср}} * 100 < 15\% \qquad (11)$$

где: C_{max}, C_{min} -максимальное и минимальное значение концентрации кислоты, мг/см^3;

$C_{ср}$- среднее арифметическое значение концентрации кислоты, полученное при параллельных вводах водной пробы, мг/см^3.

10.5 Контроль погрешности результатов измерений

Контроль осуществляется на этапе освоения методики, либо по требо-

ванию организации, которая контролирует лабораторию.

Контроль осуществляется путем анализа модельной газовоздушной смеси, приготовленной на аттестованном динамическом генераторе. Концентрации определяемых кислот в смеси находятся в диапазоне измерений МВИ.

При контроле проводят отбор и анализ (при одинаковых условиях) двух параллельных проб. Измерение и обработку результатов проводят в соответствии с п. 8 и п. 9 методики. Результаты контроля считаются положительными, если выполняется условие:

$$\frac{|X_{изм1} - X_{изм2}|}{0,5(X_{изм1} + X_{изм2})} * 100 < 20\% \qquad (12)$$

где: $X_{изм1}$, $X_{изм2}$ -измеренное значение массовой концентрации кислоты соответственно первой и второй пробы, мг/м^3.

$$\frac{X_{зад} - X_{изм}}{X_{зад}} * 100 < 25\% \qquad (13)$$

где: $X_{изм}$, $X_{зад}$ - соответственно измеренное и заданное значение массовой концентраций кислоты, мг/м^3.

Хроматограммы разделения модельных смесей органических кислот

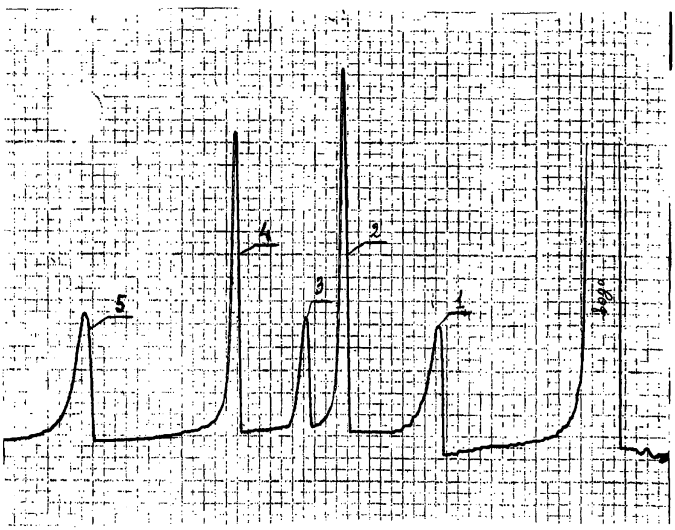


Рис. 1 Детектор - катарометр; t^0C термостата 60 -150^0C; скорость программирования-4^0 мин.; ток моста 150мА; температура испарителя-170; детектора-170; газ носитель-гелий-30 млл/мин; скор. диагр. ленты-240 мм/час.

пики: 1-муравьиная; 2-уксусная; 3-вн. ст(метилэтилкетон) 4-пропионовая; 5-масляная кислоты.

Хроматограмма разделения модельных смесей органических кислот

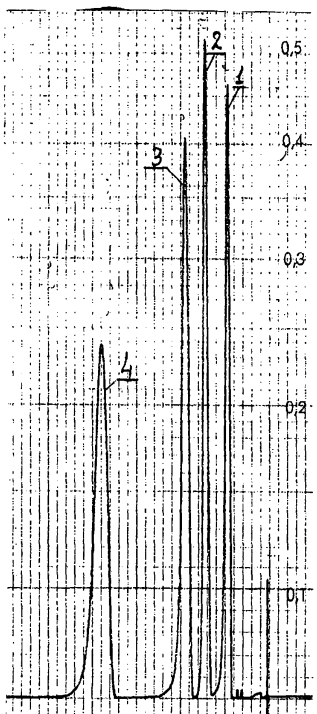


Рис. 2 Детектор -ПИД: t°C термостата 120 °C; температура испарителя - 170; газ носитель гелий - 30 млл/мин; скорость диаграмной ленты - 240 мм/час.
1-уксусная к-та; 2-внутренний стандарт.
3-пропионовая к-та; 4-масляная к-та.

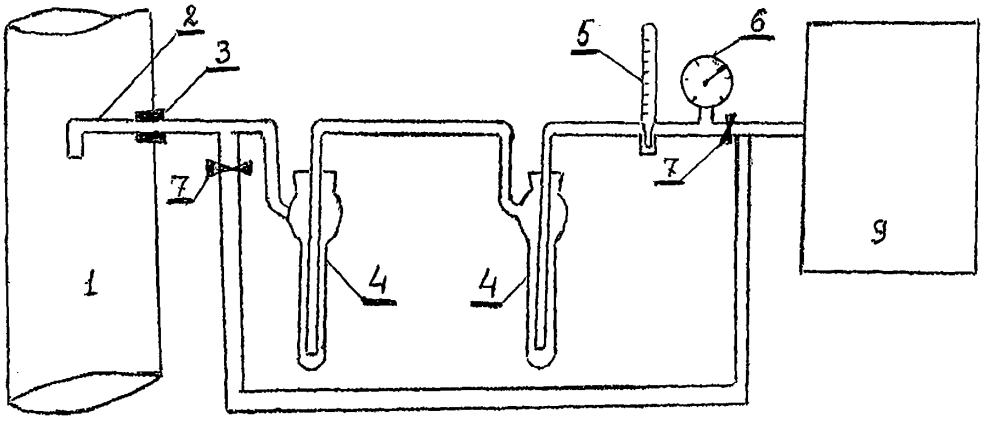


Рис. 2 Схема отбора пробы из газохода

1-Газоход; 2-пробоотборная трубка; 3-резиновая пробка; 4-ловушка; 5-термометр; 6-манометр; 7-запорная арматура; 8-резиновые шланги; 9-аспиратор.

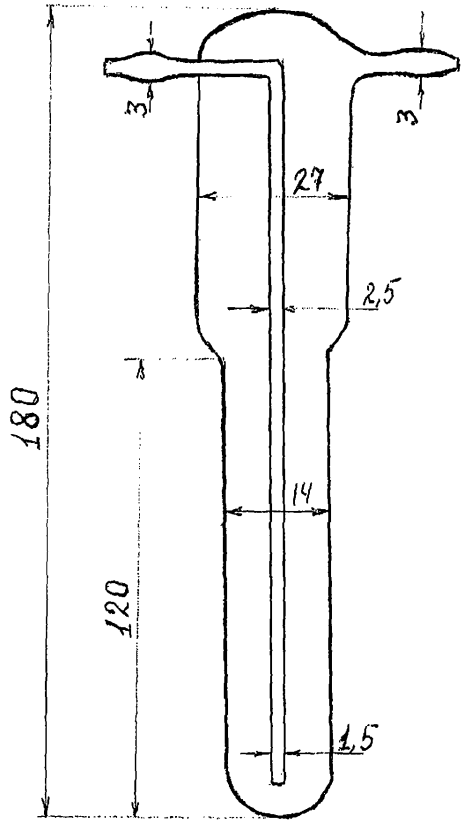


Рис.1 Поглотительный прибор Зайцева

СОГЛАСОВАНО:

Директор
НПП «Атмосфера»

В.Б. Миляев

06 февраля 2006 г.

УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор
ЗАО «Биоэлектроника»

Н.В. Дмитриева

06 февраля 2006 г.

Дополнения и изменения

к «Методике выполнения измерений концентраций органических кислот C_1-C_4 в газовоздушных выбросах промышленных предприятий»

В соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений» ниже перечисленные разделы методики читать в следующей редакции:

1. Характеристики погрешности измерений

Расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата 2): **0,25 X**, где **X** – результат измерений массовой концентрации кислоты, мг/м^3.

Примечание: указанная неопределенность измерений соответствует границам относительной погрешности ± 25 % при доверительной вероятности 0,95.

10. Контроль точности результатов измерений

10.1 Проверка приемлемости выходных сигналов хроматографа, полученных в условиях повторяемости для одной концентрации кислоты в градуировочной смеси.

Контролируемым параметром является размах выходных сигналов хроматографа при вводах трех параллельных проб градуировочной смеси. Проверку осуществляют при проведении градуировки, при периодической проверке градуировочных коэффициентов, а также при выполнении измерений.

Результат проверки признаётся приемлемым при выполнении условия:

$$\frac{f^*_{max} - f^*_{min}}{f^*_{ср}} \cdot 100 \le d_н \qquad (8)$$

где:

f^*_{max} - максимальное значение градуировочного коэффициента для одной концентрации кислоты,

f^*_{min} - минимальное значение градуировочного коэффициента для одной концентрации кислоты,

$f^*_{ср}$ - среднее арифметическое значение градуировочного коэффициента при вводе трех параллельных проб градуировочной смеси.

$d_н$ - норматив в относительной форме (допускаемое расхождение результатов измерений), соответствующий вероятности 0,95;

$d_н = 15$ %.

10.2 Проверка приемлемости градуировочной характеристики, полученной в условиях повторяемости.

Контролируемым параметром является размах градуировочных коэффициентов относительно средневзвешенного значения. Градуировочная характеристика признаётся приемлемой при выполнении условия:

$$\frac{f_{max} - f_{min}}{f_{cp}} \cdot 100 \le d_K, \qquad (9)$$

где:

f_{max} - максимальное значение градуировочного коэффициента в диапазоне исследуемых концентраций,

f_{min} - минимальное значение градуировочного коэффициента в диапазоне исследуемых концентраций,

f_{cp} - среднее арифметическое значение градуировочного коэффициента в диапазоне исследуемых концентраций.

d_K - норматив контроля в относительной форме, %;

$d_K = 20$ %.

Проверку проводят каждый раз при построении градуировочной зависимости.

Если условие (9) не выполняется, то проводят повторно градуировку прибора.

10.3 Периодический контроль градуировочной характеристики.

Контроль проводят не реже одного раза в квартал, а также при смене колонки, промывке детектора и т.п. Частота контроля может быть увеличена при большой интенсивности работы прибора. Контроль проводят по растворам, приготовленным в соответствии с п.7.2. Используют два раствора, в которых массовые концентрации определяемых веществ находятся в начале и конце рабочего диапазона. Каждый раствор вводят в хроматограф три раза. Обработку результатов проводят в соответствии с п. 7.2.3.

Результаты контроля считают положительными при выполнении условия:

$$\frac{f_i - f}{f} \cdot 100 \le d_i, \qquad (10)$$

где

f - ранее установленное значение градуировочного коэффициента;

f_i - вычисляют по формуле (1), i=1, 2;

d_i - норматив контроля в относительной форме (допустимое расхождение результата измерения с опорным значением), соответствующий вероятности 0,95;

$d_g = 20$ %.

При отрицательных результатах контроля необходимо провести градуировку прибора в соответствии с п. 7.2.3.

10.4 Проверка приемлемости результатов хроматографического анализа водной пробы.

Проверяемым параметром является величина, характеризующаяся отношением разности между максимальным и минимальным значениями концентрации кислоты к среднему арифметическому значению, полученному при трех параллельных вводах водной пробы.

Результат проверки признается удовлетворительным при выполнении условия:

$$\frac{C_{max} - C_{min}}{C_{cp}} \cdot 100 \le K_p \qquad (11)$$

где: Кр - норматив в относительной форме (допускаемое расхождение результатов измерений), соответствующий вероятности 0,95;

Кр = 15 %;

C_{max}, C_{min} - максимальное и минимальное значения концентрации кислоты,

$C_{ср}$ – среднее арифметическое значение концентрации кислоты из трех определений.

10.5 Контроль приемлемости и правильности результатов измерений массовой концентрации определяемых веществ.

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

Контроль осуществляют путём анализа модельной смеси одного из определяемых компонентов с воздухом (азотом), приготовленной на аттестованном в установленном порядке термодиффузионном генераторе, укомплектованном источником микропотока ИБЯЛ 418319.013 ТУ-95. Концентрация определяемого вещества в смеси должна находиться в диапазоне измерения МВИ и устанавливаться с относительной погрешностью не более ± 8 %.. При контроле проводят отбор и анализ (при одинаковых условиях) двух параллельных проб. Измерение и обработка результатов проводятся в соответствии с п.п. 8, 9 методики. Результаты контроля считают положительными при выполнении условий:

$$\left|X_{izm1} - X_{izm2}\right| / 0.5\left(X_{izm1} + X_{izm2}\right) \cdot 100 \angle K_k, \qquad (12)$$

$$\frac{\left|X_{nom} - X_{izm}\right|}{X_{nom}} \cdot 100 \le K_o \qquad (13)$$

где:

X_{izm}, X_{nom}- соответственно измеренное и заданное значения концентраций;

$К_к$ - норматив контроля в относительной форме (допустимое расхождение результатов измерений), соответствующий вероятности 0,95;

$К_к$= 20 %;

$К_о$ - норматив контроля в относительной форме (допустимое расхождение результата измерений с опорным значением), соответствующий вероятности 0,95;

$К_о$= 25 %.

При постоянной работе рекомендуется регистрировать результаты контроля на контрольных картах, руководствуясь ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. В этом случае нормативы, указанные в МВИ, используют в качестве первоначальных пределов действия, которые затем корректируют по накопленным в лаборатории данным.

КОМИТЕТ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ

D.I.MENDELEYEV INSTITUTE FOR METROLOGY
(VNIIM)

State Centre for Measuring Instrument Testing and Certification

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
"ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"

Государственный сертификационный испытательный центр средств измерений

19 Moskovsky pr.
St.Petersburg
198005, Russia

Fax (812) 113 01 14
Phone (812) 251 76 01
(812) 259 97 59
E-mail gost.e-ecolog.ru

198005
Санкт-Петербург
Московский пр., 19

Факс (812) 113 01 14
Телефон (812) 251 76 01
(812) 259 97 59
Телетайп 821 788
E-mail hal@onti.vniim.spb.su

СВИДЕТЕЛЬСТВО
CERTIFICATE
OF COMPLIANCE

№ _____ О ГОСУДАРСТВЕННОЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ

2420/215-97/0215

Методика хроматографического измерения массовой концентрации органических кислот C_1 - C_4 в газовоздушных выбросах промышленных предприятий гидролизной и электронной промышленности.

Разработана АО "Биоэлектроника", г. Санкт-Петербург.

Аттестация осуществлена в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ, а также теоретических и экспериментальных исследований МВИ в ГП "ВНИИМ им. Д.И.Менделеева"

Метрологические характеристики МВИ, а также нормативы контроля точности результатов измерений указаны на оборотной стороне свидетельства.

Методика прошла экологическую экспертизу в НИИ "Атмосфера", экспертное заключение N 52/33-09 от 24.03.1997 г.

Дата выдачи свидетельства: 31.03.1997 г.

Срок действия свидетельства: до 31.03.2002 г.

Руководитель лаб. гос. эталонов в области аналитических измерений _____ Л.А.Конопелько

тел. 315-11-45

Метрологические характеристики методики

Диапазон измерений массовой концентрации в мг/м^3:

Кислота	ДТП	ПИД
Муравьиная	5 - 2500	-
Уксусная	5 - 2500	0,5 - 2500
Пропионовая	5 - 2500	0,5 - 2500
Масляная	5 - 2500	0,5 - 2500

Границы относительной погрешности результатов измерений ± 25 % при доверительной вероятности 0,95.

Нормативы оперативного контроля точности результатов измерений.

Норматив контроля сходимости выходных сигналов хроматографа (в соотв. с п.10.4 МВИ): допускаемый относительный размах выходных сигналов хроматографа при параллельном вводе водных проб (P=0,95)- 15 %.

Норматив контроля сходимости градуировочных коэффициентов:

а) расчитанных для одной концентрации кислоты в градуировочной смеси (в соответствии с п.10.1 МВИ): допускаемый размах градуировочных коэффициентов относительно среднего значения (P = 0,95) - 15 %.

б) расчитанных во всем диапазоне исследуемых концентраций (в соответствии с п. 10.2 МВИ): допускаемый размах градуировочных коэффициентов относительно среднего значения (P = 0,95) - 20 %.

Норматив контроля стабильности градуировочной характеристики (в соотвествии с п.10.3 МВИ): допускаемое относительное отклонение полученных градуировочных коэффициентов от ранее установленного (P = 0,95) ± 20 %.

Нормативы контроля сходимости и погрешности результатов измерений на модельной газовой смеси (в соотв. с п.10.5 МВИ): допускаемый относительный размах результатов измерений для параллельных проб модельной смеси - 20 %; допускаемое отклонение измеренных значений концентраций от заданных (P = 0,95) ± 25%.

Ведущий инженер Котов Г.Н.

ГОССТАНДАРТ РОССИИ

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И.Менделеева»

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»

198005, Санкт-Петербург, Московский пр., 19
Тел. 251-76-01. факс 113-01-14
e-mail: gost.e-ecolog.ru m.ru
ОКПО 02566490

26.04.02 № 2420-12-1530

на № 20 от 8.04.02

Генеральному директору ЗАО
"БИОЛЭЛЕКТРОНИКА"
Дмитриевой Н.В.

194021 Санкт-Петербург,
Институтский пер., д.5

На № 20 от 8.04.02

Настоящим снимается ограничение срока действия свидетельств о метрологической аттестации методик выполнения измерений:
№ 2420/326-97/0326 "Методика хроматографического измерения массовой концентрации изопропилового спирта, моноэтаноламина и диметилформмида в газовоздушных выбросах",
№ 2420/215-97/0215 "Методика хроматографического измерения массовой концентрации органических кислот C_1 - C_4 в газовоздушных выбросах",
№ 2420/13-97 Методика выполнения измерений массовой концентрации метилового и этилового спирта в водных полупродуктах"

Зам. директора - координатор направления
в области метрологического обеспечения
физико-химических измерений Л.А.Конопелько

gost.e-ecolog.ru

Исполнитель:
Ульянова Т.С. тел. 323-96-43