ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
А.А.Соловьянов
«17» марта 1999 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ $C_1 - C_5$, C_6 И ВЫШЕ (СУММАРНО) В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

ПНД Ф 13.1:2.26-99

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

Москва 1999 г.
(издание 2005 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит ФГУ «ФЦАО»

Методика рассмотрена и одобрена научно-техническим советом ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия на окружающую среду» (ФГУ «ФЦАО»)

Протокол № 2 заседания НТС ФГУ «ФЦАО» от 4 мая 2005 г.

Директор Г.М. Цветков

ФГУ «ФЦАО»
Адрес: 125080, г. Москва, п/о № 80, а/я 86
Телефон/факс: (495) 229-50-38;
E-mail: gost.e-ecolog.ru

Разработчики:
Казанское ПНУ «Оргнефтехимзаводы»
Адрес: 420039, г. Казань, ул. Коломенская, д. 12
Телефон: (843 2) 42 10 60
Факс: (843 2) 42 10 80

ЗАО «ЛЮБЭКОЛ»
Адрес: 109429, г. Москва, Капотня, 2-квартал
Телефон: (095) 355 03 11
Факс: (095) 355 61 11

МП «БЕЛИНЭКОМП»
Адрес: 211440, г. Новополоцк, ул. Я.Колоса, 66 А

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР		«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY» - STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE	
620219, Екатеринбург, ГСП 824, ул. Красноармейская, 4, каб. 224	Факс: (343)3502-117 Телефон: (343) 3502-295 E-mail: metod224@uniim.ru	Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia	Fax: (343) 3502-117 Phone: (343) 3502-295 E-mail: metod224@uniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.02.11.047 / 2005
CERTIFICATE
об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовых концентраций предельных углеводородов $C_1 - C_5$, C_6 и выше (суммарно) в воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах методом газовой хроматографии,*

разработанная *Казанским ПНУ «Оргнефтехимзаводы» (г. Казань), ЗАО «ЛЮБЭКОП» (г. Москва), МП«БЕЛИНЭКОМП» (г. Новополоцк),*

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.*

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1.

1. Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta$, %
От 1 до 1500 вкл.	4	10.5	9	23

2 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

3. Дата выдачи свидетельства 12.04 2005 г.

Зам. директора по научной работе С.В. Медведевских

В соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725–1-2002 ÷ ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и на основании свидетельства о метрологической аттестации № 224.02.11.047/2005 в МВИ внесены изменения (*Протокол № 2 заседания НТС ФГУ «ФЦАО» от 04.05.2005*).

Настоящая методика предназначена для измерения массовой концентрации предельных углеводородов C_1-C_5, а также C_6 и выше (суммарно) в воздухе рабочей зоны и в источниках промышленных выбросов.

Диапазон измеряемых концентраций от 1 до 1500 мг/м^3.

Определению не мешают непредельные и ароматические углеводороды.

1 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Таблица 1 - Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
От 1 до 1500 вкл.	4	10,5	9	23

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

2 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором (предел детектирования по пропану $2,5 \times 10^{-11}$ г/с).

Хроматографическая колонка из нержавеющей стали длиной 3 метра и внутренним диаметром 3 мм.

Комплект поверочных газовых смесей метан/воздух, ТУ 6-16-2356-92 - для градуировки хроматографа (табл.2):

Таблица 2

№ смеси п/п	Номер по реестру ГСО	Номинальное значение и допускаемые отклонения объемной доли масс. концентрации метана, млн$^{-1}$(%)	мг/м^3	Пределы допускаемой абсолютной погрешности, ±Δ
1	3896-87	7,5 ± 1,0 млн$^{-1}$	5,0 ± 0,7	0,5 0,4
2	3901-87	36,0 ± 4,0 млн$^{-1}$	24,0 ± 3,0	1,5 1,0
3	3903-87	120 ± 10 млн$^{-1}$	80 ± 7	6 4
4	4445-88	(0,08 ± 0,01)%	530 ± 70	0,002 13
5	4446-88	(0,20 ± 0,02)%	1330 ± 140	0,004 30

Примечания.

1. Допускается применение поверочных газовых смесей с другими значениями объемной доли (массовой концентрации) метана, установленными с относительной погрешностью не более ±8 %.

2. Значения объемной доли метана, выраженные в млн$^{-1}$, пересчитаны в значения массовой концентрации метана в мг/м^3 (при 20°С и 101,3 кПа) путем умножения на 0,667.

Эталоны сравнения ВНИИМ ЭС 23 пропан/азот (воздух) или ЭС 29 гексан/азот (воздух) с молярной долей определяемого компонента от 25 до 45 млн$^{-1}$, относительная погрешность не более ±3 %.

Система обработки данных. (При отсутствии - допускается применять линейку измерительную, металлическую с ценой деления 1 мм, ГОСТ 427-75; лупу измерительную, ГОСТ 25706-83).

Микрокалькулятор.

Секундомер, кл-3, цена деления 0,2 сек.

Весы лабораторные типа ВЛР- 200, ГОСТ 24104-2001.

Аспиратор для отбора проб воздуха, модель 822, ТУ 64-1-862-77.

Пипетки газовые, вместимостью 250-500 $см^3$.

Шприцы цельностеклянные, вместимостью 50-100 $см^3$, ТУ 64-1-1279-75.

Колба круглодонная типа КГП-3, вместимостью 250 $см^3$, ГОСТ 25336-82.

Печь муфельная, обеспечивающая нагрев до 1000 °С.

Термопара хромель-алюмель с милливольтметром, ГОСТ 9736-91 с пределом измерений до 1000 °С.

Шкаф сушильный, ТУ 61-1-909-80.

Печь обогрева реактора от газоанализатора ГХЛ-1.

Автотрансформатор лабораторный регулировочного типа ЛАТР-1М, ТУ 16-671.025-84.

Реактор из нержавеющей стали, объемом 70 $см^3$ (Приложение Б, рис.1).

Фильтрующий патрон для улавливания непредельных и ароматических углеводородов (Приложение В, рис.2).

Набор сит "Физприбор" или сита аналогичного типа.

Баня водяная, ТУ-64-1-2850-76.

Стекловолокно, ГОСТ 10727-74.

Вата гигроскопическая, ГОСТ 5556-81.

Эксикатор, ГОСТ 25336-82.

Посуда лабораторная фарфоровая, ГОСТ 9147-80.

Цветохром 3К, фр. 0,14-0,25 мм и 0,315-0,46 мм, ТУ 6-09-26-219-75.

Дибутилфталат для хроматографии.

Соляная кислота, х.ч., ГОСТ 3118-77.

Серная кислота, ГОСТ 4204-77.

Азотнокислый никель 6-водный, ГОСТ 4055-78.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

Шамот, фр. 0,86-1,6 мм, ТУ 390-83.

Сульфат закиси ртути.

Нитрат серебра, ГОСТ 1277-75.

Ацетон для хроматографии, ТУ 6-09-1707-77.

Гексан для хроматографии, ТУ 6-09-3375-78.

Натрий хлористый, ГОСТ 6709-72.

Этанол для хроматографии, ТУ 6-09-1710-77.

Водород технический. ГОСТ 3022-80, сортность Б.

Воздух, ГОСТ 17433-80.

Примечание. Допускается использование иных средств измерений, вспомогательного оборудования и реактивов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже, чем у приведенных выше.

3 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Измерение концентрации предельных углеводородов C_1 - C_5, а также C_6 и выше в газовой пробе основано на газохроматографическом разделении компонентов на насадочной колонке, заполненной 10 % дибутилфталата на цветохроме 3К, с последующей их регистрацией пламенно-ионизационным детектором.

4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

4.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.4.007-76.

4.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

4.3 Организация обучения работников безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

4.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке результатов допускают лиц, имеющих опыт работы на газовом хроматографе и в химической лаборатории, прошедших инструктаж по технике безопасности, освоивших метод в процессе тренировки и уложившихся в нормативы оперативного контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

6 УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	20 ± 5°С;
атмосферное давление	84,0-106,7 кПа (630-800 мм рт.ст.);
влажность воздуха	не более 80% при температуре 25°С;
напряжение в сети	220 ±22 В;
частота переменного тока	50 ± 1 Гц.

При выполнении измерений должны соблюдаться следующие условия хроматографического анализа:

Колонка заполнена сорбентом -10% дибутилфталата на цветохроме 3К, фр. 0.14-0,16 мм

Наполнитель фильтрующего патрона для улавливания непредельных и ароматических углеводородов	Шамот, обработанный раствором сернокислой закиси ртути; шамот, обработанный раствором $AgNO_3$ в серной кислоте
Катализатор для очистки газа-носителя	12,5% окиси никеля на цветохроме 3К, фр. 0.315-0.46 мм
Температура термостата колонок, °С	комнатная
Температура детектора, °С	100
Температура реактора, °С	600
Газ-носитель	каталитически очищенный воздух
Расход газа-носителя, $см^3$/мин	30

Расход водорода, $см^3$ /мин	40
Расход воздуха, $см^3$/мин	300
Объем вводимой пробы, $см^3$	2
Скорость движения ленты потенциометра, мм/ч	600
Отношение выходного сигнала хроматографа к шуму	не менее 10:1 (При отсутствии системы обработки данных минимальная высота пика - 10 % от шкалы показывающего прибора) при минимальном рабочем значении масштаба ослабления выходного сигнала
Время хроматографического анализа, мин	25
Относительные времена удерживания определяемых веществ (ориентировочные)	приведены в табл.3.

Таблица 3 - Ориентировочные относительные времена удерживания углеводородов

Углеводороды	Относительные времена удерживания
Метан	0,37 ± 0,02
Этан	0,42 ± 0,02
Пропан	0,55 ± 0,05
Изобутан	0,78 ± 0,07
Бутан	1,00 ±0,08
2,2- Диметилпропан	1,81 ±0,10
2-Метилбутан	3,16 ±0,3
н-Пентан	3,32 ± 0,3
2,2-Диметилбутан	4,47 ± 0,5
2,3-Диметилбутан	5,9 ±0,6
н-Гексан	6,12 ±0,8

Типовая хроматограмма разделения углеводородов $C_1 - C_5$, а также C_6 и выше приведена на рис.3 (Приложение Г).

Эффективность разделительной колонки признаётся удовлетворительной, если степень разрешения (R_s) для метана и этана не менее 1,5. Степень разрешения вычисляют по формуле:

$$R_s = \frac{t_2 - t_1}{\mu_1 + \mu_2} \qquad (1)$$

где t_1 и t_2 - времена удерживания метана и этана, с;

μ_1 и μ_2 - - ширина пиков метана и этана на половине их высоты, с.

При наличии системы обработки данных μ_1 и μ_2 можно рассчитать по формулам:

$$\mu_1 = \frac{S_1}{h_1} \qquad (2)$$

$$\mu_2 = \frac{S_2}{h_2} \qquad (3)$$

где h_1 , h_2, и S_1, S_2 - высоты и площади пиков метана и этана, соответственно.

При нарушении указанного условия необходимо провести регенерацию хроматографической колонки согласно п.7.5.

Примечание. Наполнитель фильтрующего патрона для улавливания непредельных и ароматических углеводородов меняют через каждые 10 анализов.

7 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1 Приготовление катализатора для очистки газа-носителя от органических веществ

Взвешивают с точностью до первого десятичного знака 70,0 $см^3$ цветохрома ЗК фракции 0,315-0,46 мм, помещают в фарфоровую чашку и заливают 75,0-80,0 $см^3$ водного раствора азотнокислого никеля из расчета 12,5 % оксида никеля к весу носителя.

Содержимое чашки выпаривают досуха на электрической плитке при постоянном перемешивании. Высушенный катализатор помещают в муфельную печь, установленную в вытяжном шкафу. В течение 2-х часов постепенно поднимают температуру до 600°С и выдерживают при этой температуре 3 часа до полного удаления оксидов азота. Подготовленный катализатор засыпают в реактор, концы которого закрывают тампоном из стекловаты.

Реактор устанавливают в электропечь от прибора ГХЛ-1.

Подачу на печь напряжения, необходимого для поддержания температуры реактора до 600°С, осуществляют через автотрансформатор. Контроль за температурой реактора осуществляют термопарой с милливольтметром.

7.2 Приготовление фильтрующего патрона для улавливания непредельных и ароматических углеводородов[1]

Растворяют 4 г сульфата закиси ртути в 20 $см^3$ х.ч. серной кислоты при нагревании и перемешивании. После полного растворения навески в фарфоровую чашку вносят 50 г шамота, тщательно перемешивают до равномерного смачивания зерен и высушивают на плитке при постоянном перемешивании 15-20 мин. В процессе высушивания обильно выделяются пары серной кислоты. Высушенный сорбент насыпают в склянку с хорошо притертой пробкой и оставляют в эксикаторе над серной кислотой. После остывания сорбент пересыпают в ампулы, которые запаивают.

Затем взвешивают 3 г $AgNO_3$ и растворяют в 54,3 $см^3$ серной кислоты плот. 1,84 $г/см^3$. Обрабатывают шамот приготовленным 3 %-ным раствором $AgNO_3$ в серной кислоте из расчета на 1 г сорбента 0,2 $см^3$ раствора.

Приготовленный таким образом сорбент перемешивают и помещают в ампулы, которые запаивают на горелке.

Приготовленными сорбентами заполняют стеклянный фильтрующий патрон (Приложение В, рис. 2). В узкий конец стеклянной трубки диаметром 5 мм вкладывают небольшой ватный тампон длиной 5 мм и через широкий конец трубки, соединенной встык с воронкой, в вертикаль-

[1] *Допускается использовать готовые поглотительные порошки от газоанализатора УГ-2.*

ном положении при легком и постоянном постукивании штырьком о стенки трубки насыпают до второй перетяжки слой шамота, обработанного раствором $AgNO_3$ в серной кислоте, третью и четвертую оливы заполняют шамотом, обработанным раствором сернокислой закиси ртути. Снимают воронку, вкладывают кусочек гигроскопической ваты слоем 5 мм и немедленно закрывают заглушками оба конца патрона.

Фильтрующий патрон и вскрытые ампулы с оставшимися поглотительными поропками должны быстро закрываться заглушками и храниться в эксикаторе над серной кислотой.

7.3 Приготовление сорбента

Цветохром ЗК фракции 0,14-0,25 мм обрабатывают концентрированной соляной кислотой в течение 3 часов.

После обработки цветохром отмывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы хлора (контролируют по азотнокислому серебру).

Обработанный носитель сушат при 200°С в течение 3-х часов, прокаливают при 1000°С 4-5 часов.

7.4 Приготовление насадки

Для приготовления насадки взвешивают с точностью до первого десятичного знака 30,0 $см^3$ твердого носителя и рассчитанное количество (10% от массы твердого носителя) неподвижной фазы дибутилфталата с точностью до второго десятичного знака. Навеску неподвижной жидкой фазы растворяют в 35,0-40,0 $см^3$ ацетона. В круглодонную колбу засыпают носитель и туда же вносят растворенную неподвижную фазу. Объем растворителя должен быть таким, чтобы над поверхностью твердого носителя образовался слой раствора не более 5 мм. Выдерживают в течение часа. Растворитель выпаривают в вытяжном шкафу при осторожном перемешивании содержимого колбы и нагревании на водяной бане до тех пор, пока насадка не станет сыпучей. Окончательно насадку высушивают на воздухе до исчезновения запаха растворителя.

7.5 Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую колонку промывают последовательно водой, этанолом, гексаном, высушивают в токе воздуха и заполняют насадкой. Подготовленную колонку подсоединяют к испарителю хроматографа и продувают газом-носителем с расходом 10 $см^3$/мин при температуре 90°С в течение 6 часов. После этого колонку подсоединяют к детектору и кондиционируют ее до стабилизации нулевой линии при температуре 90°С и максимальной чувствительности прибора.

7.6 Подготовка хроматографа

Подключение хроматографа к сети, проверку на герметичность и вывод на режим выполняют согласно инструкции по монтажу и эксплуатации хроматографа.

Методика предусматривает следующие изменения в газовой схеме хроматографа (Приложение Д, рис.4):

- установку дополнительного крана для обратной продувки хроматографической колонки, что позволяет при анализе углеводороды C_6 и выше или C_7 и выше, в зависимости от поставленной задачи, на хроматограмме получить одним пиком, или осуществить отдувку компонентов выше C_5 или C_6, успевших пройти в колонку;

- установку каталитического реактора для очистки газа-носителя (воздуха) от органических примесей перед блоком подготовки газов;

- исключение фильтра в линии газа-носителя во избежание накопления органических примесей на нем, дающих фоновое загрязнение;

- исключение вентиля тонкой регулировки на линии газа-носителя в блоке подготовки газов для устранения изменения давления в системе при вводе пробы в хроматограф;

- введение фильтрующего патрона перед краном-дозатором для улавливания непредельных и ароматических углеводородов.

7.7 Градуировка хроматографа

Градуировку хроматографа для диапазона измеряемых концентраций от 1 до 1500 $мг/м^3$ проводят методом абсолютной калибровки, используя серию градуировочных смесей с различным содержанием метана (см. п.2).

Если измерения предполагается проводить в более узком диапазоне измеряемых концентраций, то количество градуировочных смесей может быть уменьшено до трёх. Например, при измерениях в диапазоне от 1 до 150 мг/м^3 для градуировки могут быть применены смеси №№1-3 из табл.2. Каждую смесь не менее 3 раз подают в хроматографическую колонку и на полученных хроматограммах определяют значения площадей пиков в мм^2 или ед. сч.

Полученные данные заносят в таблицу, аналогичную приведенной ниже.

Таблица 4

Массовая концентрация метана (при 20°С и 101,3 кПа), мг/м^3	Измеренное значение площади, мм^2	Среднее значение площади, мм^2	Приведенное значение площади, мм^2
C_1	$S_{11}; S_{12}; \ldots S_{1n}$	S_1	$S_{ПР1}$
C_i	$S_{i1}; S_{i2}; \ldots S_{in}$	$\bar{S}_i$	$S_{ПРi}$
C_m	$S_{m1}; S_{m2}; \ldots S_{mn}$	$\bar{S}_m$	$S_{ПРm}$

При анализе каждой градуировочной смеси проверяют выполнение следующего условия:

$$\frac{S_{i\max} - S_{i\min}}{\bar{S}_i} 100\% \le 10\%, \qquad (4)$$

где $S_{i\max}$ - максимальная площадь хроматографического пика, мм^2 или ед.сч;

$S_{i\min}$ - минимальная площадь хроматографического пика, мм^2 или ед.сч;

$\bar{S}_i$ - среднее арифметическое площадей пиков.

При невыполнении условия (4) анализ градуировочной смеси повторяют. При повторном невыполнении условия (4) выясняют и устраняют причины, приводящие к невыполнению этого условия.

Приведенное значение площади ($S_{пр}$) пика метана в i-ой смеси рассчитывают по формуле:

$$S_{ПРi} = \overline{S}_i \cdot M \qquad (5),$$

где $\overline{Si}$ - среднее значение площади пика метана в i-ой смеси, мм^2 или ед.сч.;

М - масштаб ослабления выходного сигнала.

По полученным данным определяют градуировочные коэффициенты (K_1, ...K_i, ...K_m) по формуле:

$$K_i = S_{ПРi} / C_i \qquad (6)$$

Градуировочную характеристику признают удовлетворительной при выполнении следующего условия:

$$((K_{max} - K_{min}) / K) 100\% \le 15\%, \qquad (7)$$

где K_{max} - максимальный из m градуировочных коэффициентов;

K_{min} - минимальный из m градуировочных коэффициентов;

m – число градуировочных коэффициентов;

K – средневзвешенное значение градуировочных коэффициентов, рассчитанное по формуле:

$$K = m / (\sum_{i=1}^{m} 1 / K_i) \qquad (8)$$

При невыполнении условия (7) выясняют и устраняют причины, приводящие к невыполнению этого условия. После чего повторяют процедуру построения градуировочной характеристики.

В процессе градуировки измеряют атмосферное давление ($P_{ср}$).

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в день, используя одну из газовых смесей, применяемых при градуировке хроматографа.

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении следующего условия:

$$\frac{\left|(S_{пр})_к z - (S_{пр})_{ср}\right|}{(S_{пр})_{ср}} 100\% \le 12\%, \qquad (9)$$

где $(S_{пр})_к$ - значение приведенной площади пика, рассчитанное при контроле стабильности градуировочной характеристики, мм^2 или ед.сч.;

$(S_{пр})_{гр}$ - значение приведенной площади пика, рассчитанное при построении градуировочной характеристики, мм^2 или ед.сч.;

z – поправочный коэффициент, (см. раздел 10).

При невыполнении условия (9) выясняют, устраняют причины, приводящие к нестабильности градуировочной характеристики, и повторяют процедуру контроля стабильности градуировочной характеристики. При повторном невыполнении условия (9) строят новую градуировочную характеристику.

8 ОТБОР ПРОБ

Отбор проб проводят в соответствии с ПНД Ф 12.1.1-99 «Методические рекомендации по отбору проб при определении концентрации вредных веществ (газов и паров) в выбросах промышленных предприятий». Для проб воздуха рабочей зоны - ГОСТ 12.1.005-88 «ССБТ. Общие санитарные-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны».

Анализируемый газ отбирают в стеклянные газовые пипетки на 250-500 см^3 с зажимами на концах или в цельностеклянные шприцы на 50-100 см^3 с зажимом. Анализируемым газом промывают пипетку со скоростью 0,5-2 дм^3/мин в объеме, равном 7-10 кратному объему газовой пипетки, перекрывают оба зажима одновременно, выключают аспиратор и отсоединяют пипетку от системы. При отборе проб промвыбросов, находящихся под разрежением, необходимо следить за тем, чтобы в отобранную пробу не попал воздух. В процессе отбора измеряется температура и давление (разрежение) газовой пробы.

Срок хранения проб не более 5 ч.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Газовые пипетки или цельностеклянные шприцы с анализируемыми пробами предварительно выдерживают в помещении до комнатной температуры.

Ввод пробы в хроматограф осуществляют краном дозатором не менее 3 раз. Кран дозатор переводят в положение «отбор», подсоединяют шприц или газовую пипетку и вытесняют пробу (в объеме 20-30 см^3) в дозу.

Объем вводимой в хроматограф пробы - 2 см^3. Вытеснение проб из пипеток осуществляют насыщенным раствором хлористого натрия. Затем отсоединяют шприц или газовую пипетку от крана дозатора для выравнивания в нём давления и через 1-2 сек переводят кран дозатор в положение «анализ». Подсоединение и отсоединение шприца (пипетки) необходимо осуществлять таким образом, чтобы в пробу не попал воздух.

После выхода углеводородов C_5 переключают кран обратной продувки, чтобы углеводороды C_6 и выше получить на хроматограмме одним пиком. При наличии в пробе непредельных и ароматических углеводородов перед краном-дозатором устанавливают фильтрующий патрон.

В процессе анализа измеряют атмосферное давление (P_a).

При необходимости в процессе анализа можно менять масштаб ослабления выходного сигнала.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Для каждой пробы вычисляют среднее значение площади пика для каждого компонента (В) по формуле:

$$\overline{S_B} = \frac{1}{3}\sum_{j=1}^{3} S_{Bj}\text{, мм}^2 \text{ или ед. сч.,} \qquad (10)$$

где S_{B_j} - площади хроматографических пиков, для которых выполняется условие (4). При невыполнении условия (4) выясняют и устраняют причины, приводящие к невыполнению условия (4). После чего процедуру, описанную в разделе 9, повторяют.

Массовую концентрацию определяемого углеводорода вычисляют по формуле:

$$\overline{X_B} = S_B A_B K z f, \qquad (11)$$

где: K - градуировочный коэффициент, $\frac{\text{мг}}{\text{м}^3 \cdot \text{мм}^2}$ или $\frac{\text{мг}}{\text{м}^3 \cdot \text{ед.сч.}}$;

A_B- коэффициент относительной чувствительности для вещества "В" (табл.5);

z - поправочный коэффициент, учитывающий различия в атмосферном давлении при градуировке и при анализе.

Коэффициент вычисляется по формуле:

$$z = \frac{P_{гр}}{P_a} \qquad (12)$$

где $P_{гр}$ и P_a - атмосферное давление при градуировке и при анализе, кПа;

f - коэффициент для приведения значений массовой концентрации к температуре, соответствующей принятым нормальным условиям.

При анализе воздуха рабочей зоны f=1,00; результат измерений приведён к температуре 20°С (293 К) и давлению 101,3 кПа. При анализе выбросов f=293/273=1,07; результат измерений приведён к температуре 0°С (273 К) и давлению 101,3 кПа.

Коэффициенты относительной чувствительности ($A_в$) для пламенно-ионизационного детектора приведены в табл.5.

Таблица 5 - Коэффициенты относительной чувствительности для пламенно-ионизационного детектора

Углеводороды	Коэффициенты относительной чувствительности
Метан	1,00
Этан	0,94
Пропан	0,92
Изобутан	0,91
Бутан	0,91
2,2-Диметилпропан	0,90
2-Метилбутан	0,90
н-Пентан	0,90
2,2-Диметилбутан	0,90
2,3-Диметилбутан	0,90
н-Гексан	0,90

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерения, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 6.

Таблица 6 - Значение предела воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/м^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в разных лабораториях), R, %
От 1 до 1500 вкл.	29

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов измерений согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm \Delta$, P=0,95, где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0{,}23X$.

Допустимо результат измерения в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где

X – результат измерения, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с применением образцов для контроля

Образцами для контроля являются газовые смеси (эталоны сравнения ВНИИМ) ЭС 23 пропан/азот (воздух) или ЭС 29 гексан/азот (воздух).

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | X_к - j\Phi_к | \qquad (13)$$

где $X_к$ - результат измерений массовой концентрации определяемого компонента в образце для контроля, мг/м^3, рассчитанный по формуле (11) методики;

$\Phi_к$ - объемная или молярная доля компонента ПГС в образце для контроля , млн$^{-1}$;

j – коэффициент пересчета значений объемной (молярной) доли (млн$^{-1}$) в значения массовой концентрации (мг/м^3) при 20°С и 101,3 кПа. Для пропана j= 1,83; для гексана j= 3,57.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_л,$$

где $\pm \Delta_л$ - характеристика погрешности результатов измерений, соответствующая аттестованному значению образца для контроля. $\Delta_л = 0{,}01\delta_л j\Phi_к$. $\delta_л$ - относительное значение характеристики погрешности результатов измерений.

Примечание - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0,84\ \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (14)$$

При невыполнении условия (14) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (14) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Периодичность оперативного контроля процедуры измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Приготовление ртути (I) сернокислой

(Ю.В.Карякин, И.И.Ангелов. Чистые химические вещества. Москва. 1974 г. стр.312)

1 Препарат реактивной чистоты можно получить растворением ртути в концентрированной серной кислоте:

$$2Hg + 2H_2SO_4 = Hg_2SO_4 \downarrow + SO_2 \uparrow + 2H_2O$$

Нагревают *(под тягой)* 1 вес.ч. ртути с 0,5-1 вес ч. H_2SO_4 (пл. 1,84 г/см^3), пока приблизительно половина ртути не перейдет в твердую соль. Неиспользованную ртуть сливают. Соль промывают небольшим количеством холодной воды и сушат.

2 Сернокислую ртуть можно получить, осаждая ее серной кислотой из раствора соли Hg_2^{2+}.

$$Hg_2(NO_3)_2 + H_2SO_4 = Hg_2SO_4 \downarrow + 2HNO_3$$

В раствор $Hg_2(NO_3)_2$ прибавляют разбавленную серную кислоту (1:2) до полного осаждения Hg_2SO_4. Осадок промывают небольшим количеством воды и сушат.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

РЕАКТОР КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ

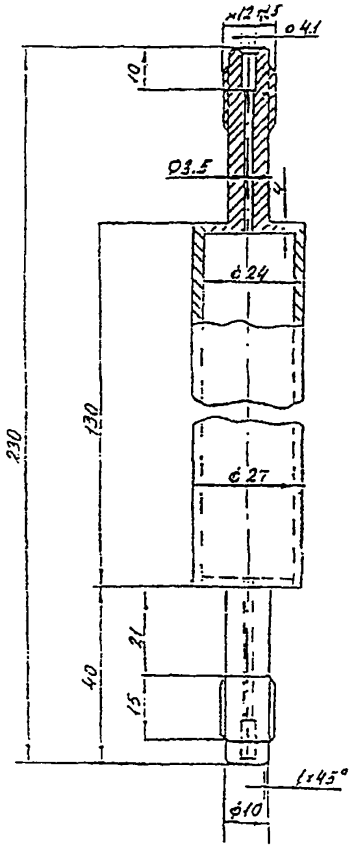


Рис. 1

ПРИЛОЖЕНИЕ В

ФИЛЬТРУЮЩИЙ ПАТРОН ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ И АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

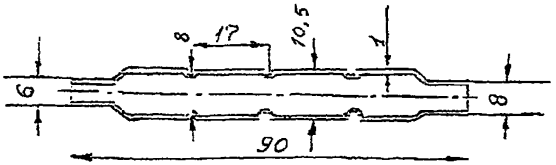
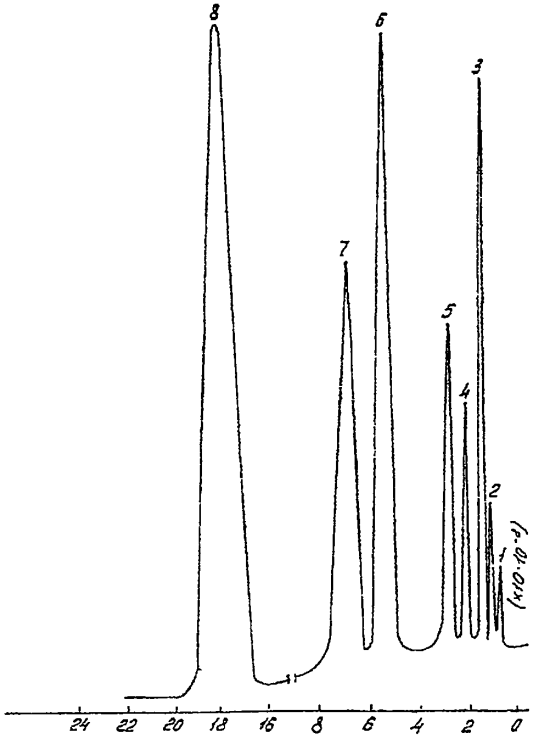


Рис. 2

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

ТИПОВАЯ ХРОМАТОГРАММА РАЗДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ТОПЛИВНОГО ГАЗА НА КОЛОНКЕ С ДИБУТИЛФТАЛАТОМ

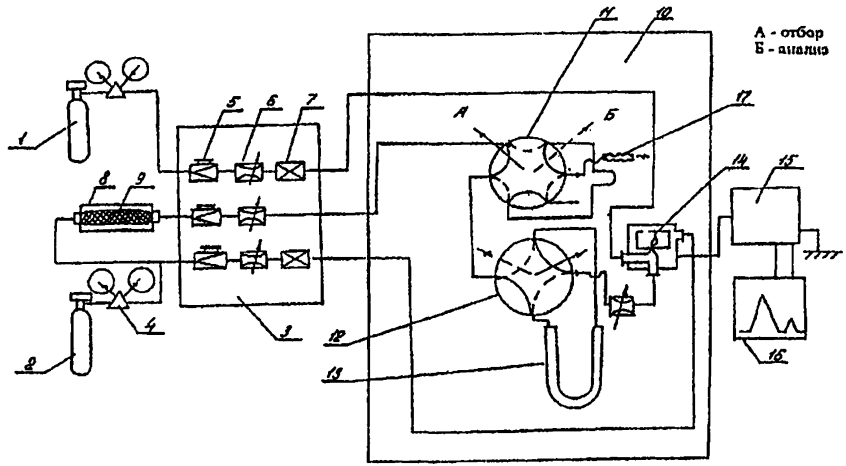


1 – метан; 2 – этан; 3 – пропан; 4 – i-бутан; 5 – n-бутан; 6 – 2-метилбутан; 7 – n-пентан; 8 – гексан и выше.

Рис. 3

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА ГАЗОВОЙ ОБВЯЗКИ ХРОМАТОГРАФА



1,2 – баллоны со сжатым воздухом и водородом соответственно; 3 – блок подготовки газов; 4 – редуктор; 5 – регулятор давления; 6 – дроссель; 7 – фильтр; 8 – печь прибора ГХЛ-1; 9 – реактор; 10 – блок анализатора; 11 – кран-дозатор; 12 – кран обратной продувки; 13 – хроматографическая колонка; 14 – детектор; 15 – усилитель; 16 – регистратор; 17 – фильтрующий патрон.

Рис. 4

gost.e-ecolog.ru