**ООО "МОНИТОРИНГ"**
**ООО БЮРО АНАЛИТИЧЕСКОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ**
**«ХРОМДЕТ-ЭКОЛОГИЯ»**




**УТВЕРЖДАЮ**
Генеральный директор
ООО "Мониторинг"
_____ Т.М. Королева
"___" _____ 2006 г.




**УТВЕРЖДАЮ**
Директор
ООО БАП "Хромдет - Экология"
_____ В.Л. Будович
"___" _____ 2006 г.

# МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

## МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ И ВЫБРОСАХ ПРЕДПРИЯТИЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ФОТОИОНИЗАЦИОННЫМ ДЕТЕКТОРОМ

**М-МВИ-183-06**

Взамен одноимённой методики 1998 года,
зарегистрированной под № ФР. 1.31.2004.01262
в Федеральном реестре методик выполнения измерений,
применяемых в сферах государственного метрологического
контроля и надзора

Санкт-Петербург
2006

gost.e-ecolog.ru

## Вводная часть

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений (в дальнейшем МВИ) массовой концентрации органических веществ (табл.1) в воздухе рабочей зоны и выбросах промышленных предприятий (химических, машиностроительных, строительных материалов, целлюлозно-бумажных, мусороперерабатывающих) и средств транспорта.

Диапазон измеряемых массовых концентраций органических веществ, значения максимальной разовой ($ПДК_{м.р.}$) и среднесменной ($ПДК_{с.с.}$) предельно допустимых концентраций в воздухе рабочей зоны, а также значения максимальной разовой ($ПДК_{мр}$) и среднесуточной ($ПДК_{сс}$) предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ в воздухе населенных мест [1,2], представлены в табл. 1.

Настоящий документ является актуализированной версией одноименной МВИ (Санкт-Петербург, 1998 г.), разработанной ООО «Мониторинг», г. Санкт-Петербург, НИИ ГП и ЭЧ, г. Санкт-Петербург, БАП «Хромдет-Экология» г. Москва и аттестованной ФГУП «ВНИИМ им Д.И.Менделеева» (свидетельство №2420/43-98 от 29.01.98 г.) и послужившей основой для ПНДФ 13.1:2.21-98.

## 1. Характеристика погрешности измерений.

Расширенная неопределённость измерений (при коэффициенте охвата k=2): $U_i$=0,25 $X_i$, мг/м$^3$, где $X_i$-массовая концентрация i-ого вещества, мг/м$^3$.

*Примечание – Указанная неопределённость соответствует границам относительной погрешности ± 25 % при доверительной вероятности 0.95.*

Таблица 1.

**ПДК в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе и диапазоны измеряемых массовых концентраций (мг/м$^3$) определяемых веществ.**

| Определяемое вещество | ПДК в воздухе раб. зоны, мг/м$^3$ | | ПДК в атм. воздухе, мг/м$^3$ | | Диапазон измеряемых концентраций, мг/м$^3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | $ПДК_{м.р.}$ | $ПДК_{с.с.}$ | $ПДК_{м.р.}$ | $ПДК_{с.с.}$ | |
| анилин | 0.3 | 0.1 | 0.05 | 0.03 | 0.5 - 500 |
| ацетон | 800 | 200 | 0.35 | - | 0.5 - 500 |
| ацетофенон | 5 | - | 0.003 | - | 0.05 - 150 |
| бензол | 15 | 5 | 0.3 | 0.1 | 0.05 - 500 |
| бромбензол | 10 | 3 | - | 0.03 | 0.05 - 500 |
| декан | - | - | - | - | 0.15 - 500 |
| дифенил | - | - | - | - | 0.05 - 150 |
| о-дихлорбензол | 50 | 20 | - | - | 0.05 - 150 |
| додекан | - | - | - | - | 0.15 - 500 |
| м,п-ксилолы | 150 | 50 | 0.25 | 0.04 | 0.05 - 500 |
| о-ксилол | 150 | 50 | 0.3 | - | 0.05 - 500 |
| кумол | 150 | 50 | 0.04 | - | 0.05 - 500 |
| мезитилен | 30 | 10 | 0.1* | - | 0.05 - 500 |
| α-метилнафталин | 20 | - | 0.02* | - | 0.05 - 500 |
| α-метилстирол | 5 | - | 0.04 | - | 0.05 - 500 |
| метилэтилкетон | 200 | - | 0.1* | - | 0.05 - 500 |
| нафталин | 20 | - | 0.007 | - | 0.15 - 150 |
| нитробензол | 6 | 3 | 0.008 | - | 0.15 - 150 |
| нонан | - | - | - | - | 0.15 - 500 |
| октан | - | - | - | - | 0.15 - 500 |
| стирол | 30 | 10 | 0.04 | 0.002 | 0.05 - 500 |
| тетрадекан | - | - | - | - | 0.15 - 500 |
| тетрахлорэтилен | 30 | 10 | 0.5 | 0.06 | 0.15 - 500 |
| толуол | 150 | 50 | 0.6 | - | 0.05 - 500 |
| тридекан | - | - | - | - | 0.15 - 500 |
| трихлорэтилен | 30 | 10 | 4 | 1 | 0.05 - 500 |
| ундекан | - | - | - | - | 0.15 - 500 |
| фенол | 1 | 0.3 | 0.01 | 0.003 | 0.05 - 500 |
| хлорбензол | 100 | 50 | 0.1 | - | 0.05 - 500 |
| этилацетат | 200 | 50 | 0.1 | - | 1.5 - 1500 |
| этилбензол | 150 | 50 | 0.02 | - | 0.05 - 500 |

* -ОБУВ (ориентировочно безопасный уровень воздействия вредных веществ.

## 2. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы.

### 2.1 Средства измерений.

2.1.1 Газовый хроматограф серии "Цвет-500" или аналогичный, оснащенный:
- фотоионизационным детектором "Хромдет-1020",ТУ-4311-182-38576434-95, с лампой 10.6 эВ, предел обнаружения $2 \times 10^{-12}$ г бензола.
- устройством для термодесорбции, смонтированном в испарителе (рисунок вкладыша в испаритель с сорбционной трубкой приведен на Рис.1.);
- капиллярной хроматографической колонкой типа HP-1 (неподвижная фаза типа SE30) длиной 30м, диаметром 0.53 мм, с толщиной пленки неподвижной фазы 2.65 мкм.

2.1.2. Микрошприц вместимостью 10 мкл фирмы Chrompack, каталожный номер 11248 или 13264 или 13235 или аналогичный.
2.1.3 Микрошприц вместимостью 100 мкл фирмы Chrompack, каталожный номер 11251 или 13267 или 13236 или аналогичный.
2.1.4 Шприц инъекционный многократного применения вместимостью 10 $см^3$, 10-2-10:100-А ТУ 64-1-863-80.
2.1.5 Шприц инъекционный многократного применения вместимостью 100 $см^3$, 100-2-10:100-А ТУ 64-1-863-80.
2.1.6 Аспиратор модель 822, ТУ-64-1-862-82.
2.1.7 Счётчик газа бытовой СГК-1,6 ТУ БШ2.833.021, Госреестр №20726-05.
2.1.8 Барометр - анероид М-67, ТУ-2504-1797-75.
2.1.9 Весы лабораторные типа ВЛА-200М, ГОСТ24104-88Е, пределы допускаемой погрешности измерений ± 0.0002 г.
2.1.10 Колбы мерные вместимостью 10 мл, ГОСТ 1770-74.
2.1.11 Пипетки вместимостью 0,1 $см^3$, 2 $см^3$, ГОСТ 2927-91.

### 2.2 Реактивы и материалы.

2.2.1 Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.
2.2.2. о-Фтортолуол, ТУ 6-09-3187-73, ч.
2.2.3 Метанол, ГОСТ 6995-77, хч.
2.2.4 Сорбент ПДФ-1 на основе полидифенилфталида с удельной поверхностью 100 $м^2/г$, объемом пор 1.4 $см^3/г$, средним радиусом пор 100-120 ангстрем.
2.2.5 Волокна стеклянные, ГОСТ 10727-73.
2.2.6 Трубки стеклянные длиной 78 мм, внутренним диаметром 4 мм, наружным - 6 мм.
2.2.7 Газ-носитель:
азот высокой чистоты, ТУ 301-07-25-89, или
гелий марки "Б", ТУ 51-940-80, или
аргон, ГОСТ 10157-79.
2.2.8 Анилин, ТУ 6-09-07-90-72, хч.
2.2.9 Ацетон, ТУ 6-09-1707-77, хч для хроматографии.
2.2.10 Ацетофенон, ТУ 6-09-06-430-75, хч для хроматографии.
2.2.11 Бензол, ТУ 6.69.779-76, хч для хроматографии.
2.2.12 Бромбензол, ТУ 6-09-3774-74, чда.

2.2.13 Декан, ТУ 6-09-659-77, хч для хроматографии.
2.2.14 Дифенил, ТУ 6-09-05-4-73, чда.
2.2.15 о-Дихлорбензол, ТУ 6-09-11-1104-78, ч.
2.2.16 Додекан, ТУ 6-09-4518-77, хч.
2.2.17 м-Ксилол, ТУ 6.09.4565-77, хч для хроматографии.
2.2.18 п-Ксилол, ТУ 6.09.4609-78, хч для хроматографии.
2.2.19 о-Ксилол, ТУ 6.09.915-76, хч для хроматографии.
2.2.20 Кумол, ТУ 6-09-4355-77, хч для хроматографии.
2.2.21 Мезитилен, ТУ 6-09-2439-79, хч для хроматографии.
2.2.22 α-Метилнафталин, ТУ 6-09-4030-75, ч.
2.2.23 α-Метилстирол, ТУ 6-09-1873-72, ч.
2.2.24 Метилэтилкетон, ТУ 6-09-782-76, хч.
2.2.25 Нафталин, ТУ 6-09-2200-77, хч для хроматографии.
2.2.26 Нитробензол, ТУ 6-09-47-75, ч.
2.2.27 Нонан, ТУ 6-09-660-76, хч для хроматографии.
2.2.28 Октан, ТУ 6-09-661-76, хч для хроматографии.
2.2.29 Стирол, ТУ 6-09-3999-78, ч.
2.2.30 Тетрадекан, ТУ 6-09-4466-77, ч.
2.2.31 Тетрахлорэтилен, ТУ 6-09-4084-75, хч для хроматографии.
2.2.32 Толуол, ТУ 6.09.786-76, хч для хроматографии.
2.2.33 Тридекан, ТУ 6-09-4667-77, хч для хроматографии.
2.2.34 Трихлорэтилен, ТУ 6.09.1012-79.
2.2.35 Ундекан, ТУ 6-09-662-76, хч для хроматографии.
2.2.36 Фенол, ГОСТ 6417-72, чда.
2.2.37 Хлорбензол, ТУ 6-09-788-76, хч для хроматографии.
2.2.38 Этилацетат, ТУ 6-09-667-76, хч для хроматографии.
2.2.39 Этилбензол, ТУ 6.09.787-76, хч для хроматографии.

2.3 Вспомогательные устройства.

2.3.1 Флаконы (виалы) стеклянные вместимостью 1-10 $см^3$ с завинчивающимися крышками и силиконовыми прокладками с фторопластовым покрытием фирмы Chrompack, каталожный номер 10326 или аналогичные.

Примечание:

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

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

## 3. Метод измерений.

3.1 Измерения концентраций органических веществ выполняют газохроматографическим методом. Метод основан на улавливании органических веществ из воздуха рабочей зоны или газовых выбросов на трубку с сорбентом, которую затем помещают в устройство для

термодесорбции (модифицированный испаритель хроматографа) и выдувают исследуемые компоненты потоком газа-носителя в хроматографическую колонку, где происходит их разделение с последующей регистрацией фотоионизационным детектором.
3.2. Качественную идентификацию проводят на основании относительного времени удерживания вещества и внутреннего стандарта. Количественное определение также выполняют с использованием внутреннего стандарта, для чего предварительно определяют коэффициент относительной чувствительности (F), показывающий во сколько раз отклик фотоионизационного детектора (площадь хроматографического пика, соответствующая данному веществу) на единицу массы вещества отличается от отклика детектора на единицу массы внутреннего стандарта.

## 4. Требования безопасности.

При выполнении измерений концентраций органических веществ в воздухе рабочей зоны и в газовых выбросах соблюдают следующие требования безопасности:
- "Основные правила безопасности работы в химической лаборатории";
- "Правила безопасности при работе с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами", ГОСТ 12.1.005.88 .
- "Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением";
- "Правила пожарной безопасности для учреждений, организаций и предприятий";
- раздел инструкции по эксплуатации хроматографа "Меры предосторожности и техника безопасности".

## 5. Требования к квалификации оператора.

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих опыт работы в химической лаборатории, с сосудами, работающими под давлением, с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами и с хроматографами.

## 6. Условия выполнения измерений.

6.1 Приготовление растворов проводят в нормальных условиях при температуре окружающего воздуха 18 ÷ 22 °С.
6.2 Выполнение измерений на хроматографе проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору.

## 7. Подготовка к выполнению измерений.

7.1 Приготовление сорбционных трубок.

Стеклянные трубки, предварительно промытые дистиллированной водой, затем ацетоном и высушенные, заполняют сорбентом ПДФ-1 по 40 мг на трубку. Сорбент фиксируют с двух сторон стекловолокном. Заполненную сорбентом трубку помещают в устройство для термодесорбции при 290°С и выдерживают в течение 3 часов в токе азота 4 $см^3$/мин. После этого трубку извлекают и герметично закрывают с двух сторон тефлоновыми заглушками.

7.2 Подготовка сорбционных трубок к пробоотбору.

До пробоотбора на сорбционную трубку необходимо внести внутренний стандарт. Для этого трубку помещают в устройство для термодесорбции при 290°С и выдерживают в течение 10 мин в токе азота 4 $см^3$/мин. После извлечения трубки и остывания до комнатной температуры вносят микрошприцом 1 мкл метанольного раствора внутреннего стандарта на стекловолокно, фиксирующее слой сорбента. Трубку подсоединяют к линии газа-носителя и продувают азотом 10 мин с расходом 100 $см^3$/мин при комнатной температуре для отдувки избытка растворителя, после чего закрывают концы трубки заглушками. Приготовленные к пробоотбору трубки с внутренним стандартом хранят в холодильнике не более 2 недель.

7.3 Приготовление раствора о-фтортолуола (внутреннего стандарта) в метаноле с концентрацией 1 мг/$см^3$.

Раствор внутреннего стандарта готовят из чистого вещества с массовой долей основного компонента не менее 96%. Для этого микрошприцем на 10 мкл вносят 10 мкл о-фтортолуола в мерную колбу объемом 10 $см^3$ наполненную до половины метанолом, перемешивают содержимое и доводят раствор до метки. Получают раствор внутреннего стандарта с концентрацией 1мг/$см^3$ (плотность о-фтортолуола 1.01 г/$см^3$). Полученный раствор переносят во флакон с завинчивающейся крышкой и силиконовой прокладкой с фторопластовым покрытием фирмы Chrompack, каталожный номер 10326 или аналогичный, герметично закрывают и хранят в холодильнике (возможно хранение раствора в запаянных стеклянных ампулах). Срок хранения раствора внутреннего стандарта не более 6 месяцев.

7.4. Приготовление исходных растворов определяемых органических веществ.

Растворы готовят из чистых веществ с массовой долей основного компонента не менее 96%. Для надежной идентификации определяемые вещества разбивают на две смеси А и В.

7.4.1. Приготовление исходной смеси веществ **А**.

Взвешивают на аналитических весах с погрешностью не более 0.2 мг по 100 мг твердых веществ (фенол, нафталин, дифенил) и помещают в мерную колбу объемом 10 $см^3$. Приливают примерно половину объема метанола, закрывают колбу притертой пробкой и взвешивают. Жидкие вещества: метилэтилкетон, бензол, трихлорэтилен, толуол, тетрахлорэтилен, хлорбензол, этилбензол, ксилолы, бромбензол, анилин, о-дихлорбензол, ацетофенон, нитробензол, α-метилнафталин вводят в мерную колбу пипеткой по 0,1 $см^3$, каждый раз взвешивая колбу. В ту же колбу вводят 0,3 $см^3$ ацетона и взвешивают. Результаты взвешивания заносят в рабочую тетрадь для расчета весовых концентраций веществ. После последнего взвешивания доводят объем раствора до метки добавляя метанол. Получают исходную смесь **А** определяемых органических веществ. Полученный раствор переносят во флаконы с завинчивающимися крышками и силиконовыми прокладками с фторопластовым покрытием фирмы Chrompack, каталожный номер 10326 или аналогичные, герметично закрывают и хранят в холодильнике (возможно хранение раствора в запаянных стеклянных ампулах). Срок хранения не более 3 месяцев. Концентрацию каждого i-го компонента рассчитывают по формуле:

$$C_i = m_i / V \qquad (1)$$

где: $C_i$ - концентрация i-того компонента, мг/см$^3$;

$m_i$ - масса i-того компонента, мг;

V - объем приготовленного исходного раствора, см$^3$.

7.4.2. Приготовление исходной смеси веществ **В**.

В мерную колбу объемом 10 см$^3$ приливают примерно половину объема метанола, закрывают колбу и взвешивают. Вводят в колбу пипеткой по 0,1 см$^3$ следующие вещества: стирол, кумол, мезитилен, α-метилстирол, октан, нонан, декан, ундекан, додекан, тридекан и тетрадекан, каждый раз взвешивая флакон. В ту же колбу вводят 1 см$^3$ этилацетата и взвешивают. Результаты взвешивания заносят в рабочую тетрадь для расчета весовых концентраций веществ. После последнего взвешивания доводят объем раствора до метки добавляя метанол. Получают исходную смесь **В** определяемых органических веществ. Полученный раствор переносят во флаконы с завинчивающимися крышками и силиконовыми прокладками с фторопластовым покрытием фирмы Chrompack, каталожный номер 10326 или аналогичные, герметично закрывают и хранят в холодильнике (возможно хранение раствора в запаянных стеклянных ампулах). Срок хранения не более 3 месяцев. Концентрацию каждого i-го компонента рассчитывают по формуле (1) разд. 7.4.1.

7.5 Приготовление градуировочных растворов № 1-3.

Пипетками объемом -2 см$^3$ и 0,1 см$^3$ из флакона с исходной смесью **А** (и/или **В**) отбирают 1,5; 0,5 и 0,15 см$^3$ смеси и помещают в три мерные колбы объемом 10 см$^3$. Доводят объем растворов до метки метанолом. Таким образом получают градуировочные растворы №1-3 с концентрациями ≈1,5 мг/см$^3$; ≈0,5 мг/см$^3$; ≈0,15 мг/см$^3$ соответственно (для ацетона ≈4,5 мг/см$^3$, ≈1,5 мг/см$^3$, ≈0,45 мг/см$^3$, для этилацетата ≈15 мг/см$^3$, ≈5,0 мг/см$^3$, ≈1,5 мг/см$^3$). Полученные растворы переносят во флаконы с завинчивающимися крышками и силиконовыми прокладками с фторопластовым покрытием герметично закрывают и хранят в холодильнике. Срок хранения пять дней. Относительная погрешность приготовления градуировочных растворов составляет 3 %.

7.6. Получение градуировочных данных.

Для получения градуировочных данных используют не менее трех градуировочных растворов, каждый из которых анализируют не менее трех раз с использованием сорбционных трубок. Для этого вносят микрошприцем 1 мкл метанольного раствора внутреннего стандарта на стекловолокно трубки, затем туда же вносят 1 мкл градуировочного раствора. Трубку продувают азотом 10 мин с расходом 100 см$^3$/мин при комнатной температуре для отдувки избытка растворителя. Трубку помещают в термодесорбер и проводят хроматографический анализ при следующих условиях:

| | |
|---|---|
| Начальная температура термостата | 50°С |
| Выдержка | 10 минут |
| Скорость нагрева | 5°С/мин |

До температуры 200°С
Температура инжектора 290°С
Температура детектора 270°С
Расход газа-носителя (гелия)
на колонку 4 $см^3$/мин
на поддув детектора 10 $см^3$/мин

Время выхода о-фтортолуола при данных условия анализа на колонке HP-1 при использовании в качестве газа-носителя гелия от 13 до 17 минут. Относительные времена удерживания (RT) анализируемых веществ по отношению к внутреннему стандарту о-фтортолуолу на колонке HP-1, приведены в табл 2.

Таблица 2

| Название вещества | RT |
|---|---|
| ацетон | 0,22 |
| метилэтилкетон | 0,35 |
| этилацетат | 0,39 |
| бензол | 0,55 |
| трихлорэтилен | 0,70 |
| толуол | 0,95 |
| о-фтортолуол | 1,00 |
| октан | 1,10 |
| тетрахлорэтилен | 1,11 |
| хлорбензол | 1,20 |
| этилбензол | 1,26 |
| м,п-ксилолы | 1,29 |
| стирол | 1,34 |
| о-ксилол | 1,35 |
| нонан | 1,39 |
| кумол | 1,44 |
| бромбензол | 1,44 |
| анилин | 1,53 |
| мезитилен | 1,55 |
| фенол | 1,55 |
| а-метилстирол | 1,57 |
| декан | 1,64 |
| о-дихлорбензол | 1,70 |
| ацетофенон | 1,74 |
| нитробензол | 1,79 |
| ундекан | 1,86 |
| нафталин | 2,03 |
| додекан | 2.06 |
| тридекан | 2,24 |
| а-метилнафталин | 2,28 |
| дифенил | 2,39 |
| тетрадекан | 2,41 |

На каждой хроматограмме с помощью интегратора или компьютерной системы обработки данных измеряют площади пиков определяемых компонентов и внутреннего стандарта, а полученные значения заносят в табл. 3.

Таблица 3.

Результаты градуировки прибора

| Номер градуировочного раствора | N анализа($L$) | Площадь пика вещества Z, ($Q_i$) | Площадь пика внутреннего стандарта, ($Q_{сті}$) | Коэффициент относительной чувствительности вещества Z, ($F_i$) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | $Q_{11}$ | $Q_{ст\,11}$ | $F_{11}$ |
| | ... | ... | ... | ... |
| | L | $Q_{1L}$ | $Q_{ст\,1L}$ | $F_{1L}$ |
| ... | 1 | $Q_{n1}$ | $Q_{ст\,n1}$ | ... |
| | ... | ... | ... | ... |
| | L | $Q_{nL}$ | $Q_{ст\,nL}$ | ... |
| N | 1 | $Q_{NL}$ | $Q_{ст\,NL}$ | $F_{NL}$ |
| | ... | ... | ... | ... |
| | L | $Q_{NL}$ | $Q_{ст\,NL}$ | $F_{NL}$ |

7.6.1 Обработка градуировочных данных.

Для каждого вещества обрабатывают полученные данные следующим образом: рассчитывают значение i - го коэффициента относительной чувствительности ($F_i$):

$$F_i = \frac{Q_i \times C_{ст}}{Q_{стi} \times C_i} \qquad (2)$$

где:

$Q_i$ - площадь пика определяемого вещества на i - ой хроматограмме, условные единицы.

$Q_{стi}$ - площадь пика внутреннего стандарта на i - ой хроматограмме, условные единицы.

$C_{ст}$ - концентрация внутреннего стандарта ($C_{ст}$ = 1 мг/см$^3$).

$C_i$ - концентрация определяемого вещества в данном градуировочном растворе, мг/см$^3$;

рассчитывают среднее значение коэффициента относительной чувствительности ($\bar{F}$):

$$\bar{F} = \frac{1}{k}\sum_{i=1}^{k} F_i \qquad (3)$$

где:

k - число результатов измерения для данного вещества.

k = N×L, где: N - число градуировочных растворов,

L - число анализов каждого раствора;

рассчитывают размах (P, % отн.) коэффициентов относительной чувствительности относительно среднего значения:

$$P = \frac{F_{max} - F_{min}}{\bar{F}} \times 100 \qquad (4)$$

Если выполняется условие $P \leq 30$ %, то градуировка выполнена с достаточной для данной методики точностью. Если данное условие не выполняется, то качество градуировки считают неудовлетворительным, тогда устраняют возможные причины и проводят переградуировку прибора.

## 8. Отбор проб.

Пробы отбирают непосредственно из воздуха рабочей зоны или в случае организованного источника промышленных выбросов через отверстие в стене газохода.

Для отбора пробы один конец пробоотборника подсоединяют резиновым шлангом к стеклянной или фторопластовой трубке диаметром 4-6 мм, которую вводят в центр газохода. Другой конец трубки подсоединяют к аспиратору или к цельностеклянному медицинскому шприцу вместимостью 10 $см^3$ или 100 $см^3$ и отбирают пробу объемом от 0,01 $дм^3$ до 1 $дм^3$ газа в зависимости от ожидаемой концентрации компонентов в газовых выбросах (см. таблицу 4). В процессе отбора измеряется температура и давление (разрежение) газовой пробы у пробоотборника. При отборе пробы с помощью аспиратора на выходе аспиратора устанавливают газовый счётчик СГК-1,6.

Таблица 4

Зависимость объема отбираемой пробы от ожидаемых концентраций

| Массовая концентрация вещества ($мг/м^3$) | Объем отбираемой пробы ($дм^3$) |
|---|---|
| от 0,15 до 5 | 1,0 |
| св 5 до 50 | 0,10 |
| св 50 до 500 | 0,010 |

В каждой точке пробоотбора отбирают пробы на сорбционные трубки с нанесенным на них внутренним стандартом (см. п. 7.2).

1.Пробу воздуха объемом 1,0 $дм^3$ аспирируют через сорбционную трубку при помощи аспиратора М 822 со скоростью отбора 0.1 $дм^3$/мин в течение 10 минут. Записывают показания счётчика газа СГК-1,6.

2.Пробу воздуха объемом 100 $см^3$ аспирируют через сорбционную трубку с помощью шприца на 100 $см^3$ в течение 1 минуты.

3.Пробу воздуха объемом 10 $см^3$ аспирируют через сорбционную трубку с помощью шприца на 10 $см^3$ за 5-6 секунд.

При необходимости получения осредненных результатов рекомендуется отобрать 2-3 пробы соответствующего объема в начале, в середине и в конце 20-минутного промежутка времени. Результаты количественного анализа отобранных проб осредняют.

Сорбционные трубки после отбора проб герметично закрывают заглушками и хранят в холодильнике. Срок хранения проб две недели.

## 9. Выполнение измерений.

При выполнении измерений концентраций органических веществ выполняют следующие операции:

- отвинчивают крышку испарителя и опускают в испаритель сорбционную трубку;
- завинчивают крышку испарителя;
- включают температурную программу и систему автоматизации анализа для записи хроматограммы и обработки полученных данных.

## 10. Обработка результатов измерений.

Полученные хроматограммы обрабатывают следующим образом.

Проводят качественную идентификацию пиков веществ, сопоставляя относительное время удерживания пиков, полученное в результате анализа пробы, и среднее относительное время удерживания для определяемых веществ, полученное при проведении анализов градуировочных растворов (табл. 2). Если относительное время удерживания пика находится внутри интервала ±3 стандартных отклонения относительного времени удерживания известного вещества, тогда идентификация может рассматриваться как позитивная.

Вычисляют массовую концентрацию определяемого вещества ($X_i$, мг/м$^3$) в пробе по формуле:

$$X_i = \frac{Q_i \times I_{ст}}{F \times Q_{ст} V_н} \qquad (5)$$

где:

$Q_i$ - площадь пика определяемого вещества на хроматограмме i - ой пробы.

$Q_{ст}$ - площадь пика внутреннего стандарта на хроматограмме i - ой пробы.

$I_{ст}$ - количество добавленного внутреннего стандарта, $I_{ст} = C_{ст} \times V_{ст} = 0.001$ мг.

F - коэффициент относительной чувствительности вещества, полученный в результате градуировки прибора.

$V_н$ - объем отобранной на трубку пробы воздуха и приведенный к нормальным условиям, м$^3$.

Объем отобранной пробы приводится к нормальным условиям (0 °С, 101,33 кПа для промышленных выбросов) или стандартным условиям (20 $^0$С, 101,33 кПа для рабочей зоны) по формуле:

$$V_. = \frac{V_р \times T \times (B_i - P)}{(T + t) \times 101{,}33} \qquad (6)$$

где: $V_н$ - объем газа, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям, м$^3$;

$V_р$ - объем пробы газовых выбросов, м$^3$;

$B_i$ - атмосферное давление во время отбора пробы, кПа;

P - разрежение у реометра, кПа;

t - температура воздуха во время отбора пробы, °С.

T - для нормальных условий 273°, для стандартных условий 293°.

## 11. Контроль точности результатов измерений.

### 11.1. Периодический контроль стабильности коэффициентов относительной чувствительности.

Контроль проводят не реже одного раза в квартал, а также при смене колонки, промывке детектора и т.п. Частота контроля может быть увеличена при большой интенсивности работы прибора. Контроль проводят по растворам 5-6 веществ наиболее часто встречающихся в пробах. Растворы приготавливают в соответствии с п.8.4. Используют два раствора, в которых массовые концентрации определяемых веществ находятся в начале и конце рабочего диапазона. Каждый раствор вводят в хроматограф два раза. Обработку результатов проводят в соответствии с п. 10.
Результаты контроля считают положительными при выполнении условия:

$$\frac{(F_1 - F)}{F} \times 100 \le 20\% \qquad (8)$$

где F - ранее установленное значение коэффициента относительной чувствительности;
$F_1$ - рассчитанное значение коэффициента относительной чувствительности.
При отрицательных результатах контроля необходимо провести градуировку прибора в соответствии с п. 7.6.

### 11.2. Контроль сходимости и погрешности результатов измерений.

Контроль осуществляется на этапе освоения методики, либо по требованию организации, которая контролирует лабораторию, применяющую настоящую методику.
Контроль осуществляют путём анализа модельной смеси, приготовленной на аттестованном в установленном порядке термодиффузионном генераторе, укомплектованном источниками микропотока ИБЯЛ. 419319.013 ТУ-95. Концентрация определяемых веществ в смеси должна находиться в диапазоне МВИ и устанавливается с относительной погрешностью не более ± 8 %.. При контроле проводят отбор и анализ (при одинаковых условиях) двух параллельных проб. Измерение и обработка результатов проводятся в соответствии с п.п. 9, 10 методики.
Результаты контроля считают положительными при выполнении условия 9 (для P=0,95) и 10 (для P=0,90):

$$\frac{|C_{1i} - C_{2i}|}{0{,}5(C_{1i} + C_{2i})} \times 100 \le 20\% \qquad (9)$$

где $C_{1i}$ и $C_{2i}$ – первый и второй результаты измерений массовой концентрации i-го компонента.

$$\frac{|Ci^* - C_i|}{Ci^*} \times 100 \le 21\% \qquad (10)$$

где $Ci^*$ и $C_i$ - соответственно заданное и среднее (по результатам двух измерений) значения массовой концентрации i-го компонента.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
"ВНИИМ им.Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА"
190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19
Факс: 7 (812) 113-01-14, телефон: 7 (812) 251-76-01, e-mail: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

# СВИДЕТЕЛЬСТВО

## об аттестации
## методики выполнения измерений

0023

**№ 242/113 - 2006**

Методика выполнения измерений массовой концентрации органических веществ в воздухе рабочей зоны и выбросах промышленных предприятий (химических, машиностроительных, строительных материалов, целлюлозно-бумажных, мусороперерабатывающих) и средств транспорта, разработанная ООО «Мониторинг», г. Санкт-Петербург, НИИ ГП и ЭЧ, г. Санкт-Петербург, БАП «Хромдет-Экология» г. Москва и регламентированная в «Методике выполнения измерений массовой концентрации органических веществ в воздухе рабочей зоны и выбросах предприятий газохроматографическим методом с фотоионизационым детектором» М-МВИ-183-06, аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

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

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

Дата выдачи свидетельства 23 октября 2006 г.

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

# МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Расширенная неопределённость измерений (при коэффициенте охвата k=2): $U_i$=0,25 $X_i$, мг/м$^3$, где $X_i$-массовая концентрация i-ого вещества, мг/м$^3$.

*Примечание – Указанная неопределённость соответствует границам относительной погрешности ± 25 % при доверительной вероятности 0.95.*

| Определяемое вещество | Диапазон измерений массовой концентрации определяемого вещества, мг/м$^3$ |
|---|---|
| анилин | 0.5 - 500 |
| ацетон | 0.5 - 500 |
| ацетофенон | 0.05 - 150 |
| бензол | 0.05 - 500 |
| бромбензол | 0.05 - 500 |
| декан | 0.15 - 500 |
| дифенил | 0.05 - 150 |
| о-дихлорбензол | 0.05 - 150 |
| додекан | 0.15 - 500 |
| м,п-ксилолы | 0.05 - 500 |
| о-ксилол | 0.05 - 500 |
| кумол | 0.05 - 500 |
| мезитилен | 0.05 - 500 |
| α-метилнафталин | 0.05 - 500 |
| α-метилстирол | 0.05 - 500 |
| метилэтилкетон | 0.05 - 500 |
| нафталин | 0.15 - 150 |
| нитробензол | 0.15 - 150 |
| нонан | 0.15 - 500 |
| октан | 0.15 - 500 |
| стирол | 0.05 - 500 |
| тетрадекан | 0.15 - 500 |
| тетрахлорэтилен | 0.15 - 500 |
| толуол | 0.05 - 500 |
| тридекан | 0.15 - 500 |
| трихлорэтилен | 0.05 - 500 |
| ундекан | 0.15 - 500 |
| фенол | 0.05 - 500 |
| хлорбензол | 0.05 - 500 |
| этилацетат | 1.5 - 1500 |
| этилбензол | 0.05 - 500 |

Нормативы и бюджет неопределённости приведены в приложении к настоящему свидетельству.

ПРИЛОЖЕНИЕ
к свидетельству об аттестации №242/113-2006



**Нормативы**

| Наименование операции | № пункта в документе на МВИ | Контролируемая (проверяемая) характеристика | Норматив |
|---|---|---|---|
| Проверка премлемости коэффициентов относительной чувствительности | 7.6.1 | Размах коэффициентов относительно среднего значения | 30 % (P=0,95) |
| Контроль стабильности коэффициентов относительной чувствительности | 11.1 | Относительное отклонение полученного значения коэффициента от ранее установленного | ± 20 % |
| Контроль сходимости и погрешности результатов измерений (с использованием генератора газовых смесей) | 11.2 | Модуль разности результатов измерений для двух параллельно отобранных проб относительно среднего значения | 20 % (P=0,95) |
| | | Модуль относительного отклонения среднего для двух результатов измерения от заданного значения массовой концентрации вещества в смеси | 21 % (P=0,90) |

**Старший научный сотрудник** **И.М. Вишняков**
Тел. (812) – 3239643

ПРИЛОЖЕНИЕ
к свидетельству об аттестации №242/113-2006



**Бюджет неопределенности**

| № п/п | Источник неопределенности | Тип оценки | Относительная стандартная неопределенность, % |
|---|---|---|---|
| 1 | Объём отобранной пробы | B | $u_o$=4 |
| 2 | Массовая доля основного вещества | B | $u_{гх}$=4 |
| 3 | Приготовление смеси взвешиванием | B | $u_{гр}$=3 |
| 4 | Коэффициент относительной чувствительности | B | $u_p$=8 |
| 5 | Стандартное отклонение результатов измерений в условиях повторяемости | A | $u_\rho$ =7 |
| **Суммарная стандартная неопределенность** | | | **12** |
| **Расширенная неопределенность (*k*=2)** | | | U = 24<br>**Принято:25** |

**Старший научный сотрудник** **И.М. Вишняков**
Тел. (812) – 3239643

gost.e-ecolog.ru