ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГБУ
«Федеральный центр анализа и
оценки техногенного воздействия»



В.В. Новиков

«23» марта 2017 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОЗДУХА

МЕТОДИКА (МЕТОД) ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ (НЕФТЕПРОДУКТОВ) (СУММАРНО) В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ, ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ, ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОНЦЕНТРАТОМЕРОВ СЕРИИ КН

ПНД Ф 13.1:2:3.74-2012

(ФР.1.31.2017.26182)

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
(Издание 2017 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации методики измерений принадлежит ООО «Производственно-экологическое предприятие «СИБЭКОПРИБОР».

Методика измерений аттестована Федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет») (Аттестат аккредитации № 01.00143-2013 от 11.12.2013 г.), рассмотрена и одобрена Федеральным государственным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГБУ «ФЦАО»).

Настоящее издание методики выпущено взамен предыдущего издания ПНД Ф действует до выхода нового издания.

Методика зарегистрирована в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений. Информация о методике представлена на сайтах gost.e-ecolog.ru в разделе «Сведения об аттестованных методиках (методах) измерений» и gost.e-ecolog.ru разделе «Методики анализа».

Заместитель директора
ФГБУ «ФЦАО» А.Б. Сучков

Разработчик:

ООО «Производственно-экологическое предприятие «СИБЭКОПРИБОР»
Адрес: 630058, г. Новосибирск, ул. Русская, д. 41
Телефон: (383) 306-58-67, 306-62-14, 306-62-31
Факс: (383) 306-58-67, 306-62-14
E-mail: gost.e-ecolog.ru
Сайт: gost.e-ecolog.ru (сибэкоприбор.рф)

Директор
ООО «ПЭП «СИБЭКОПРИБОР» Ю.Г. Василенко

Содержание

1 Назначение и область применения 4
2 Нормативные ссылки 4
3 Приписанные характеристики показателей точности измерений 6
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы 7
5 Метод измерений 9
6 Требования безопасности и охраны окружающей среды 10
7 Требования к квалификации операторов 10
8 Требования к условиям измерений 10
9 Подготовка к выполнению измерений 11
10 Выполнение измерений 18
11 Обработка результатов измерений 20
12 Оформление результатов измерений 21
13 Процедуры обеспечения достоверности измерений 22
Библиография 25

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику (метод) измерений массовой концентрации углеводородов (нефтепродуктов) (суммарно) в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах методом ИК-спектрофотометрии с применением концентратомеров серии КН.

Методика предназначена для контроля выбросов углеводородов (нефтепродуктов) в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах.

Диапазон измерений от 1 до 500 мг/м^3.

В соответствии с ГОСТ 12.1.005-88 ПДК суммы алифатических углеводородов (C_1–C_{10}) в воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах (в пересчёте на углерод) – 300 мг/м^3.

В соответствии с ГН 2.1.6.1338-03 углеводороды предельные (C_{12}–C_{19}) (в пересчёте на углерод) – 1,0 мг/м^3.

Мешающее влияние веществ, присутствующих в пробе воздуха, устраняется в процессе пробоподготовки.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем документе использованы ссылки на следующие документы по стандартизации:

ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

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

ГОСТ Р 51945-2002 Аспираторы. Общие технические условия

ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ 12.0.004-2015 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.0.230-2007 Система стандартов безопасности труда. Системы управления охраной труда. Общие требования

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 рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.016-79 Система стандартов безопасности труда. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ

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

ГОСТ 17.2.3.01-86 Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3956-76 Силикагель технический. Технические условия

ГОСТ 4166-76 Реактивы. Натрий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 5556-81 Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия

ГОСТ 6217-74 Уголь активный древесный дроблёный. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 8136-85 Оксид алюминия активный. Технические условия

ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 10727-2015 Нити стеклянные однонаправленные. Технические условия

ГОСТ 14919-83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия

ГОСТ 19908-90 Тигли, чаши, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия

ГОСТ 20288-74 Углерод четырёххлористый. Технические условия

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 28498-90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГН 2.1.6.1338-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населённых мест

РМГ 76-2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

РД 52.04.186-89 Руководство по контролю загрязнения атмосферы

ПНД Ф 12.1.1-99 Методические рекомендации по отбору проб при определении концентрации вредных веществ (газов и паров) в выбросах промышленных предприятий

Примечание – При использовании настоящего документа целесообразно проверить действие ссылочных стандартов на территории Российской Федерации по соответствующему указателю стандартов, составленному на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменён (изменён), то при пользовании настоящим документом следует руководствоваться заменяющим (изменённым) стандартом. Если ссылочный стандарт отменён без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

3.1 Погрешность измерений соответствует характеристикам, приведённым в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, относительные значения показателя точности при доверительной вероятности P = 0,95

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель точности [1] (границы относительной погрешности при доверительной вероятности P = 0,95), ± δ, %
от 1 до 5 включ.	25
св. 5 до 50 включ.	20
св. 50 до 500 включ.	14

3.2 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 измерений в лаборатории.

[1] Соответствует расширенной относительной неопределённости с коэффициентом охвата k = 2

4 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений массовой концентрации углеводородов (нефтепродуктов) применяют следующие средства измерений, стандартные образцы, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

4.1 Средства измерений

Концентратомеры серии КН:

- концентратомер КН-3, № 44670-10 в Государственном реестре средств измерений (диапазон измерений нефтепродуктов в углероде четырёххлористом (0 – 100) мг/дм^3, пределы допускаемой основной абсолютной погрешности измерений ± (0,5 + 0,05 C_X) мг/дм^3) по [1] или
- концентратомер КН-2м, № 44669-10 в Государственном реестре средств измерений (диапазон измерений нефтепродуктов в углероде четырёххлористом (0 – 250) мг/дм^3, пределы допускаемой основной абсолютной погрешности измерений ± (0,5 + 0,05 C_X) мг/дм^3) по [2] или
- концентратомер КН-2, № 17664-98 в Государственном реестре средств измерений (диапазон измерений нефтепродуктов в углероде четырёххлористом (0 – 100) мг/дм^3, предел допускаемой основной приведённой погрешности измерений от верхнего предела измерений ± 2 %) по [3]

Весы лабораторные электронные ЛВ-210-А класса точности I (специальный), с наибольшим пределом взвешивания 210 г по ГОСТ Р 53228

Пипетки 1-2-1-5, 1-2-1-10, 1-2-1-25 по ГОСТ 29227

Колбы мерные 2-50-2 по ГОСТ 1770

Шприц гамильтоновский жидкостной вместимостью от 50 до 500 мкл с допустимой погрешностью от номинальной вместимости ± 1,0 %

Аспиратор для отбора проб по ГОСТ 51945

4.2 Стандартные образцы

При выполнении измерений используют:

- государственный стандартный образец (ГСО 7822-2000) состава раствора нефтепродуктов (углеводородов) в четырёххлористом углероде: аттестованное значение – масса нефтепродуктов (углеводородов) 50,00 мг; границы абсолютной погрешности аттестованного значения ± 0,25 мг при P = 0,95

4.3 Вспомогательные устройства

Колбы КН-1-100-14/23 по ГОСТ 25336
Воронки В-36-80 ХС по ГОСТ 25336
Сорбционная трубка из молибденового стекла или кварца
Штатив для сорбционной трубки
Силиконовая трубка длиной 3 см и диаметром 4 мм
Бутыли из стекла вместимостью 1 $дм^3$ для отбора и хранения проб
Шкаф сушильный общелабораторный, обеспечивающий поддержание температуры от 105 до 110 °С
Печь муфельная ПМ-8 по [4]
Экстрактор лабораторный ЭЛ-1 по ИШВЖ.002 ПС
Установка из стекла для перегонки растворителей:
- колба К-1-1000-29/32 по ГОСТ 25336;
- дефлегматор 300-19/26-19/26 ТС по ГОСТ 25336;
- холодильник ХПТ-1-300-14/23 ХС по ГОСТ 25336;
- плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919;
- жидкостный стеклянный термометр типа Б с диапазоном измеряемых температур от 0 до 150 °С по ГОСТ 28498
Воронки ВД-3-250 ХС по ГОСТ 25336
Стакан В-1-50 ТХС по ГОСТ 25336
Стакан СВ-14/8 по ГОСТ 25336
Сито с диаметром отверстий (0,20 – 0,25) мм
Холодильник бытовой, обеспечивающий температуру (0 – 5) °С
Эксикатор по ГОСТ 25336
Деревянная палочка
Чашка выпарительная 3 по ГОСТ 9147 или тигель В-100 по ГОСТ 19908
Шпатель

4.4 Реактивы и материалы

Четырёххлористый углерод (тетрахлорметан), х.ч. по ГОСТ 20288 или для экстракции из водных сред, х.ч. по[5]
Уголь активированный АГ-3 (БАУ) с удельной поверхностью (600–800) $м^2/г$ по ГОСТ 6217
Оксид алюминия для хроматографии по [6] или по ГОСТ 8136
Натрий сернокислый, ч. по ГОСТ 4166
Вода дистиллированная по ГОСТ 6709
Кислота серная, х.ч. по ГОСТ 4204
Кислота азотная, х.ч. по ГОСТ 4461
Стекловолокно или стекловата по ГОСТ 10727

Силикагель марки КСКГ по ГОСТ 3956
Вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556

Примечания

1 Использование других ИК анализаторов, кроме концентратомеров серии КН, не допускается.

2 Допускается использование ГСО состава раствора углеводородов (нефтепродуктов) в четырёххлористом углероде другого типа с аналогичными метрологическими характеристиками.

В этом случае приготовление основного раствора следует проводить в соответствии с инструкцией по применению данного ГСО, погрешность по процедуре приготовления не должна превышать 1 %.

3 Допускается использование других средств измерений (весы аналитические, пипетки, мерная посуда, сито и т.д.) и вспомогательного оборудования с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных. Допускается использование реактивов аналогичной или более высокой квалификации, изготовленных по другой нормативной документации, в том числе импортных.

5 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод измерения массовой концентрации углеводородов (суммарно) в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах основан на зависимости интенсивности поглощения С-Н связей в инфракрасной области спектра от массовой концентрации углеводородов в растворе четырёххлористого углерода.

Определяемые углеводороды улавливают в сорбционной трубке, заполненной активированным углем АГ-3 (БАУ) и оксидом алюминия, десорбируют их четырёххлористым углеродом в герметичный приёмный сосуд.

Отделение углеводородов от сопутствующих полярных органических соединений других классов происходит как на оксиде алюминия, так и на активированном угле АГ-3 (БАУ).

Измеряют массовую концентрацию углеводородов в элюате в инфракрасной области спектра при длине волны (2930 ± 70) $см^{-1}$.

6 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

6.1 При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

6.2 При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на используемый прибор.

6.3 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ не должно превышать допустимых концентраций по ГОСТ 12.1.005.

6.4 Организация обучения работающих безопасности труда проводится по ГОСТ 12.0.004.

6.5 Утилизацию используемых растворов после выполнения измерений проводят в соответствии с «Инструкцией по утилизации растворов», разработанной в организации.

6.6 Требования охраны окружающей среды должны соответствовать ГОСТ 12.0.230.

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие высшее или среднее специальное химическое образование и опыт работы в химической лаборатории, прошедших соответствующий инструктаж, освоивших метод в процессе тренировки, получивших удовлетворительные результаты контрольных измерений.

8 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

При приготовлении растворов и подготовке проб к измерениям соблюдают следующие внешние условия:

- температура окружающего воздуха от 15 до 25 °С;
- относительная влажность воздуха при 25 °С от 30 до 80 %;
- атмосферное давление от 630 до 800 мм рт. ст. (от 84,0 до 106,7 кПа);

Выполнение измерений на приборах проводят в условиях, указанных в руководстве по эксплуатации к ним.

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: отбор проб, подготовка посуды, реактивов и материалов, приготовление растворов, подготовка концентратометра, контроль стабильности градуировочной характеристики.

9.1 Отбор проб

Отборы проб проводят в соответствии с требованиями документов по стандартизации:

- атмосферного воздуха – РД 52.04.186, ГОСТ 17.2.3.01;
- воздуха рабочей зоны – ГОСТ 12.1.005;
- промышленных выбросов – ПНДФ 12.1.1.

Примечание – Возможно использование других нормативных документов, устанавливающих требования к атмосферному воздуху, воздуху рабочей зоны и промышленных выбросов.

Анализируемые пробы воздуха отбирают в сорбционные трубки, подготовленные по 9.2.7.

Для этого воздух прокачивают через сорбционную трубку с объёмным расходом (1,0 – 1,5) $дм^3$/мин. Для определения 0,5 ПДК следует отобрать пробу воздуха объёмом 40 $дм^3$.

После окончания отбора пробы концы трубки закрывают полиэтиленовыми или стеклянными заглушками и отправляют в лабораторию для анализа. Срок хранения отобранных проб при температуре не выше 20 °С – 1 сутки.

9.2 Подготовка посуды, реактивов и материалов

9.2.1 Подготовка посуды и измерительной кюветы

При выполнении измерений массовой концентрации углеводородов необходимо тщательно соблюдать чистоту химической посуды.

Для мытья химической посуды разрешается использовать концентрированные серную и азотную кислоты.

Запрещается использовать для мытья все виды синтетических моющих средств.

Кювету промыть не менее трёх раз четырёххлористым углеродом, подготовленным по 9.2.3.

Посуду, предназначенную для приготовления растворов, сбора экстракта и элюата, тщательно вымыть, ополоснуть не менее двух раз дистиллированной водой, высушить и затем ополоснуть четырёххлористым углеродом, подготовленным по 9.2.3, объёмом, достаточным для заполнения измерительной кюветы.

Для контроля чистоты указанной посуды четырёххлористый углерод, собранный после ополаскивания, заливают в кювету и измеряют массовую концентрацию нефтепродуктов (углеводородов) в соответствии с 10.2.

Если измеренное значение массовой концентрации нефтепродуктов (углеводородов) не превышает 0,6 мг/дм^3, то посуда и кювета пригодны для работы. При превышении указанного значения подготовку посуды и кюветы необходимо повторить.

Рекомендуется иметь отдельный набор посуды, который используется только для определения углеводородов.

Категорически запрещается смазывать шлифы и краны делительных воронок всеми видами смазок!

9.2.2 Подготовка натрия сернокислого

Перед употреблением натрий сернокислый высушивают при температуре (105 – 110) °С в течение 8 часов в сушильном шкафу, охлаждают и хранят в эксикаторе. Срок хранения составляет 1 месяц.

9.2.3 Подготовка четырёххлористого углерода

Проверяют чистоту каждой партии четырёххлористого углерода в соответствии с руководством по эксплуатации используемого концентратомера.

Если показание не превышает 20,0 мг/дм^3, то четырёххлористый углерод пригоден для работы. В противном случае выполняют очистку четырёххлористого углерода следующим образом.

В делительную воронку экстрактора ЭЛ-1 вместимостью 1 дм^3 помещают 0,4 дм^3 четырёххлористого углерода, добавляют 0,5 дм^3 дистиллированной воды и перемешивают в течение 1 минуты. Слой четырёххлористого углерода сливают в колбу.

Процедуру повторяют с новой порцией дистиллированной воды.

К промытому четырёххлористому углероду добавляют около 10 г безводного сульфата натрия, подготовленного по 9.2.2, и, периодически перемешивая, выдерживают (10 – 15) минут.

Обезвоженный четырёххлористый углерод декантируют в перегонную колбу и перегоняют при температурном интервале от 76 до 78 °С, собирая отдельно первые (50 – 60) см^3 (затем отбрасывают), основную фракцию (собственно очищенный четырёххлористый углерод) и оставляя в перегонной колбе около 50 см^3 четырёххлористого углерода.

При проведении очистки четырёххлористого углерода в экстракторе ЭЛ-1 руководствуются паспортом на ЭЛ-1. В случае отсутствия экстрактора ЭЛ-1 допускается проводить очистку в делительной воронке путём встряхивания.

9.2.4 Подготовка активированного угля марки АГ-3 (БАУ)

Активированный уголь АГ-3 (БАУ) просеивают через сито и используют фракцию (0,20 – 0,25) мм, промывают четырёххлористым углеродом, подготовленным по 9.2.3, так, чтобы четырёххлористый углерод закрывал слой активированного угля, далее его высушивают на воздухе в вытяжном шкафу, прокаливают в чашке выпарительной или в тигле муфельной печи при температуре (250 – 300) °С в течение (4 – 6) часов, охлаждают до температуры 150 °С.

Затем сорбент переносят в эксикатор и охлаждают до температуры окружающего воздуха.

Срок хранения активированного угля в плотно закрытой таре составляет 1 месяц.

9.2.5 Подготовка оксида алюминия

Оксид алюминия просеивают через сито и используют фракцию (0,20 – 0,25) мм. Затем оксид алюминия промывают четырёххлористым углеродом, подготовленным по 9.2.3, так, чтобы четырёххлористый углерод закрывал слой оксида алюминия.

Далее его высушивают на воздухе в вытяжном шкафу, прокаливают в фарфоровой чашке в муфельной печи при температуре (550 – 600) °С в течение 4 часов, охлаждают до (100 – 200) °С в печи, после чего помещают в эксикатор и охлаждают до температуры окружающего воздуха.

Если при прокаливании оксид алюминия приобретает жёлтую окраску, то его бракуют.

Срок хранения подготовленного таким образом оксида алюминия в плотно закрытой таре составляет 1 месяц.

9.2.6 Подготовка стекловолокна или стекловаты

Стекловолокно или стекловату выдерживают в разбавленной (1:1) серной или азотной кислоте в течение 12 часов, промывают водопроводной, затем дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу.

Примечание – Допускается использование ваты медицинской по ГОСТ 5556 (хлопковой, не синтетической!). Перед использованием вату тщательно промывают четырёххлористым углеродом и высушивают при комнатной температуре.

9.2.7 Подготовка сорбционной трубки

Сорбционная трубка, изготовленная из молибденового стекла или кварца, имеет длину 120 мм и внутренний диаметр 4,5 мм.

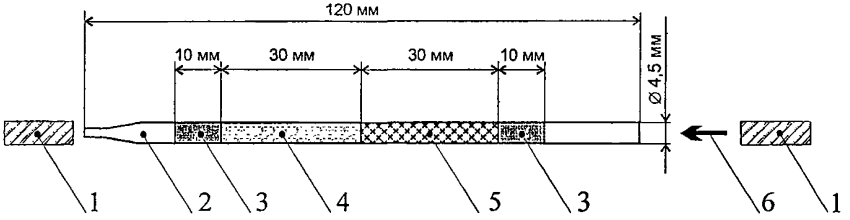
В нижнюю часть вымытой и просушенной трубки, в соответствии с рисунком 1, помещают слой стекловолокна или стекловаты, подготовленных по 9.2.6, и уплотняют на глубину 10 мм.

Затем в трубку последовательно засыпают 100 мг прокалённого активированного угля АГ-3 (БАУ), подготовленного по 9.2.4, и 300 мг прокалённого оксида алюминия, подготовленного по 9.2.5. Далее вновь помещают слой стекловолокна или стекловаты и уплотняют на глубину 10 мм.

Для обеспечения равномерной плотности набивки сорбенты засыпают непрерывным потоком и уплотняют при лёгком постукивании по трубке деревянной палочкой до прекращения движения слоя сорбента.

Через подготовленную сорбционную трубку пропускают (20 – 25) $см^3$ четырёххлористого углерода. Объёмный расход подачи четырёххлористого углерода составляет (3 – 4) $см^3$/мин.

После прохождения через сорбционную трубку раствор собирают в колбу с притёртой пробкой, затем его заливают в кювету и измеряют массовую концентрацию углеводородов в соответствии с 10.2.



1 – заглушка полиэтиленовая или стеклянная;
2 – трубка стеклянная со специально оттянутым концом;
3 – слой стеклоткани или стекловолокна;
4 – слой активированного угля;
5 – слой оксида алюминия;
6 – направление прокачки воздуха и подачи растворителя.

Рисунок 1 – Сорбционная трубка

Сорбционную трубку признают пригодной для выполнения измерений, если измеренное значение массовой концентрации углеводородов в растворе не превышает 0,6 мг/$дм^3$.

При превышении указанного значения сорбционную трубку промывают новыми порциями четырёххлористого углерода. Активированный уголь и оксид алюминия используют однократно.

По окончании подготовки сорбционную трубку с заглушенными концами помещают для хранения в промытый и тщательно просушенный эксикатор, на дно которого насыпают слой сухого силикагеля марки КСК, а по бокам располагают марлевые мешочки с активированным углем.

Срок хранения сорбционных трубок 1 неделя.

9.3 Приготовление растворов

9.3.1 Приготовление основного раствора нефтепродуктов (углеводородов) массовой концентрации 1000 мг/дм^3

Основной раствор готовят из ГСО 7822-2000 (НП-Сиб) состава раствора нефтепродуктов (углеводородов) в четырёххлористом углероде следующим образом.

Ампулу вскрывают, раствор из ампулы аккуратно, без потерь переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 через воронку.

Отбирают пипеткой 3 см^3 четырёххлористого углерода и ополаскивают им ампулу. Раствор после ополаскивания ампулы сливают в мерную колбу. Процедуру ополаскивания повторяют 5 раз, каждый раз новой порцией четырёххлористого углерода.

Затем тщательно обмывают поверхность воронки, доводят объём раствора до метки четырёххлористым углеродом и тщательно перемешивают.

Массовая концентрация полученного раствора 1000 мг/дм^3.

Относительная погрешность приготовления не превышает 1,5 %.

Раствор допускается хранить в холодильнике при температуре (0 – 5) °С не более 6 месяцев.

Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 30 минут.

Основной раствор готовят заново в случае смены партии четырёххлористого углерода.

9.3.2 Приготовление рабочего раствора нефтепродуктов (углеводородов) массовой концентрации 100 мг/дм^3

Рабочий раствор готовят разбавлением основного раствора.

Для этого в мерную колбу с притёртой пробкой вместимостью 50 см^3 вносят пипеткой 5,0 см^3 основного раствора и доводят объём раствора в колбе до метки четырёххлористым углеродом и тщательно перемешивают.

Массовая концентрация полученного раствора 100 мг/дм^3.

Относительная погрешность приготовления не превышает 1,5 %.

Раствор допускается хранить в холодильнике при температуре (0 – 5) °С не более 1 месяца.

Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 30 минут.

Рабочий раствор используют для установки исходных значений в соответствии с 9.4.

9.3.3 Приготовление градуировочных растворов нефтепродуктов (углеводородов)

Градуировочные растворы готовят непосредственно перед использованием путём разбавления рабочего раствора.

Для этого в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ вносят пипеткой последовательно 25,0; 10,0; 5,0; 2,5 $см^3$ рабочего раствора и доводят объёмы растворов в колбах до метки четырёххлористым углеродом. Растворы тщательно перемешивают.

Массовая концентрация нефтепродуктов (углеводородов) в полученных растворах составляет 50, 20, 10, 5 $мг/дм^3$ соответственно. Относительная погрешность приготовления не превышает 1,5 %.

Градуировочные растворы используют для контроля работоспособности концентратомера в области измеряемых значений массовых концентраций углеводородов.

9.3.4 Раствор азотной (серной) кислоты (1:1)

В термостойкой посуде смешивают равные объёмы дистиллированной воды и концентрированной азотной либо серной кислоты. ***Кислоту осторожно приливают к воде.***

Срок хранения раствора в склянке с притёртой пробкой – 1 месяц.

9.4 Подготовка и использование концентратомера

Подготовку к работе, установку исходных значений и контроль работоспособности концентратомера серии КН осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации.

Для установки исходных значений используют четырёххлористый углерод, применяемый при проведении анализа, и рабочий раствор нефтепродуктов массовой концентрации 100 $мг/дм^3$, приготовленный из этого же четырёххлористого углерода.

9.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Проверку стабильности градуировочной характеристики проводят непосредственно после установки исходных значений по 9.4.

Проверка состоит в измерении массовой концентрации нефтепродуктов (углеводородов) в одном или нескольких растворах (9.3.3) в режиме «НЕФТЕПРОДУКТЫ».

Измеряют массовую концентрацию нефтепродуктов (углеводородов) в приготовленном растворе и сравнивают её с аттестованным значением массовой концентрации нефтепродуктов (углеводородов) в градуировочном растворе. Для каждого раствора проводят не менее двух измерений массовой концентрации нефтепродуктов (углеводородов) в градуировочных растворах. Первый результат измерений не учитывают.

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого градуировочного раствора следующего условия:

$$| X_i - C | \le \Delta_{СИ}, \quad (1)$$

где X_i – результат i-го контрольного измерения массовой концентрации нефтепродуктов (углеводородов) в градуировочном растворе, мг/дм^3;

C – аттестованное значение массовой концентрации нефтепродуктов (углеводородов) в градуировочном растворе, мг/дм^3;

$\Delta_{СИ}$ – предел допускаемой основной абсолютной погрешности измерения, мг/дм^3, рассчитанный по формуле

$$\Delta_{СИ} = 0{,}50 + 0{,}05 \cdot C \quad (2)$$

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного градуировочного раствора, необходимо выполнить повторное измерение этого раствора для исключения результата, содержащего грубую погрешность. Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют и устраняют причины и повторяют контроль с использованием других растворов, предусмотренных методикой.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал или при смене партий реактивов

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Десорбция углеводородов

Сорбционную трубку с отобранной пробой закрепляют вертикально в штативе либо в другом приспособлении.

На верхний конец сорбционной трубки надевают силиконовую трубку (длина 3 см, внутренний диаметр 4 мм). Затем шприцем отбирают объём четырёххлористого углерода, в соответствии с таблицей 2, и пропускают его через сорбенты с объёмным расходом (3 – 4) $см^3$/мин.

Дают раствору протечь через колонку. Анализируемый раствор собирают в коническую колбу с притёртой пробкой.

Таблица 2 – Объём четырёххлористого углерода для пропускания через сорбционную трубку в зависимости от диапазона измерений

Диапазон измерений, $мг/м^3$	Объём четырёххлористого углерода, $см^3$
от 1 до 50 включ.	10
св. 50 до 500 включ.	20

10.2 Проведение измерений

Проведение измерений осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации концентратомера.

Измерительную кювету, подготовленную по 9.2.1, предварительно ополаскивают небольшим количеством анализируемого раствора, а затем заполняют им кювету.

Устанавливают кювету в прибор и измеряют массовую концентрацию углеводородов в растворе в режиме «НЕФТЕПРОДУКТЫ», считывая показания прибора.

В случае если массовая концентрация углеводородов превышает верхнюю границу диапазона измерений прибора, то разбавляют раствор четырёххлористым углеродом, подготовленным по 9.2.3.

Затем раствор заливают в кювету, которую предварительно ополаскивают этим раствором, устанавливают в прибор и производят измерение.

Примечание – Раствор разбавляют не более чем в 20 раз. Разбавление раствора проводят четырёххлористым углеродом, который использовался при анализе.

10.3 Определение углеводородов в холостой пробе

10.3.1 Перед проведением анализа серии проб определяют массовую концентрацию углеводородов в холостой пробе.

Для этого через подготовленную по 9.2.7 сорбционную трубку пропускают 10 $см^3$ четырёххлористого углерода. Дают раствору протечь через колонку.

Раствор собирают в коническую колбу с притёртой пробкой, затем его заливают в кювету и измеряют массовую концентрацию углеводородов в соответствии с 10.2.

10.3.2 Если измеренное значение массовой концентрации углеводородов в холостой пробе превышает 0,6 $мг/дм^3$, то выполняют определение повторно и, в случае необходимости, выявляют и устраняют причину загрязнения холостой пробы.

Анализ холостой пробы проводят также при использовании новой партии реактивов.

Результаты анализа холостой пробы учитывают при расчёте массовой концентрации углеводородов в пробе.

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Массовую концентрацию углеводородов X, мг/м^3, в пробе воздуха рассчитывают по формуле

$$X = \frac{X_{изм} \cdot V \cdot K - X_{хол} \cdot V_{хол}}{V_0}, \quad (3)$$

где $X_{изм}$ – результат измерения массовой концентрации углеводородов в растворе на концентратомере, мг/дм^3;

V – объём четырёххлористого углерода, пропущенного через сорбционную трубку для рабочей пробы, см^3;

K – коэффициент разбавления, т.е. соотношение объёмов мерной колбы и аликвоты элюата (учитывается при разбавлении по 10.2);

$X_{хол}$ – результат измерения массовой концентрации углеводородов в растворе холостой пробы, мг/дм^3;

$V_{хол}$ – объём четырёххлористого углерода, пропущенного через сорбционную трубку для холостой пробы, см^3, ($V_{хол}$ = 10 см^3);

V_0 – объём воздуха, прокаченного через сорбционную трубку, приведённый к нормальным условиям (в соответствии с ГОСТ 12.1.016-79), по формуле (4), м^3.

Примечание – Коэффициент К рассчитывают и учитывают в случае, если проводят разбавление раствора согласно 10.2.

При сорбционном способе отбора проб V_0 вычисляют по формуле

$$V_0 = \frac{V_t \cdot 293 \cdot P}{(273 + t) \cdot 101{,}3}, \quad (4)$$

где V_t – объём воздуха при температуре t в месте отбора проб, дм^3;

P – атмосферное давление, кПа;

t – температура воздуха в месте отбора пробы, °С.

11.2 За окончательный результат анализа принимают результат единичного измерения массовой концентрации углеводородов в рабочей пробе.

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

12.1 Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний, который оформляют в соответствии с ГОСТ ИСО/МЭК 17025.

Результаты измерений массовой концентрации углеводородов (нефтепродуктов) в пробе, X, мг/м^3, представляют в виде (при подтвержденном в лаборатории соответствии аналитической процедуры требованиям настоящего документа)

$$(X \pm \Delta),\ мг/м^3,\ P = 0{,}95 \quad либо \quad (X \pm U),\ мг/м^3,\ P = 0{,}95 \qquad (5)$$

где X – результат измерений массовой концентрации углеводородов, полученный в соответствии с процедурами по 10.1-10.3, мг/м^3;

Δ – абсолютная погрешность измерений массовой концентрации углеводородов, мг/м^3, вычисляемая по формуле

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X \qquad (6)$$

где δ – относительная погрешность измерений массовой концентрации углеводородов, %. Значения δ приведены в таблице 1.

U – расширенная неопределённость при k = 2, мг/м^3, вычисляемая по формуле

$$U = 0{,}01 \cdot U_{(отн)} \cdot X \qquad (7)$$

где $U_{(отн)}$ – расширенная неопределённость (в относительных единицах), %. Значения $U_{(отн)}$ при k = 2 приведены в таблице 1.

Примечание – Числовые значения результата измерений оканчиваются цифрой того же разряда, что и значение показателя точности методики измерений (абсолютной погрешности измерений массовой концентрации углеводородов).

12.2 Допустимо результат измерений представлять в виде

$$X \pm \Delta_л,\ мг/м^3,\ P = 0{,}95 \qquad (8)$$

при условии, что $\Delta_л < \Delta$,

где $\Delta_л$ – значение показателя точности измерений (доверительные границы абсолютной погрешности измерений), установленное при реализации настоящей методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений;

$$либо\ X \pm U_л,\ мг/м^3,\ P = 0{,}95 \qquad (9)$$

при условии $U_л < U$,

где $U_л$ – значение расширенной неопределённости, установленное при реализации настоящей методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений в лаборатории.

13 ПРОЦЕДУРЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДОСТОВЕРНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Обеспечение достоверности измерений организуют и проводят путём проведения проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости, оперативного контроля процедуры измерений и контроля стабильности результатов измерений в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725 и РМГ 76.

13.1 Проверка приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости

13.1.1 Проверку приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости, проводят по результатам измерений массовой концентрации углеводородов в образцах для контроля (ОК).

Образцы для контроля готовят на основе стандартных образцов состава раствора нефтепродуктов или основного раствора в зависимости от диапазона измеряемых массовых концентраций углеводородов (нефтепродуктов) в пробе.

Образец для контроля гамильтоновским шприцем вносят в сорбционную трубку, подготовленную по 9.2.7. Затем через сорбционную трубку пропускают четырёххлористый углерод. Раствор собирают в колбу с притёртой пробкой. Объём четырёххлористого углерода в зависимости от диапазона измерений приведён в таблице 2.

13.1.2 Расхождение между единичными результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости

$$|X_1 - X_2| \le 0,01R\frac{X_1 + X_2}{2} \qquad (10)$$

где X_1 и X_2 – результаты измерений массовой концентрации углеводородов, полученные в условиях воспроизводимости, мг/м^3;

R – предел воспроизводимости, %. Относительные значения предела воспроизводимости приведены в таблице 3.

При выполнении условия (10) приемлемы оба результата измерений. При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Таблица 3 – Диапазон измерений, относительные значения предела воспроизводимости при вероятности P = 0,95

Диапазон измерений, мг/м^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя единичными результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 1 до 5 включ.	33
Св. 5 до 50 включ.	22
Св. 50 до 500 включ.	14

13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с использованием образцов для контроля

Периодичность получения результатов контрольных процедур и формы их регистрации приводят в документах лаборатории, устанавливающих порядок и содержание работ по организации методов контроля стабильности результатов измерений в пределах лаборатории.

13.2.1 Оперативный контроль процедуры измерений проводят по следующей схеме:

- проведение контрольного измерения и получение результата контрольной процедуры;
- расчёт результата контрольной процедуры (Кк);
- расчёт норматива контроля (К).

Реализация решающего правила контроля – сопоставление результата контрольной процедуры с нормативом контроля и выводы по результатам контроля.

13.2.2 Оперативный контроль процедуры измерений осуществляется с использованием ГСО 7822-2000 (НП-Сиб) состава нефтепродуктов (углеводородов).

Образцы для контроля готовят на основе стандартных образцов состава раствора нефтепродуктов или основного раствора в зависимости от диапазона измеряемых массовых концентраций углеводородов (нефтепродуктов) в пробе.

Образец для контроля гамильтоновским шприцем вносят в сорбционную трубку, подготовленную по 9.2.7. Затем через сорбционную трубку пропускают четырёххлористый углерод. Раствор собирают в колбу с притёртой пробкой. Объём четырёххлористого углерода в зависимости от диапазона измерений приведён в таблице 2.

Анализ образца для контроля проводят в соответствии с прописью методики измерений. Массовую концентрацию углеводородов (нефтепродуктов) в образце для контроля измеряют на концентратомере в соответствии с 10.2.

13.2.3 Результат контрольной процедуры $К_К$ рассчитывают по формуле

$$К_К = |X - C|, \quad (11)$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого компонента в образце для контроля, мг/м^3;

C – аттестованное значение образца для контроля, мг/м^3.

Норматив контроля К рассчитывают по формуле

$$К = \Delta'_Л, \quad (12)$$

где $\Delta'_Л$ – значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное в лаборатории при реализации методики, соответствующее аттестованному значению образца для контроля без учёта процедуры отбора пробы, мг/м^3.

Значение характеристики погрешности рассчитывают по формуле

$$\Delta'_Л = 0{,}01 \cdot \delta'_Л \cdot C, \quad (13)$$

где $\delta'_Л$ – относительное значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное в лаборатории при реализации методики, %.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия

$$К_К \leq К \quad (14)$$

При невыполнении условия (14) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (14) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

Примечание – Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения (15).

$$\delta' = \sqrt{\delta^2 - \Theta_{отб}^2} \quad (15)$$

где δ' – характеристика погрешности без учёта процедуры отбора пробы, %.

$\Theta_{отб}$ – погрешность используемого средства отбора пробы. Значения δ приведены в таблице 1.

13.2.4 Периодичность оперативного контроля процедуры измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в документах лаборатории.

Библиография

[1] ТУ 4215-011-39120772-2009 Концентратомер КН-3. Технические условия.

[2] ТУ 4215-010-39120772-2009 Концентратомер КН-2м. Технические условия.

[3] ИШВЖ.004 ТУ Концентратомер КН-2. Технические условия.

[4] ТУ 79-337-72 Печь муфельная ПМ-8. Технические условия.

[5] ТУ 2631-027-4449317-98 Углерод четырёххлористый (тетрахлорметан) химически чистый для экстракции из водных сред. Технические условия.

[6] ТУ 6-68-164-99 Алюминий окись для хроматографии АОК-63-21. Технические условия.

УДК 535.243

Ключевые слова: массовая концентрация, углеводороды, нефтепродукты, атмосферный воздух, воздух рабочей зоны, промышленные выбросы, метод ИК-спектрофотометрии.

Руководитель разработки:
Директор ООО «ПЭП «СИБЭКОПРИБОР»

Ю.Г. Василенко

«10» февраля 2017 г.

Исполнители:
Главный метролог ООО «ПЭП «СИБЭКОПРИБОР»

Г.Н. Орнацкая

«10» февраля 2017 г.

УТВЕРЖДЕНА	Количественный химический анализ воздуха. Методика (метод) измерений массовой концентрации углеводородов (нефтепродуктов) (суммарно) в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах методом ИК-спектрофотометрии с применением концентратомеров серии КН	МУ 08-47/388	«20» февраля 2017 г.

Руководитель предприятия-разработчика
Директор ООО «ПЭП «СИБЭКОПРИБОР»

Ю.Г. Василенко

«10» февраля 2017 г.

TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30

gost.e-ecolog.ru
e-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО
ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ
№ 08–47/388.01.00143-2013.2017

Количественный химический анализ воздуха. Методика (метод) измерений массовой концентрации углеводородов (нефтепродуктов) (суммарно) в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах методом ИК-спектрофотометрии с применением концентратомеров серии КН,

разработанная обществом с ограниченной ответственностью «Производственно-экологическое предприятие «СИБЭКОПРИБОР» (630058, г. Новосибирск, ул. Русская, д. 41)

и регламентированная в МУ 08–47/388 Количественный химический анализ воздуха. Методика (метод) измерений массовой концентрации углеводородов (нефтепродуктов) (суммарно) в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах методом ИК-спектрофотометрии с применением концентратомеров серии КН, 2017 г, 26 с.

аттестована в соответствии с ФЗ № 102 «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам теоретических и экспериментальных исследований методики измерений.

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям.

Показатели качества методики приведены в Приложении 1.

Проректор по научной работе и инновациям _____ **А.Н. Дьяченко**

Директор Центра метрологии _____ **М.Н. Селехова**

Дата выдачи: 27.02.2017 г.

Приложение 1

Показатели качества методики измерений массовой концентрации углеводородов (нефтепродуктов) (суммарно) в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах методом ИК-спектрофотометрии с применением концентратомеров серии КН:

Таблица 1 - Диапазон измерений, значения показателей точности методики при доверительной вероятности Р=0,95

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности Р=0,95), $\pm\delta$ [1], %
От 1 до 5 включ.	25
Св. 5 до 50 включ.	20
Св. 50 до 500 включ.	14
[1]Соответствует относительному значению расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k=2	

Таблица 2 – Диапазон измерений, относительные значения пределов воспроизводимости при доверительной вероятности Р=0,95

Диапазон измерений, мг/м^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя единичными результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 1 до 5 включ.	33
Св. 5 до 50 включ.	22
Св. 50 до 500 включ.	14

gost.e-ecolog.ru