МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

РД 52.44.816–2015

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МЕТАНА И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ПРИЗЕМНОМ СЛОЕ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

Методика измерений методом газовой хроматографии

Москва

2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Институт глобального климата и экологии Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды и Российской академии наук (ФГБУ «ИГКЭ Росгидромета и РАН»)

2 РАЗРАБОТЧИК М.И.Афанасьев, канд.хим.наук

3 СОГЛАСОВАНО:

с Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА Росгидромета);

с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 10.11.2014

4 УТВЕРЖДЕН заместителем руководителя Росгидромета 30.01.2015

ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 02.03.2016 № 77

5 АТТЕСТОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» Росгидромета Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 18.03.816/01.00305–2011/2014 выдано 27.10.2014, регистрационный код по Федеральному реестру _____

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» Росгидромета от 12.02.2015 за номером РД 52.44.816–2015

7 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

8 Срок ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2020 год

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 5 лет

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 2
3 Требования к показателям точности измерений 4
4 Требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, материалам, реактивам 5
5 Метод измерений 8
6 Требования безопасности и охраны окружающей среды 9
7 Требования к квалификации оператора 10
8 Требования к условиям измерений 10
9 Подготовка к выполнению измерений 11
9.1 Отбор проб 11
9.2 Подготовка газохроматографического комплекса к работе 12
10. Порядок выполнения измерений 14
10.1 Порядок создания алгоритма метода измерений 14
10.2 Установление градуировочной характеристики газохроматографического комплекса 17
10.3 Порядок выполнения измерений концентрации метана и диоксида углерода в пробах воздуха 21
11 Обработка результатов измерений 22
12 Оформление результатов измерения 23
13 Контроль качества результатов измерений 24
13.1 Общие положения 24
13.2 Алгоритм оперативного контроля показателя повторяемости измерений 24
13.3 Алгоритм оперативного контроля показателя воспроизводимости измерений 25
13.4 Алгоритм оперативного контроля показателя точности измерений 26
14 Нормы затрат рабочего времени на выполнение измерений 28

Приложение А (обязательное) Пример заполнения формы сопроводительной ведомости (талона) отбора проб приземного слоя атмосферного воздуха на станциях комплексного фонового мониторинга государственной наблюдательной сети Росгидромета для измерения массовой концентрации метана и диоксида углерода методом газовой хроматографии 30

Приложение Б (обязательное) Процедура градуировки рабочих поверочных газовых смесей, применяемых для определения массовой концентрации метана и диоксида углерода в пробах приземного слоя атмосферного воздуха методом газовой хроматографии 31

Библиография 34

Введение

Разработка настоящего руководящего документа вызвана необходимостью определения массовой концентрации метана и диоксида углерода в приземном слое атмосферного воздуха на континентальной части территории Российской Федерации, включая особо охраняемые природные территории (заповедники), где расположены специализированные станции государственной наблюдательной сети Росгидромета – станции комплексного фонового мониторинга, станции мониторинга трансграничного переноса загрязняющих воздух веществ, станции мониторинга кислотных выпадений в Юго-Восточной Азии.

Метан и диоксид углерода наряду с другими веществами (пары воды, закись азота, фреоны, шестифтористая сера, озон и т.д.) относятся к основным малым газовым составляющим атмосферного воздуха (парниковым газам), участвующими в формировании климата на Земле в результате проявления парникового эффекта воздействия.

Известно, что современные глобальные (фоновые) уровни массовых концентраций метана и диоксида углерода в приземном слое атмосферного воздуха континентальных территорий колеблются в пределах значений от 1,0 до 2,0 мг/м^3 для метана и от 495 до 990 мг/м^3 для диоксида углерода, что соответствует значениям их концентраций выраженных в объемных молярных долях, от 1,5 до 3,0 млн$^{-1}$ (ppm) и от 270 до 540 млн$^{-1}$ (ppm) при температуре атмосферного воздуха 20^{0}С и атмосферном давлении 760 мм рт.ст. [1-4].

Получение систематизированной информации о фоновом концентрациях малых газовых составляющих, в частности метана и диоксида углерода, в пробах приземного слоя атмосферного воздуха территорий расположения специализированных станций наблюдательной сети Росгидромета позволит определить региональный

фон по этим веществам, выявить его сезонные колебания, тенденции пространственно-временного распределения и использовать эти данные для проведения предварительных оценок по эмиссии парниковых газов и моделирования прогноза изменения климата в различных регионах Российской Федерации, обусловленного парниковым фактором воздействия указанных примесей на состояние приземного слоя атмосферного воздуха.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МЕТАНА И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ПРИЗЕМНОМ СЛОЕ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

Методика измерений методом газовой хроматографии

Дата введения – 2016–09–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации (далее – концентрация) метана (CH_4) и диоксида углерода (CO_2) методом газовой хроматографии в пробах приземного слоя атмосферного воздуха (далее – проба воздуха) в диапазоне значений от 1,0 до 3,0 мг/м^3 для метана и от 500 до 1500 мг/м^3 для диоксида углерода.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для применения в лабораториях, выполняющих измерения массовой концентрации метана и диоксида углерода в пробах воздуха, отобранных на специализированных станциях государственной наблюдательной сети Росгидромета – станций комплексного фонового мониторинга, станций мониторинга трансграничного переноса загрязняющих воздух веществ, станций мониторинга кислотных выпадений в Юго-Восточной Азии, а также на территории других континентальных фоновых районов Российской Федерации, где допускается возможность выполнения измерений концентраций метана и диоксида углерода с погрешностью согласно разделу 3, таблицы 1 и 2.

1.3 Настоящий руководящий документ не распространяется на фоновые территории, где располагаются станции мониторинга парниковых газов в соответствии с требованиями и рекомендациями Глобальной Службы Атмосферы Всемирной Метеорологической Организации [1-4].

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 8.578–2008 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах

ГОСТ 12.1.004–91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху санитарной зоны

ГОСТ 12.4.009–83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 26703–93 Хроматографы аналитические газовые. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 17.2.4.02–81 Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ

ГОСТ Р 12.1.019–2009 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ Р ИСО 5725–1–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725–6–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений

точности на практике

ГОСТ Р ИСО 6142–2008 Анализ газов. Приготовление градуировочных смесей. Гравиметрический метод

МИ 1317–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроле их параметров

МИ 2881–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа

РМГ 60–2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

РМГ 61–2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

РМГ 76–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

ПОТ Р М–016–2001. РД 153.34.0–03–150-00 Межотраслевые правила по охране труда (правила безопасности) при эксплуатации электроустановок

ПМГ 96–2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики качества измерений. Формы представления

РД 52.04.186-89 Руководство по контролю загрязнения атмосферы

Примечания

1 Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 4 и пункте А.1.

2 При пользовании руководящим документом целесообразно проверять действие ссылочных нормативных документов, приведенных в разделе 4 и пункте А.1.

3 Требования к показателям точности измерений

Погрешность измерений концентрации метана и диоксида углерода во всем диапазоне определяемых значений соответствует приписанным характеристикам, приведенным в таблицах 1 и 2 (при принятой вероятности P = 0,95).

Т а б л и ц а 1 – Диапазон измерений, значения показателей качества (количественная оценка) методики измерений – повторяемости, воспроизводимости, точности

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений, концентрации, мг/м^3	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике измерений в условиях повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике измерений в условиях воспроизводимости) σ_R, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность результатов измерений, полученных по методике измерений) ± δ, %
Метан	От 1,0 до 3,0 включ.	0,4	0,5	1,0
Диоксид углерода	От 500 до 1500 включ.	0,4	0,5	1,0

Т а б л и ц а 2 – Диапазон измерений, значения показателей качества (количественная оценка) методики измерений – пределов повторяемости, воспроизводимости

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений, концентрации, мг/м^3	Предел повторяемости для трех результатов параллельных определений r, %	Предел воспроизводимости для трех результатов измерений R, %
Метан	От 1,0 до 3,0 включ.	1,3	1,7
Диоксид углерода	От 500 до 1500 включ.	1,3	1,7

Примечание – В соответствии с ГН 2.1.6.1984–05 «Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест» значение ОБУВ для метана составляет 50 мг/м^3; санитарно-гигиенический норматив для диоксида углерода не установлен.

4 Требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, материалам, реактивам

4.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений:

- автоматизированный газохроматографический комплекс (далее – газохроматографический комплекс), сопряженный с персональным компьютером, включающий сертифицированный двухканальный газовый хроматограф, например, типа «Кристаллюкс 4000 М», соответствующий требованиям ГОСТ 26703–93, ТУ 4300–003–41390585–2008, руководство по эксплуатации МКУБ.415338.001РЭ [5]. В состав комплекта газового хроматографа входят: блок аналитический, модуль детектора по теплопроводности (далее – ДТП) и модуль пламенно-ионизационного детектора (далее – ПИД) МКУБ.415338.001РЭ5 [6], две колонки насадочные разделительные КНР1 и КНР2 и третья колонка сравнительная КНС3 с полимерными сорбентами, патроны-фильтры для очистки и осушки газа-носителя и вспомогательного газа – воздуха для питания ПИД, 10-портовый автоматический с электроприводом КОП-А, термостатируемый газовый кран-переключатель КД1 газовых потоков хроматографа с двумя дозируемыми объемами (петлями) для пробы воздуха, 4-портовый автоматический с электроприводом КОП-А кран-переключатель КД2 потока пробы воздуха, автоматизированная система задания параметров и управления работой комплекса при помощи сертифицированной программы обеспечения управления, сбора и обработки хроматографических данных «NetChrom for Windows», версия 2.1 разработки фирмы ООО «НПФ Мета-хром» МКУБ.415338.001РЭ1 [7];

- манометр образцовый на 0,16 МПа со шкалой 100 делений по ТУ 4212–00226218–2006;

- барометр-анероид типа М-67 по ТУ 2504-1797-75;

- гигрометр психрометрический типа ВИТ-2 по ТУ 25-11.1645-84;

- стандартная газовая градуировочная смесь (в дальнейшем – стандартная газовая смесь), приготовленная по ГОСТ Р ИСО 6142–2008 в алюминиевом баллоне под давлением около 10,0 МПа (изготовитель – ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», Санкт-Петербург, РОССТАНДАРТ) метана и диоксида углерода в сухом воздухе, например, с молярной долей метана (1,892±0,010) млн$^{-1}$, что соответствует концентрации (1,2613±0,0067) мг/м^3 и молярной долей диоксида углерода (405,9±2,0) млн$^{-1}$, что соответствует концентрации (744,2±3,7) мг/м^3. Стандартная газовая смесь выполняет функцию вторичного эталона сравнения в соответствии с ГОСТ 8.578–2008.

4.2 При выполнении измерений применяют следующее вспомогательное оборудование:

- генератор водорода ГВ-7 фирмы ООО «НПФ Мета-хром» по МКУБ.468333.018РЭ;

- компрессор сжатого воздуха фирмы ООО «НПФ Мета-хром» по МКУБ.418454.001РЭ;

- компрессор сжатого воздуха «чистый» безмасляный производительностью до 5 дм^3/мин, обеспечивающий давление воздуха на выходе 0,25 МПа ±10%;

- персональный компьютер с программным обеспечением Windows$^{X/P}$ Professional, совместимый с «NetChrom for Windows», версия 2.1 и выше в комплекте с монитором и лазерным принтером;

- баллон емкостью 40 дм^3 с сжатым гелием ОСЧ марки А или Б по ТУ 0271–135-31323949–2005 или с сжатым водородом ОСЧ марки А или Б по ТУ 2114–016–78538315–2008;

- баллоны емкостью от 2 до 10 дм^3 с рабочими поверочными газовыми

смесями (РПГС) метана и диоксида углерода в сухом воздухе с концентрациями метана в диапазоне от 1,0 до 3,0 мг/м^3 и диоксида углерода в диапазоне от 500 до 1500 мг/м^3, изготовитель – ОАО «МосГПЗ» по ТУ 2114–002–00153318–02;

- пробоотборные сосуды (фляги) из нержавеющей стали с электрохимической полировкой внутренней поверхности емкостью 2 дм^3, оснащенные запорными кранами (вентилями) на концах (специальная конструкция, разработанная по техническим требованием заказчика);

- натекатель газового потока (регулятор давления, дроссель) типа НМХ-3 фирмы ООО «НПФ Мета-хром» по МКУБ.418311.080 ПС;

- колонки хроматографические насадочные из нержавеющей стали длиной 3 м, внутренним диаметром 3 мм с крепежной арматурой по МЕТ6.150.004;

- редуктор баллонный кислородный типа БКО-50-4 по ТУ 3645–012–52205332–2012;

- редуктор баллонный водородный типа БВО-80-4 по ТУ 3645–026–002-20531–95;

- печь муфельная, тип ПМ-10 по ТУ 79–337–72;

- шкаф сушильный лабораторный, тип ШС-3 по ТУ 16-531–299-88;

- бидистиллятор стеклянный по ТУ 25–11–1592–81;

- холодильник бытовой.

4.3 При выполнении измерений применяют следующие материалы и реактивы:

- трубки из нержавеющей стали и тефлона внутренним диаметром от 2 до 4 мм, длиной от 2 до 5 м по ТУ 6–05–041–760–85;

- порапак Q или HayeSep Q зернением от 80 до 100 меш (наполнитель 1-й рабочей колонки насадочной разделительной КНР1);

- порапак R или HayeSep R зернением от 80 до 100 меш (наполнитель 2-й рабочей колонки насадочной разделительной КНР2);

- хромосорб 102 или Полисорб 10 или Силохром С зернением от 80 до

100 меш (наполнители 3-й колонки насадочной сравнительной КНС3);

- силикагель марки АСМ по СТО 61182334–004–2011 и молекулярные сита – цеолит NaX по ТУ 2163-077–05766575–2004 или цеолит CaA по СТО 61182334–003-2011 (наполнители патронов для очистки и осушки газа-носителя и вспомогательного газа – воздуха для питания ПИД);

- безводные реактивы: сернокислый натрий по ГОСТ 4166–76, или 7-водный сернокислый магний по ГОСТ 4523–77, или хлористый кальций по ТУ 6–09471–81, или хлористый магний по ТУ 6–09–3880–75 (наполнители для осушки проб воздуха);

- спирт этиловый ректифицированный по ГОСТ Р 51652–2000;

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72.

Примечание – Допускается замена перечисленных средств измерения, вспомогательного оборудования, материалов и реактивов другими аналогичными, том числе импортными, или с лучшими метрологическими и техническими характеристиками, приведенными в разделе 4.

5 Метод измерений

5.1 Измерения концентрации метана и диоксида углерода методом газовой хроматографии в пробах воздуха с относительной погрешностью измерения не более одного процента проводят без предварительного концентрирования пробы воздуха с использованием автоматизированного газохроматографического комплекса «Кристаллюкс 4000 М», оснащенного комплектом оборудования по 4.1.

5.2 Характеристики погрешностей измерений концентрации метана и диоксида углерода ниже и выше установленных по 1.1 диапазонов измерений не гарантируются значениями, указанными в таблицах 1 и 2, и должны соответствовать требованиям ГОСТ 17.2.4.02.

5.3 Мешающее влияние посторонних примесей, содержащихся в пробах воздуха, устраняется за счет их отделения на хроматографических

насадочных разделительных колонках с полимерными сорбентами при заданных параметрах выполнения измерений в соответствии с разделом 10.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 Безопасность труда при измерениях обеспечивается в соответствии с правилами по технике безопасности при производстве наблюдений и лабораторных работ на сети Росгидромета [8], требованиями пожарной безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004 и оснащением средствами пожаротушения по ГОСТ 12 4.009, правилами по техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителями ПОТ Р М–016–2001. РД 153.34.0–03–150-00, правилами и устройствами безотказной эксплуатации сосудов, работающих под давлением [9].

6.2 Оператор должен соблюдать правила техники безопасности при работе с электрическими установками, рассчитанными на напряжение 220/380 В в соответствии с требованиям ГОСТ Р 12.1.019.

6.3 Оператор должен пройти инструктаж по технике безопасности при работе в химической лаборатории в соответствии с требованиям [8] и соблюдать меры предосторожности в обращении с сжатыми газами в соответствии с требованиями [9].

6.4 Мероприятия по обеспечению охраны окружающей среды от загрязнения сводятся к утилизации всех жидких и твердых отходов, образующихся при подготовке и проведении измерений проб воздуха.

Жидкие отходы - отработанные растворители собираются раздельно в стеклянные бутыли с пробками, затем по мере накопления подвергаются очистке и повторно используются в работе. Жидкие отходы временно хранятся либо в вытяжном шкафу аналитической лаборатории, либо в металлическом сейфе, расположенном на территории предприятия.

Твердые нетоксичные отходы - отработанные адсорбенты, фильтры

утилизируются как твердые бытовые отходы.

7 Требования к квалификации операторов

Измерения может проводить инженер со специальным образованием, имеющий опыт работ в области газовой хроматографии, навыки работы в химической лаборатории в соответствии с требованиями РД 52.04.186–89 и ознакомленный с требованиями руководства по эксплуатации газохроматографического комплекса «Кристаллюкс 4000 М» МКУБ.415338.001РЭ [5].

8. Требования к условиям измерений

8.1 При выполнении измерений следует соблюдать следующие условия:

- температура окружающего воздуха, ^{0}С …….. 20±10;
- атмосферное давление, кПа (мм рт.ст.) …… от 84,0 до 106,7 (от 630 до 795);
- относительная влажность воздуха при 25^{0}С, % …… …. от 45 до 80;
- напряжение в сети переменного тока, В …….. 220±10;
- частота переменного тока в сети питания, Гц …….. 50±1;
- заземление – согласно руководству по эксплуатации газохроматографического комплекса «Кристаллюкс 4000 М» МКУБ.415338.001РЭ [5];
- отсутствие вблизи газохроматографического комплекса источников радиочастотного излучения, сильной вибрации, электрических и магнитных полей.

8.2 Концентрации загрязняющих примесей в окружающем воздухе должны находиться в пределах санитарных норм, регламентированных

ГОСТ 12.1.005.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб

9.1.1 Пробы воздуха отбирают на высоте от 2,0 до 5,0 м от поверхности земли в пробоотборный сосуд из нержавеющей стали емкостью 2 $дм^3$, оснащенный двумя запорными кранами по торцам.

9.1.2 Пробоотборный сосуд (далее – сосуд) присоединяют к «чистому» безмаслянному компрессору (далее – компрессор), оснащенном патроном с осушителем, не влияющим на исходные концентрации метана и диоксида углерода в отобранной пробе воздуха (наполнитель патрона – прокаленный в муфельной печи при температуре от 300^0С до 400^0С в течение от 5 до 6 ч гранулированный перхлорат магния, или сульфат натрия, или сульфат магния, или хлористый кальций).

9.1.3 Наполнитель патрона для осушки пробы воздуха периодически заменяют по мере насыщения влагой, например, не реже одного раза в год при количестве отборов не более 60.

9.1.4 С помощью трубки из нержавеющей стали или тефлона присоединяют сосуд к компрессору, открывают запорные краны (вентили) сосуда и прокачивают сосуд пробой воздуха с расходом от 50 до 100 $дм^3$/мин в течение от 5 до 10 мин с целью обеспечения не менее 20-кратной промывки сосуда пробой воздуха.

9.1.5 Затем, не выключая компрессор, закрывают вентиль, расположенный на выходе сосуда, и заполняют сосуд пробой воздуха, контролируя избыточное давление в сосуде по манометру, находящемуся на выходе компрессора (или на выходе из сосуда). По достижению в сосуде избыточного давления пробы воздуха порядка от 0,2 до 0,25 МПа выдерживают сосуд под этим давлением в течение от 2 до 3 мин, а затем

входной вентиль сосуда закрывают и компрессор выключают.

9.1.6 При отсутствии «чистого» компрессора допускается отбирать пробу воздуха, либо в предварительно вакуумированный сосуд, либо путем присоединения к сосуду обычного компрессора, работающего на всасывание.

9.1.7 Значение избыточного (или атмосферного при отборе без применения компрессора) давления, а также место и дата отбора пробы воздуха указывают в сопроводительной ведомости (талоне), форма которой представлена в приложении А. Сосуд с пробой воздуха помещают в специальную тару и направляют в аналитическую лабораторию.

9.1.8 Срок хранения пробы воздуха в сосуде не должен превышать 6 месяцев при температуре окружающей среды $(20\pm10)^0$С.

9.2 Подготовка газохроматографического комплекса

9.2.1 Подготовка к работе газохроматографического комплекса «Кристаллюкс 4000 М» включает:

- подготовку систем очистки и осушки газа-носителя и вспомогательного газа (гелия, водорода, воздуха);

- подготовку (заполнение сорбентами) насадочных разделительных колонок;

- установку насадочных разделительных колонок в термостат газохроматографического комплекса и их кондиционирование;

- предварительную настройку газохроматографического комплекса на заданный режим измерений.

9.2.2 Для очистки от примесей и осушки газов используют адсорбенты: силикагель и молекулярные сита размером фракции от 0,5 до 2,0 мм или размером от 1 до 2 мм, предварительно прокаливают их в муфельной печи при температуре от 300^0С до 400^0С в течение промежутка времени от

5 до 6 ч.

9.2.3 Охлажденные до комнатной температуры адсорбенты хранят в стеклянной посуде с притертыми пробками. Указанными адсорбентами заполняют патроны (длина от 15 до 20 см, внутренний диаметр от 15 до 20 мм) и устанавливают их в последовательности: патрон с молекулярными ситами, затем патрон с силикагелем в соответствующих газовых линиях на входе в газохроматографический комплекс.

9.2.4 Насадочные разделительные колонки из нержавеющей стали длиной 3 м, внутренним диаметром 3 мм предварительно промывают спиртом этиловым, просушивают, затем заполняют их под вакуумом до достижения максимально возможной плотности набивки соответствующими хроматографическими сорбентами:

- порапак Q или HayeSep Q зернением от 80 до 100 меш (наполнитель 1-й рабочей колонки насадочной разделительной КНР1);

- порапак R или HayeSep R зернением от 80 до 100 меш (наполнитель 2-й рабочей колонки насадочной разделительной КНР2);

- хромосорб 102 или Полисорб 10 или Силохром С зернением от 80 до 100 меш (наполнитель 3-й колонки насадочной сравнительной КНС3).

Концы колонок заглушают тампонами из мелкой металлической сетки из нержавеющей стали или из стекловаты.

9.2.5 Кондиционирование (продувку) колонок проводят непосредственно в термостате аналитического блока газохроматографического комплекса потоком газа-носителя путем постепенного ступенчатого повышения температуры термостата колонок от 50^0С до 200^0С в течение от 5 до 8 ч (продувку колонок при температуре 200^0С проводят в течение не менее 3 ч). При проведении первоначального кондиционирования выходы из колонок должны быть отсоединены от входов в детекторы. По окончании кондиционирования колонок, термостат охлаждают до комнатной температуры, после чего выходы из 2-й и 3-й колонок присоединяют к соответствующим входам ДТП, а выход из 1-й

колонки – к входу ПИД.

9.2.6 После выполнения операций по 9.2.5 с помощью программы «NetChrom», используя закладку «метод» запускают файл, по команде с которого выполняется продувка колонок. Эту операцию применяют каждый раз перед началом выполнения серий измерений.

9.2.7 Параметры методики кондиционирования колонок следующие:

- температура термостата насадочных колонок – 200^0С;

- температура инжектора (10-портового газового крана-переключателя КД1 с двумя дозирующими петлями) – 200^0С;

- температура термостата ДТП – 250^0С;

- температура термостата ПИД – 250 ^{0}С;

- температура 4-портового газового крана-переключателя КД2 – комнатная;

- расход газа-носителя (водорода или гелия) через колонки на выходе из ДТП – 40 $см^3$/мин, на входе в ПИД – 30 $см^3$/мин;

- время кондиционирования колонок – 3 ч;

- электропитание ДТП и ПИД, а также подача вспомогательного газа – воздуха в ПИД в режиме кондиционирования колонок отключается автоматически.

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Порядок создания алгоритма метода измерений

10.1.1 Алгоритм (параметры) метода измерений концентрации метана и диоксида углерода в пробе воздуха создается на основании хроматограмм пробы воздуха, полученных в оптимальных условиях анализа на двух независимых аналитических каналах газохроматографического комплекса, первый из которых включает насадочную разделительную колонку КНР1 с Порапаком Q или с HayeSep

Q и ПИД и предназначен для измерения концентрации метана, второй – насадочную разделительную колонку КНР2 с Порапаком R или с HayeSep R и ДТП и предназначен для измерения концентрации диоксида углерода. Насадочная сравнительная колонка КНС3 размещается во втором канале и подсоединяется к сравнительной камере ДТП. Допускается вместо колонки КНС3 использовать незаполненный сорбентом трубопровод из нержавеющей стали внутренним диаметром 1 мм и длиной, обеспечивающий поддержание стабильного потока газа-носителя с заданным расходом через сравнительную камеру ДТП.

10.1.2 Параметры хроматографического анализа проб воздуха при определении концентрации метана (CH_4) и диоксида углерода (CO_2) на газохроматографическом комплексе «Кристаллюкс 4000 М» следующие:

- колонки насадочные разделительные КНР1 и КНР2 размером 3 м х 3 мм с Порапаком Q или HayeSep Q и Порапаком R или HayeSep R соответственно. В качестве колонки КНС3 используется пустая трубка размером 1 м х 1 мм;

- температура термостата колонок – 60^0С;

- температура термостата инжектора (10-портового газового крана-переключателя КД1 с двумя дозирующими петлями) – 100^0С;

- температура ДТП – 150^0С;

- температура ПИД – 150^0С;

- температура 4-портового газового крана-переключателя КД2 – комнатная;

- расход газа-носителя (водорода или гелия) через колонку КНР2 и трубку КНС3 на выходе из рабочей и сравнительной камер ДТП – от 30 до 40 $см^3$/мин; расход газа-носителя на выходе из колонки КНР1 – от 15 до 20 $см^3$/мин (зависит от используемого газа-носителя и наполнителей колонок);

- расход газа для питания ПИД: водорода – от 15 до 20 $см^3$/мин, воздуха – от 250 до 300 $см^3$/мин;

- время автоматического переключения 4-портового газового крана-переключателя КД2 после выполнения команды «старт»: первое переключение – через 1 с, второе переключение – через 180 с;

- время автоматического переключения 10-портового газового крана-переключателя КД1 после выполнения команды «старт»: первое переключение – через 10 с, второе переключение – по окончанию цикла измерения;

- время цикла измерения – от 240 до 300 с (зависит от расхода используемого газа-носителя и наполнителей колонок).

10.1.3 10-портовый газовый кран-переключатель КД1 с двумя дозирующими петлями объемом по 2,0 $см^3$ каждая подключают в линию газа-носителя непосредственно перед каждой хроматографической насадочной колонкой. 4-портовый кран-переключатель КД2 подключают к линии подачи пробы воздуха из пробоотборного сосуда.

10.1.4 Время выхода газохроматографического комплекса на рабочий режим измерения составляет от 90 до 120 мин; отсчет времени начинают после того, как на панели прибора засветится индикаторная лампочка «готов». Контроль готовности прибора к выполнению измерений проводят по величине дрейфа нулевой линии при регистрации сигнала в каждом из двух каналов измерения. Значение дрейфа должно соответствовать требованиям, изложенным в руководстве по эксплуатации МКУБ.415338.001РЭ [5].

10.1.5 Для задания параметров анализа в соответствии с 10.1.2, требуемых для выполнения измерений концентрации метана и диоксида углерода в пробе воздуха, качественной и количественной интерпретации результатов измерений, используют закладку «метод» программного обеспечения «NetChrom». Метод расчета концентрации метана и диоксида углерода в воздухе выбирают с использованием абсолютной калибровки по образцу стандартной газовой смеси и производят в соответствии с 10.2.

10.2 Установление градуировочной характеристики газохроматографического комплекса

10.2.1 Градуировку газохроматографического комплекса проводят с использованием алгоритмов программного обеспечения «NetChrom».

10.2.2 Градуировочную характеристику получают по результатам измерений двух-трех стандартных образцов газовых смесей метана и диоксида углерода в сухом воздухе в заданном диапазоне концентраций (по 4.1) при соблюдении параметров анализа, идентичных параметрам выполнения измерений проб воздуха в соответствии 10.1.2.

10.2.3 Для этого после выхода газохроматографического комплекса на рабочий режим измерений (спустя 90-120 мин после того, как на передней панели газового хроматографа «Кристаллюкс 4000 М» засветится индикаторная лампочка «готов») к входу 4-портового газового крана-переключателя КД2 подключают трубопровод, подсоединенный через дроссель и редуктор к баллону с одной из имеющихся двух или трех образцов стандартных газовых смесей, например, с газовой смесью – вторичным эталоном сравнения, молярная доля метана в котором составляет (1,8920±0,01) млн$^{-1}$, что соответствует концентрации (1,2676±0,0067) мг/м^3, а диоксида углерода – (405,9±2,0) млн$^{-1}$, что соответствует концентрации (742,8±3,7) мг/м^3 в сухом воздухе. Кран-переключатель КД1 находится при этом в исходном положении «набор». При открытии вентиля редуктора на баллоне со стандартной газовой смесью происходит одновременное заполнение обеих дозирующих петель 10-портового газового крана-переключателя КД1 стандартной газовой смесью, выбранной для установления градуировочной характеристики.

10.2.4 Должен быть установлен такой расход стандартной газовой смеси, чтобы обеспечить не менее, чем 10-кратную продувку объемов подводящих коммуникаций и дозирующих петель. Например, если суммарный расчетный объем коммуникаций и дозирующих петель

составляет 10 $см^3$, то расход стандартной газовой смеси на продувку должен быть не менее 25 $см^3$/мин в течение 4 мин.

10.2.5 Затем, не прерывая потока стандартной газовой смеси переходят в режим измерений путем одновременного нажатия на две кнопки «старт», расположенных на крышке аналитического блока газохроматографического комплекса «Кристаллюкс 4000 М». При этом на передней панели прибора должны засветиться индикаторные лампочки «анализ 1» и «анализ 2».

10.2.6 В соответствии с заложенной в приборе программой измерений через 1 с срабатывает автоматический 4-портовый газовый кран-переключатель КД2, который переключается из положения «набор» в положение «сброс», при котором объем стандартной газовой смеси, содержащийся в системе коммуникаций, сбрасывается в дренажную магистраль. После этого в течение 10 с происходит выравнивание давления газовой смеси в дозирующих петлях до атмосферного давления в помещении лаборатории.

10.2.7 По истечению 10 с 10-портовый газовый кран-переключатель КД1 автоматически переключается из исходного положения «продувка» в положение «измерение» и в таком положении он остается до истечении заданного времени цикла измерения (4 мин), после чего автоматически возвращается в исходное положение.

10.2.8 Таким образом, за 4 мин регистрируются хроматограммы стандартной газовой смеси в двух измерительных каналах газохроматографического комплекса (время выхода пика метана в канале с ПИД составляет от 83 до 85 с, время выхода пика диоксида углерода в канале с ДТП – от 140 до 145 с).

10.2.9 Автоматическое переключение 4-портового крана-переключателя КД2 в исходное положение «набор» происходит по заданной программе после завершении времени выхода пиков метана и диоксида углерода из колонок, например, через 180 с после запуска

программы измерений.

10.2.10 По окончанию выполнения цикла измерений автоматически осуществляется перевод результатов измерений сигналов детекторов (например, в милливольтах) в концентрации метана и диоксида углерода в сухом воздухе с учетом амплитуды сигналов детекторов по стандартной газовой смеси. Затем составляется протокол (отчет) выполненных измерений по форме программного обеспечения «NetChrom».

10.2.11 Ввод стандартной газовой смеси в газохроматографический комплекс повторяют не менее пяти раз с интервалом между измерениями около 10 мин.

10.2.12 Статистическая обработка результатов измерений производится отдельно с соответствии с руководством по эксплуатации программного обеспечения «NetChrom» МКУБ.415338.001 РЭ1 [7].

10.2.13 Градуировка газохроматографического комплекса осуществляется автоматически или вручную и заключается в создании файла «градуировка» (шаблона), по которому будет в дальнейшем проводится автоматический расчет результатов измерений концентрации метана и диоксида углерода в воздухе. Для каждого определяемого компонента устанавливается своя градуировочная характеристика в виде графика при последующих вводах стандартной газовой смеси, отличной от вышеуказанной, но находящейся в заданных диапазонах концентраций метана и диоксида углерода. Для получения градуировочного графика необходимо иметь несколько стандартных газовых смесей, но не менее двух, для случая линейности шкалы соответствующего детектора. Последовательность операций при градуировке должна выполняться в соответствии с руководством по эксплуатации программного обеспечения «NetChrom» [7].

10.2.14 Поверку стабильности градуировочной характеристики для каждого из определяемых компонентов проводят каждый раз перед выполнением серии измерений проб воздуха. Для этой цели используется

так называемая «рабочая поверочная газовая смесь – РПГС». В качестве РПГС может быть использована либо стандартная газовая смесь с концентрацией метана и диоксида углерода в рекомендуемом диапазоне значений концентраций, либо отградуированная по образцу стандартной газовой смеси РПГС с приписанными значениями концентраций метана и диоксида углерода в воздухе. Однако, приписанная концентрация определяемого компонента в РПГС в отличие от стандартной газовой смеси, погрешность которой около 0,5%, будет иметь погрешность не более 1,0% согласно А.10.

Методика аттестации РПГС по соответствующему образцу стандартной газовой смеси представлена в приложении Б.

10.2.15 Градуировочная характеристика газохроматографического комплекса считается стабильной в лаборатории, если выполняется условие

$$100\ \frac{|X - Cг|}{Cг} \le \delta_л\ , \qquad (1)$$

где X – результат контрольного измерения концентрации метана и диоксида углерода в стандартной газовой смеси или в РПГС, мг/м^3;

Сг – стандартное или приписанное значение концентрации метана и диоксида углерода в стандартной газовой смеси или РПГС, мг/м^3;

$\delta_л$ – показатель точности, полученный в лабораторных условиях выполнения измерений; $\delta_л$=0,84 δ, где δ – показатель точности (приписанное значение характеристики погрешности по таблице 1), %.

10.2.16 Результаты контроля стабильности градуировки прикладываются к результатам измерений каждой серии измерений проб воздуха, как основной документ контроля качества измерений (сохранятся в том же файле, где хранятся результаты измерений и/или протоколы измерений).

10.3 Порядок выполнения измерений концентрации метана и диоксида углерода в пробах воздуха

10.3.1 Перед началом измерений серии проб воздуха в режиме условий (параметров) измерений, указанных в настоящем подразделе, проводят проверку стабильности ранее полученной градуировочной характеристики (таблиц и графиков шаблона градуировки). Для этого необходимо не менее трех раз проанализировать как минимум две из стандартных газовых смесей или РПГС метана и диоксида углерода, концентрации которых должны находиться в диапазонах рекомендованных значений. Если результаты измерений указанных газовых смесей не выходят за рамки установленной погрешности, т.е. выполняется условие (1), можно приступить к измерениям серии проб воздуха. В противном случае следует провести новую реградуировку по 10.2. Необходимо иметь в виду, что нарушение градуировочной характеристики (как минимум двух концентраций каждого из газов в рекомендуемом диапазоне их концентраций в атмосферном воздухе) при отсутствии видимых причин является свидетельством нарушения технического состояния газохроматографического комплекса.

10.3.2 Линейность показаний должна сохраняться в установленных в 1.1 (таблица 1) диапазонах измерений концентрации метана и диоксида углерода.

10.3.3 Измерения концентрации метана и диоксида углерода в пробах воздуха проводят при соблюдении параметров измерений, установленных в 10.1.2 и идентичных параметров выполнения градуировки по 10.2. Измерения каждой пробы воздуха повторяют не менее трех раз.

10.3.4 Расчет концентрации метана и диоксида углерода в пробах воздуха производится автоматически с использованием полученных в соответствии с 10.2.2 и 10.2.13 градуировочных характеристик.

11 Обработка результатов измерений

11.1 Необходимое требование к обработке результатов измерений – использование единых параметров при разметке хроматограмм, как для измеряемых проб воздуха, так и для проб стандартных газовых смесей и РПГС. Соблюдение требования необходимо для обеспечения установленной точности измерений концентраций метана и диоксида углерода.

11.2 Расчет концентрации метана и диоксида углерода в пробе воздуха производится предпочтительно по высоте аналитического сигнала (пика компонента на хроматограмме) при измерениях метана и по площади при измерениях диоксида углерода с использованием градуировочных коэффициентов для каждого из определяемых компонентов. Расчет выполняется автоматически программой сбора и обработки хроматографических данных «NetChrom».

11.3 За результат измерений $X_{ср}$, мг/м^3, каждого определяемого компонента принимают среднее арифметическое значение результатов трех параллельных определений X_i по формуле

$$X_{ср} = \frac{\sum_{i=1}^{3} X_i}{3}, \qquad (2)$$

и если выполняется условие приемлемости результатов измерений при соблюдении установленной характеристики повторяемости

$$3 \times \frac{X_{макс} - X_{мин}}{(X_1 + X_2 + X_3)} \times 100 \le r, \qquad (3)$$

где X_1, X_2 и X_3 – результаты трех параллельных измерений одной пробы, мг/м^3;

r – значения пределов повторяемости, указанных в таблице 2, %.

11.4 Если условие повторяемости измерений не выполняется, выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и повторяют измерения в соответствии с требованиями настоящей методики

измерений.

12 Оформление результатов измерения

12.1 Конечный результат измерения концентрации метана и диоксида углерода С, мг/м^3, оформляется в виде отчета-протокола по форме программного обеспечения «NetChrom». Результаты анализа, полученных при лабораторных условиях выполнения измерений, в документах, предусматривающих их использование, представляют в соответствии с МИ 1317, ПМГ 96 в виде

$$C = X_{ср} \pm \delta \text{ при } P = 0,95, \quad (4)$$

где $X_{ср}$ – результат измерений определяемого компонента в пробе воздуха, рассчитанный по формуле (2), мг/м^3;

$\pm \delta$ - границы характеристики погрешности результата измерений, полученных по методике измерений, %. Значения характеристик погрешности измерений определяемых компонентов (показатель точности), выраженные в процентах, приведены в таблице 1.

12.2 Числовое значения результата измерений должно оканчиваться цифрой того же порядка, что и значение характеристики погрешности измерений.

12.3 Результаты измерений оформляют записью в рабочем журнале по установленной в лаборатории форме.

12.4 Результаты измерений концентраций С, мг/м^3, при необходимости могут быть переведены и представлены в единицах молярных долей, С, млн$^{-1}$, используя соотношение

$$C, \text{ млн}^{-1} \sim K_п \, C, \text{ мг/м}^3, \quad (5)$$

где $K_п$ - переводной коэффициент, рассчитываемый по формуле

$$K_п = M / V, \quad (6)$$

где М - масса грамм-молекулы определяемого компонента, г;

V - объем грамм-молекулы определяемого компонента, дм^3

(при температуре атмосферного воздуха 0^0С и атмосферном давлении 760 мм рт.ст. V=22,4 дм^3; при температуре 20^0С и атмосферном давлении 760 мм рт.ст. V≈24,0 дм^3. Таким образом, для перевода значения концентрации С, мг/м^3, измеренной при температуре 20^0С и атмосферном давлении 760 мм рт.ст. в концентрацию С, млн$^{-1}$, используют $К_п$=1,49 для метана и $К_п$=0,55 для диоксида углерода. Для перевода значения концентрации С, млн$^{-1}$, измеренной при температуре 20^0С и атмосферном давлении 760 мм рт.ст. в концентрацию С, мг/м^3, используют $К_п$=0,67 для метана и $К_п$=1,83 для диоксида углерода.

13 Контроль качества результатов измерений

13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль характеристик погрешности измерения концентрации метана и диоксида углерода в пробах воздуха проводят в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1, ГОСТ Р ИСО 5725-6, МИ 2881, РМГ 61, РМГ 76, ПМГ 96.

13.1.2 Контроль характеристик погрешности при реализации методики измерений в лаборатории включает оперативный (внутренний) контроль показателей повторяемости в условиях приемлемости результатов измерений, воспроизводимости (прецизионности) и точности измерений.

13.2 Алгоритм оперативного контроля показателя повторяемости измерений

13.2.1 Оперативный контроль показателя повторяемости результатов проводят постоянно в ходе выполнения измерений концентрации метана и диоксида углерода в отдельно взятых пробах воздуха.

13.2.2 Повторяемость результатов измерений считается

удовлетворительной, если выполняется условие (3).

13.2.3 Если условие (3) не соблюдается, то проводят дополнительные параллельные определения и вновь проверяется выполнение условия (3), при этом берется разность максимального и минимального из четырех или более измеренных значений. В общем случае должно соблюдаться условие

$$r_к = n \times \frac{X_{макс} - X_{мин}}{\sum_{i=1}^{n} X_i} \times 100 \le r_n, \quad (7)$$

$$r_n = Q(P,n)\,\sigma_r, \quad (8)$$

где $X_{макс}$, $X_{мин}$ - максимальное и минимальное значение из полученных n результатов параллельных определений, мг/м^3;

Q(P,n) - критический коэффициент, зависящий от числа параллельных измерений n и доверительной вероятности P при n = 3,
P = 0,95, Q(P,n) = 3,31; при n = 4, P = 0,95, Q(P,n) = 3,63; при n = 5,
P = 0,95, Q(P,n) = 3,86; при n = 6, P = 0,95, Q(P,n) = 4,03);

$r_к$ – результат контрольной процедуры измерения, %;

r_n – значения пределов повторяемости, %;

σ_r, – значения среднего квадратического отклонения результатов единичного определения, полученных по методике измерений в условиях повторяемости, указанных в таблице 1, %.

13.2.4 Если условия по пределу многократной повторяемости результатов измерений не выполняются, то необходимо проверить стабильность градуировочной характеристики методики в соответствии с 10.2.

13.3 Алгоритм оперативного контроля показателя воспроизводимости измерений

13.3.1 Оперативный контроль показателя воспроизводимости

измерений, полученных в одной лаборатории, состоит в определении концентрации метана и диоксида углерода в одной и той же пробе воздуха (например, в пробе образца стандартной газовой смеси или в пробе образца РПГС) по трем результатам измерений с интервалом времени от 2 до 3 дней (при отличающихся условиях измерений) посредством оценки показателя предела воспроизводимости $R_к$ и проверки условия прецизионности

$$R_к = 3 \times \frac{|X\max - X\min|}{(X_1 + X_2 + X_3)} \times 100 \leq R_n, \quad (9)$$

$$R_n = Q(P, n) \cdot \sigma_R, \quad (10)$$

где X_1 , X_2 и X_3 – средние значения концентрации метана и диоксида углерода в исследуемой пробе воздуха, измеренные в различное время (соответственно в первый день, спустя 2 или 3 дня и вновь спустя 2 или 3 дня), их среднее арифметическое значение, мг/м^3;

$R_к$ – результат контрольной процедуры измерения, %;

R_n – значения пределов воспроизводимости (при n = 3, P = 0,95, Q(P,n) = 3,31), указанных в таблице 2, %;

σ_R – значения среднего квадратического отклонения результатов измерений, полученных по методике измерений в условиях воспроизводимости, указанных в таблице 1, %.

13.3.2 При невыполнении условия (9) выясняют источники погрешности и проводят повторную проверку показателя воспроизводимости. Численные оценки проводят аналогично 13.3.1 и 13.3.2. При повторном невыполнении условия (9) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

13.4 Алгоритм оперативного контроля показателя точности измерений

13.4.1 Оперативный контроль точности измерений в условиях

стабильности градуировочной характеристики методики измерений проводят с использованием образцов стандартных газовых смесей или РПГС с концентрациями метана и диоксида углерода в диапазонах измеряемых значений, указанных в таблице 1.

13.4.2 Процедура контроля точности измерения $К_к$, мг/м^3, состоит в сравнении результатов определения концентрации метана и диоксида углерода в стандартной газовой смеси или в РПГС с нормативом контроля $К_m$.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывается по формуле

$$К_к = Х_m - С_m, \quad (11)$$

где $Х_m$ – результат контрольного измерения концентрации компонента в стандартной газовой смеси или РПГС для контроля норматива $К_m$, мг/м^3;

$С_m$ – паспортное значение концентрации компонента в стандартной газовой смеси или РПГС, мг/м^3.

13.4.3 Норматив контроля $К_m$ рассчитывается по формуле

$$К_m = \Delta_m, \quad (12)$$

где Δ_m – характеристика погрешности результата измерений концентрации компонента в стандартной газовой смеси или РПГС, определяемая суммой погрешности паспортного значения концентрации компонента в стандартной газовой смеси или РПГС и погрешности методики измерений, мг/м^3.

13.4.4 Результаты контроля точности измерений считаются удовлетворительными, если обеспечивается условие

$$|К_к| \le К_m \quad (13)$$

13.4.5 Результаты контроля точности измерений $К_к$ и $К_m$ могут быть представлены в процентах путем соответствующего полного пересчета исходных значений концентрации и точности измерений, выраженных в мг/м^3.

13.4.6 При невыполнении условия (13) контрольную процедуру

повторяют. При повторном невыполнении условия (13) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

14 Нормы затрат рабочего времени на выполнение измерений

14.1 Каждая проба воздуха для повышения достоверности определения концентрации компонентов измеряется на газохроматографическом комплексе не менее трех раз. При расчете учтено время на проведение измерений и время, необходимое на смену сосуда с пробой воздуха, контроля качества и обработки результатов.

14.2 Расчет затрат проведен без учета времени на установку и проверку технических параметров газохроматографического комплекса, приготовления и первичного кондиционирования колонок, необходимого регулярного и периодического технического обслуживание комплекса. При правильной эксплуатации комплекса эти операции проводятся не чаще, чем 1 раз в течение от 0,5 до 1 года или после выполнения более 1000 циклов измерений проб воздуха. Суммарное время на проведение указанных процедур составляет приблизительно 80 ч.

14.3 Расчетное среднее время выполнения измерений одной пробы воздуха без учета времени выхода прибора на рабочий режим и времени кондиционирования колонок представлено в таблице 3.

Т а б л и ц а 3 – Расчет затрат времени на анализ одной пробы воздуха

Наименование операции	Средняя норма затраты времени, мин
Подготовка средств измерения, вспомогательного оборудования материалов и реактивов	9
Поверка градуировочной характеристики	15
Подготовка к выполнению измерений	5
Хроматографический цикл измерения в трех повторностях	15
Вычисление результатов	1
Контроль качества данных	5
Всего	50

Приложение А
(обязательное)

Пример заполнения формы сопроводительной ведомости (талона) отбора проб приземного слоя атмосферного воздуха на станциях комплексного фонового мониторинга государственной наблюдательной сети Росгидромета для измерения массовой концентрации метана и диоксида углерода методом газовой хроматографии

СОПРОВОДИТЕЛЬНАЯ ВЕДОМОСТЬ (ТАЛОН)

Росгидромет, ФГБУ «Центральное УГМС», ФГБУ «Московский ЦГМС-Р», станция комплексного фонового мониторинга (станция КФМ) в Приокско-Террасном биосферном заповеднике

Номер баллона (маркировка)	Дата отбора пробы воздуха (число, месяц, год)	Время (моск.), длительность отбора, ч, мин	Избыточное давление пробы воздуха, Мпа	Температура воздуха, °С	Отн. влажность воздуха, %	Атмосферное давление воздуха, мм рт.ст.	Ветер		Облачность		Атмосферные явления
							Направление	Скорость, м/с	Количество	Вид	
10	05.01.14	12^{30} – 12^{50}	0,2	Минус 3,5	75,0	748,3	ЮЗ	1,0	3/2	Ac, Си	Слабый снег

Приложение Б
(обязательное)

Процедура градуировки рабочих поверочных газовых смесей, применяемых для определения массовой концентрации метана и диоксида углерода в пробах приземного слоя атмосферного воздуха методом газовой хроматографии

А.1 В соответствии с требованиями РМГ 60–2003 процедура градуировки (приписывания) к РПГС значения концентрации компонента в сухом воздухе сводится к установлению по образцам стандартных газовых смесей уточненных значений концентрации метана и диоксида углерода в РПГС с приписанной концентрацией метана в диапазоне от 1 до 3 мг/м^3 и диоксида углерода в диапазоне от 500 до 1500 мг/м^3.

В качестве РПГС могут быть использованы соответствующие указанному диапазону технические газовые смеси, например, выпускаемые по ТУ 2114–002–00153318–02, изготовитель ОАО «Московский газоперерабатывающий завод» или аналогичные поверочные рабочие газовые смеси ПГС–ГСО 3896-87, выпускаемые по ТУ 6–18–2956–92, изготовитель ОАО «Балашихинский кислородный завод».

А.2 Установление приписанного значения концентрации метана и диоксида углерода в РПГС проводят путем компарирования с образцом стандартной газовой смеси – например, со стандартной газовой смесью ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» согласно 4.1. При этом проводится не менее пяти серий измерений каждой газовой смеси в течение не менее одного месяца для достижения стабильного результата.

А.3 При проведении каждой серии измерений в газохроматографический комплекс в соответствии с руководством по эксплуатации МКУБ.415338.001РЭ и разделом 10 вводят последовательно стандартную газовую смесь и РПГС. Процедуру повторяют не менее пяти

раз, заканчивая ее выполнением измерений образца стандартной газовой смеси.

А.4 Регистрация хроматограмм и определение значений амплитуд соответствующих пиков на хроматограммах осуществляется с помощью программно-вычислительного обеспечения «NetChrom» в соответствии с МКУБ.415338.001РЭ1 [7] при установке указанных в разделе 10 параметров хроматографического измерения, обработки с автоматической записью в файл отчета времени начала регистрации, времени выхода, высоты, ширины и площади пика метана и диоксида углерода, а также значений измеренных концентраций метана и диоксида углерода в соответствии с заданными градуировочными характеристиками (графиками) методики измерений.

А.5 В том случае, если при обработке не менее трех хроматограмм проб стандартной газовой смеси измеренные средние значения концентраций метана и диоксида углерода отличаются от паспортных значений не более, чем на 1,0%, выполняется условие приемлемости результатов измерений при соблюдении установленной характеристики повторяемости согласно 11.3, формула (3), тогда значения измеренных концентраций метана и диоксида углерода в пробах РПГС, рассчитанные по заданным градуировочным характеристикам методики измерений при соблюдении той же установленной характеристики повторяемости, могут быть приписаны к РПГС.

А.6 В том случае, если при хроматографировании проб стандартной газовой смеси измеренные значения концентрации метана и диоксида углерода отличаются более, чем на 1,0% от паспортных значений, тогда осуществляется корректировка градуировочных характеристик (графических зависимостей), запоминание файла новой градуировки, после чего проводят повторную градуировку (паспортизацию) РПГС в соответствии с рекомендациями А.3, А.4 и А.5.

А.7 Рассчитывают среднее значение результатов параллельных определений концентрации в i-ой серии и относительное среднее квадратичное отклонение (СКО). За результат измерений концентрации метана и диоксида углерода в РПГС в i-ой серии проб принимают среднее значение концентрации при условии, что относительное СКО показателя повторяемости измерений не превышает 0,4%.

А.8 Результаты измерений концентрации метана и диоксида углерода в i-ой серии проб фиксируют в рабочем журнале.

А.9 Значения концентраций метана и диоксида углерода в РПГС, рассчитанные как средние результатов пяти серий измерений, выполненных в течение не менее одного месяца при условии, что относительное СКО воспроизводимости измерений не превышает 0,5% принимают за отградуированное (приписанное) паспортное значение.

А.10 При соблюдении условий, приведенных в А.6 и А.9, погрешность градуировочных (приписанных) значений концентраций метана и диоксида углерода в РПГС принимается такой же, что и погрешность методики измерений проб воздуха, полученную на основе градуировки с использованием образца стандартной газовой смеси, т.е. равной не более 1,0%.

А.11 После градуировки РПГС оформляется паспортная этикетка для баллона с РПГС, где указаны значения приписанных концентраций метана и диоксида углерода в сухом воздухе, погрешность градуировки РПГС, давление газовой смеси в баллоне, минимальное допустимое для использования остаточное давление, дата градуировки РПГС и срок хранения.

А.12 РПГС с градуировочными (приписанными) значениями концентраций метана и диоксида углерода в сухом воздухе в дальнейшем используются для оперативного контроля качества результатов измерений при проведении регулярных анализов проб воздуха.

Библиография

[1] ВМО, 2011. 15th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases and Related Tracers Measurement Techniques (Jena, Germany, 7-10 September 2009). Ed. by W.A. Brand. WMO GAW Report 194, WMO/TD-1553, 267 p. (see page 2).

[2] ВМО, 2012a. Part 3. Carbon Dioxide (CO2). In: WMO WDCGG Data MO, p. 7-13. Summary. WDCGG No 36. GAW Data, Volume IV - Greenhouse Gases and Other Atmospheric Gases. GAW Data, Volume IV - Greenhouse Gases and Other Atmospheric Gases, Japan Meteorological Agency in co-operation with W

[3] ВМО, 2012b. 4. Methane (CH4). In: WMO WDCGG Data Summary. WDCGG No 36. GAW Data, Volume IV - Greenhouse Gases and Other Atmospheric Gases. GAW Data, Volume IV - Greenhouse Gases and Other Atmospheric Gases, Japan Meteorological Agency in co-operation with WMO, p.15-20.

[4] ВМО, 2011. WMO Greenhouse Gas Bulletin. WMO-GAW, November 2011, 4 p.

[5] Газовый хроматограф «Кристаллюкс 4000 М». Руководство по эксплуатации, часть 1, МКУБ. 415338.001РЭ, методика поверки МКУБ.415338.001МП

[6] Газовый хроматограф «Кристаллюкс 4000 М». Руководство по эксплуатации, часть 2, программа «NetChrom», МКУБ.415338.001РЭ1

[7] Газовый хроматограф «Кристаллюкс 4000 М». Руководство по эксплуатации, часть 6, модуль ПИД/ДТП, МКУБ.415338.001РЭ5

[8] Правила по технике безопасности при производстве наблюдений работ на сети Госкомгидромета – Л.: Гидрометеоиздат, 1983 (с изменениями, утвержденными приказом Росгидромета от 30.12.2003 № 275)

[9] Правила и устройства безотказной эксплуатации сосудов, работающих под давлением ПБ 10-115-96 (утверждено постановлением Гостехнадзором России от 18.04.95 № 20)

Ключевые слова: особо охраняемая природная территория, фоновый район, приземный слой атмосферного воздуха, приоритетные парниковые газы, метан, диоксид углерода, массовая концентрация, проба воздуха, методика измерений, метод газовой хроматографии, газохроматографический комплекс, система сбора и обработки хроматографических данных, программное обеспечение, образец стандартной газовой смеси, рабочие поверочные газовые смеси, градуировочная характеристика газохроматографического комплекса, характеристики погрешности измерений, контроль качества результатов измерений

Лист регистрации изменений

Номер изменения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	Подпись	Дата	
	измененной	замененной	новой	аннулированной			Внесения изменения	Введения изменения

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научно-производственное объединение «ТАЙФУН»
(ФГБУ «НПО «Тайфун»)
Россия, 249038, г. Обнинск Калужской обл., ул. Победы, 4
телефон.: (48439)71540, факс: (48439)40910, e-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№18.03.816/01.00305–2011/2014

Массовая концентрация метана и диоксида углерода в приземном слое атмосферного воздуха. Методика измерений методом газовой хроматографии,

разработанная

Федеральным государственным бюджетным учреждением «Институт глобального климата и экологии Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды и Российской академии наук (ФГБУ «ИГКЭ Росгидромета и РАН»), Глебовская ул., д. 20 Б, г. Москва, 107258,

предназначенная для целей мониторинга загрязнения окружающей среды и регламентированная в

РД 52.44.816–2014 «Массовая концентрация метана и диоксида углерода в приземном слое атмосферного воздуха. Методика измерений методом газовой хроматографии»,

Аттестация осуществлена:

– по результатам метрологической экспертизы материалов исследований методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Дата выдачи: 27.10.2014

Генеральный директор МП **В.М. Шершаков**

Приложение
к свидетельству об аттестации
методики (метода) измерений
№ 18.03.816/01.00305—2011/2014

Метрологические характеристики

Результаты аттестации РД 52.44.816–2014 «Массовая концентрация метана и диоксида углерода в приземном слое атмосферного воздуха. Методика измерений методом газовой хроматографии»,
соответствующие предъявляемым метрологическим требованиям, приведены в таблицах 1 и 2 (при принятой вероятности P= 0,95).

Таблица 1– Диапазон измерений, значения показателей качества (количественная оценка) методики измерений – повторяемости, воспроизводимости, точности

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений, мг/м³	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости* (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность результатов измерений, полученных по методике) ±δ, %
Метан	От 1,0 до 3,0 включ.	0,4	0,5	1,0
Диоксид углерода	От 500 до 1500 включ.	0,4	0,5	1,0

Таблица 2 –Диапазон измерений, значения показателей качества (количественная оценка) методики измерений – пределов повторяемости, воспроизводимости

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений, мг/м³	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r, %	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений R, %
Метан	От 1,0 до 3,0 включ.	1,3	1,7
Диоксид углерода	От 500 до 1500 включ.	1,3	1,7

При реализации методики измерений в лаборатории обеспечивают:
– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).
Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику измерений РД 52.44.816–2014.
Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Начальник ЦМТР **А.Ф. Ковалев**

МП

gost.e-ecolog.ru