ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
_____ А. А. Соловьянов
13 апреля 1998г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ДИОКСИДА АЗОТА И АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ (СУММАРНО), ОКСИДА АЗОТА, ТРИОКСИДА СЕРЫ И СЕРНОЙ КИСЛОТЫ (СУММАРНО), ДИОКСИДА СЕРЫ, ХЛОРОВОДОРОДА, ФТОРОВОДОРОДА, ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И АММИАКА В ПРОБАХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСОВ, АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ВОЗДУХА РАБОЧЕЙ ЗОНЫ МЕТОДОМ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

ПНД Ф 13.1:2:3.19-98

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1998 г.
(издание 2008 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику и ФГУ «ФЦАО».

Методика рассмотрена и одобрена Главным управлением аналитического контроля и метрологического обеспечения природоохранной деятельности (ГУАК) и Главным метрологом Минприроды РФ.

Главный метролог
Минприроды РФ С.В.Маркин

Начальник ГУАК Г.М. Цветков

Разработчик:
ЗАО НПФ АналитИнвест
Адрес: 129226, г. Москва, ул. Сельскохозяйственная, д.12а
Телефон: (495) 181 60 12.

ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» Ростехнадзора (ФГУ «ФЦАО»)
(ранее ГУАК)

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

1.1. Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации вредных веществ, обладающих кислотными (диоксид азота и азотная кислота (суммарно), оксид азота, триоксид серы и серная кислота (суммарно), диоксид серы, хлороводород, фтороводород, ортофосфорная кислота) и основными (аммиак) свойствами в промышленных выбросах, воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе методом ионной хроматографии.

1.2. Диапазоны определяемых по данной методике веществ, представлены в табл. 1.

Диапазоны измерений определяемых веществ

Таблица 1

Объект анализа	Время отбора, мин	Скорость отбора, $дм^3$ /час	Диапазоны опр. конц. $мг/м^3$	
			без концентрирования	с концентрированием
	Вещества, обладающие кислотными свойствами			
Атмосферный воздух	30	20	0,5 - 750	0,01-0,5
Воздух рабочей зоны	15	20	1,0-1500	0,02-1,0
Промвыбросы	2	20	7,5 - 12000	0,15-7,5
	Аммиак			
Атмосферный воздух	30	12	0,17-8500	0,034-0,17
Воздух рабочей зоны	15	12	0,35 - 17000	0,007-0,35
Промвыбросы	5	12	1,0-50000	0,02-1,0

1.3. Физико-химические свойства определяемых по данной методике веществ, приведены в табл. 2.

2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Границы относительной суммарной погрешности результата измерения концентрации аниона при доверительной вероятности Р = 0,95 не превышают*) :

- без концентрирования ±15 %
- с концентрированием ±25 %

Примечание

*) соответствует расширенной неопределённости измерений при коэффициенте охвата равном 2.

Физико-химические свойства веществ

Таблица 2

Наименование вещества	Химическая формула	Молекулярная масса	Температура кипения, °С	Плотность при 20 °С, г/см^3
1	2	3	4	5
Оксид азота	NO	30,01	-151,8	1,3402
Диоксид азота	NO_2	46.01	20,7	1,491 при 0 °С
Азотная кислота	HNO_3	63,01	86,0	1,513
Серная кислота	H_2SO_4	98,08	330,0	1,834
Диоксид серы	SO_2	64,04	-10,1	2,927
Хлороводород	HCl	36,46	-85,1	1,639
Фтороводород	HF	20,10	19,9	0,9885 при 13 °С
Ортофосфорная кислота	H_3PO_4	97,995	213,0	1,83 при 18 °С
Аммиак	NH_3	17,03	-33,5	0,771

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1. Средства измерений и вспомогательное оборудование

Хроматографы: «ЦветЯуза», «Цвет-3006», «Стайер»	
Персональный компьютер	
Принтер	
pH-метр «pH-410»	ТУ 4215-008-18294344-01
Кондуктометр «МАРК 603/1»	ТУ 4215-026-39232169-2005
Весы лабораторные тензометрические «ВЛТЭ-150» 2 класса точности	ТУ 4274-002-00226394-2001
Пробоотборное устройство «ПУ-4Эп» электрический (220В, 12В), переносной	ТУ 4215-000-11696625-94
Термометр «4Б-2»	ГОСТ 112-78
Колбы мерные 1-2000-2; 1-1000-2; 1-	ГОСТ1770 -74

100-2; 1-50-2;	
Пипетки 2-2-1; 2-2-2; 2-2-10; 2-2-50;	ГОСТ 29227-91
Пипетки вместимостью 0,1 см3	ГОСТ 29227-91
Бюретки 1-1-2-50-0,1	ГОСТ 29227-91
Цилиндры стеклянные измерительные 3-25; 3-50; 1-1000 с носиком	ГОСТ 1770-74
Стакан лабораторный В-1-100	ГОСТ 1770-74
Мензурка 1000	ГОСТ 1770-74
Шприц медицинский «Рекорд» вместимостью 2 $см^3$	ГОСТ 18137-77

3.2. Посуда и материалы

Бидистиллятор стеклянный БЛ	ТУ 25-11.1592-81
Насос вакуумный «Бегемот»	МРТУ 64-1-86-23
Бутыль для вакуумирования вмести-	ГОСТ 1770-74
Бутыль для приготовления элюента вместимостью 1 $дм^3$	ГОСТ 1770-74
Воронка стеклянная В-56-80 ХС	ГОСТ 25336-82
Воронка делительная ВД-1 -250	ГОСТ 25336-82
Бюкс СВ 34/12	ГОСТ 25336-82
Фильтр Шотта (пор 100)	ГОСТ 9147-80
Воронка Бюхнера d = 70-80 мм	ГОСТ 9147-80
Поглотительные сосуды для поглощения анионов и аммиака	НПО «Химавтоматика»
Флаконы полиэтиленовые вместимостью 100; 500; 1000 $см^3$	ТУ 6-19-110
Холодильник бытовой	ГОСТ 26678-85
Сушильный шкаф ШСУ	ГОСТ 5180
Мешок из фланели (размеры 25х15 см)	
Хирургические перчатки	ТУ 2514-001-54854000-2002
Марля медицинская	ГОСТ 9412-93

ПНД Ф 13.1:2:3.19-98

Ионохроматографические колонки:	
1.Для определения анионов	
а) разделительная колонка (сорбент «Аниекс»)	
б) подавительная колонка (сорбент КРС-8П)	ТУ4215-003-18044127
в) концентрирующая колонка (сорбент «Аниекс»)	
2.Для определения катиона аммония	
а) разделительная колонка (сорбент «Катиекс»)	
б) подавительная колонка (сорбент «АРА»)	

3.3. Реактивы

Вода бидистиллированная	ГОСТ 25101-82
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ 18300 -87
Натрий углекислый б/в, осч	ГОСТ 83-79
Натрий углекислый кислый, хч	ГОСТ 4201- 89
Кислота азотная, стандарт-титр 0,1 н	ТУ 6-09-2540-72
Пероксид водорода, 30 % водн., чда	ГОСТ 10929-76
Калий марганцовокислый, чда	ГОСТ 20490-75
Поглотитель кислых газов	ТУ 6-86 5П0.023.000
Кислота азотная, осч, конц 71%	ГОСТ 11125-84
Калия гидроксид, осч	ГОСТ 24363-80
Гексан, ч	ТУ 6-09-3375 -78
Фильтры обеззоленные «синяя лента»	ТУ 6-09-1678-86
Универсальная индикаторная бумага	ТУ 6-09-1181-89
ГСО фторид-иона 1 мг/см^3	ГСО 6095-95
ГСО хлорид-иона 1 мг/см^3	ГСО 5242-90
ГСО нитрит-иона 1 мг/см^3	ГСО 5239-90
ГСО нитрат-иона 1 мг/см^3	ГСО 6094-91
ГСО фосфат-иона 0,5 мг/см^3	ГСО 5241-90
ГСО сульфат-иона 1 мг/см^3	ГСО РН 3 4487-89

Примечания

1) Допускается применение средств измерений и оборудования с аналогичными или лучшими метрологическими или техническими характеристиками.

2) Изготовителями колонок по ТУ 4215-003-18044127 являются предприятия ЗАО НПФ «АналитИнвест», ООО «ИНЛАН», ОАО НПО «Химавтоматика».

3) Для управления хроматографом и обработки хроматограмм используется программно-математическое обеспечение (ПМО), поставляемое предприятием-изготовителем хроматографа.

4) Процедура регенерации подавительной колонки описана в приложении.

4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Методика позволяет работать с тремя видами объектов: атмосферный воздух, воздух рабочей зоны и организованные газовые выбросы. Поскольку характеристики этих объектов существенно отличаются, то для каждого из них предусмотрены специальная аппаратура и методология пробоотбора. Общим является количественное поглощение определяемых компонентов жидким элюентом с последующей их диссоциацией. Различие состоит в том, что отбор проб для атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны производится с помощью пробоотборника ПУ-4ЭП без предварительной фильтрации и удаления конденсата, а отбор проб при контроле организованных выбросов производится по «Методике отбора проб при определении концентрации газообразных загрязняющих веществ выбросов промышленных предприятий» (ЭСМ-1).

После количественного поглощения определяемых веществ из пробы элюентом проводят измерение.

В данной методике используется метод ионной хроматографии с использованием кондуктометрического детектора путем анализа отобранных проб воздуха.

Принцип ионохроматографического определения состоит в том, что многокомпонентная смесь ионов разделяется на колонках, заполненных сорбентами, в структуре которых содержатся ионогенные группы, специфичные по отношению к катионам и анионам. Для выделения полезного сигнала на высоком электрохимическом фоне применена подавительная колонка.

В методике предусмотрено применение концентрирующей колонки.

Градуировка ионохроматографической системы осуществляется с помощью ГСО растворов соответствующих ионов.

ПНД Ф 13.1:2:3.19-98

Предметный алгоритм состоит в том, что содержание каждого компонента в анализируемой пробе определяют путем сравнения высоты (площади) пика иона, содержащегося в градуировочном растворе с высотой (площадью) пика соответствующего иона в анализируемой смеси и идентификацией по временам удерживания каждого иона.

5. ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

5.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с реактивами по ГОСТ 12.4.021-75.

5.2. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

5.3. Организация обучения безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

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

5.5. К обслуживанию хроматографа допускаются лица, прошедшие производственное обучение, проверку знаний и инструктаж по безопасному обслуживанию хроматографа.

5.6. При установке, монтаже и эксплуатации хроматографа следует соблюдать "Правила устройства и безопасной работы сосудов, работающих под давлением", утвержденные Госгортехнадзором России 17.06.2003 г.

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

6.1. К выполнению измерений и обработке результатов может быть допущен специалист, имеющий опыт работы в химической лаборатории и владеющий техникой работы на ионном хроматографе.

6.2. Предварительно оператор должен самостоятельно проанализировать не менее трех контрольных проб, содержащих определяемые анионы и уложиться в нормативы контроля, указанные в методике.

7. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1. При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

-температура окружающей среды (20 ± 5) °С;

-относительная влажность не более 80 % при t=25 °С;

-атмосферное давление (84,0-106,0) кПа;

-напряжение переменного тока (220±10) В;

-частота переменного тока (50 ±1) Гц.

7.2. Содержание агрессивных веществ в воздухе помещения не должно превышать санитарных норм; механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля, влияющие на работоспособность средств измерений, должны быть исключены.

8. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

8.1. Отбор промвыбросов проводят согласно ЭСМ-1.

Отбор атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны проводят согласно схеме, представленной в приложении на рис. 1.

8.2. Отбор проб проводят в поглотительные сосуды тип I (в приложении рис.2) для поглощения NH_3 и тип II (рис.3 в приложении) — для поглощения NO, NO_2, HNO_3, H_2SO_4, SO_2, HCl, H_3PO_4, HF.

8.3. В поглотительный сосуд тип I заливают 50 $см^3$ элюента 2 (см. п. 9.6.2), скорость отбора пробы не больше 12 $дм^3$ /час, время отбора зависит от концентрации газа.

NH_3 отбирают после фильтра для поглощения кислых газов.

8.4. В поглотительный сосуд тип II заливают 50 $см^3$ элюента 1 (см. п. 9.6.1), скорость отбора пробы не больше 20 $дм^3$ /час, время отбора зависит от концентрации газа.

8.5. Пробу из п. 8.4. делят на две части. Из одной части пробы проводят анализ на содержание следующих ионов: NO_2^-, NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}, F^-, PO_4^-

Из второй части пробы определяют газ SO_2.

Для этого из второй части пробы п. 8.4. отбирают пипеткой вместимостью 10 $см^3$ 10 $см^3$ анализируемой пробы, помещают в пробирку с пришлифованной пробкой; пипеткой вместимостью 1 $см^3$ добавляют 1 $см^3$ 10 %-ого раствора H_2O_2. Пробирку помещают в кипящую водяную баню на 5 мин, затем охлаждают до (20±5) °С под струей холодной воды. Прирост концентрации иона SO_4^{2-} дает возможность определить газ SO_2.

8.6. Для определения газа NO надо его окислить до иона NO_2^-, а затем пересчитать. Для этого в поглотительный сосуд тип I заливают 50 $см^3$

5% раствора $KMnO_4$ и подключают его последовательно перед сосудом тип II, куда заливают 50 $см^3$ элюента 1. Прирост концентрации иона NO_2^-, определенного по п. 8.5. дает возможность определить газ NO.

8.7. Отсоединяют поглотительные сосуды из линий и выливают поглотительные растворы в стаканчики вместимостью 50 $см^3$.

8.8. Пробы для определения газа SO_2 должны быть обработаны в течение 2-х часов. Пробы, подвергшиеся обработке, устойчивы в течение 2-х суток.

9. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Подготовка средств измерения.

Установку и включение хроматографа и компьютера осуществляют в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

Установка и запуск программного обеспечения осуществляется согласно прилагаемой к нему документации.

Условия хроматографирования градуировочных смесей осуществляется согласно паспорту-хроматограмме, прилагаемому к комплекту хроматографических колонок.

9.2. Контроль качества бидистиллированной воды.

Контроль воды проводится в соответствии с ГОСТ Р 52319 «Вода для лабораторного анализа».

Контроль качества бидистиллированной воды проводится в начале каждого рабочего дня с помощью кондуктометра. Удельная электропроводимость бидистиллированной воды должна быть не более 20 мкСм. Если удельная электропроводимость воды выше 20 мкСм, то перегонку повторяют. Бидистиллированную воду с удельной электрической проводимостью выше 20 мкСм не применяют.

9.3. Подготовка посуды.

Для проведения анализа следует применять стеклянную, полиэтиленовую, тефлоновую или полипропиленовую посуду.

Посуду предварительно моют дистиллированной водой, затем спиртощелочной смесью, приготовленной по п. 9.4.1. и вновь ополаскивают дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивают. Удельная электропроводимость промывных вод не должен отличаться от удельной

электропроводимости исходной дистиллированной воды более чем на 5-7 %.

Посуда, в которой готовят растворы, маркируется.

9.4. Приготовление вспомогательных растворов, используемых в анализе.

9.4.1. Приготовление спирто-щелочной смеси.

Взвешивают на аналитических весах 5 г КОН, растворяют в 10 $см^3$ дистиллированной воды и добавляют 90 $см^3$ этилового спирта.

9.4.2. Приготовление раствора H_2O_2.

10 % раствор H_2O_2 готовят из 30 % раствора H_2O_2 . Для этого в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ наливают из бюретки 30 $см^3$ 30% р-ра H_2O_2 и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор перемешивают. Срок хранения - 2 суток. Раствор хранят в темном месте.

9.4.3. Приготовление 5% р-ра $KMnO_4$.

Навеску 5 г $KMnO_4$ взвешивают на аналитических весах и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, приливают 50 $см^3$ дистиллированной воды, содержимое перемешивают до полного растворения соли. Затем доливают дистиллированной водой до метки и вновь перемешивают. Срок хранения -1 сутки.

9.5. Приготовление исходных растворов для элюента.

9.5.1. Приготовление раствора Na_2CO_3 (раствор А).

Берут навеску Na_2CO_3 массой 5,300 г и переносят в мерную колбу с притёртой пробкой вместимостью 2 $дм^3$. Приливают 1 $дм^3$ бидистиллированной воды и перемешать. Доводят бидистиллированной водой до метки и снова перемешивают, замеряют pH раствора. При температуре pH = 11,1. Срок хранения 1 месяц в холодильнике при t = 2÷ 6 ^{0}C.

9.5.2. Приготовление раствора $NaHCO_3$ (раствор Б).

Берут навеску $NaHCO_3$ массой 4,1996 г и переносят в мерную колбу с притёртой пробкой вместимостью 2 $дм^3$. Приливают 1 $дм^3$ бидистиллированной воды и перемешивают. Доводят бидистиллированной водой до метки и снова перемешивают. При температуре pH = 8,5. Срок хранения 1 месяц в холодильнике при t = 2÷ 6 ^{0}C.

Приготовленным растворам приписывают концентрацию 0,025 моль/дм^3.

Примечание.

Если измеренные значения pH отличаются на ±0,1 единицы, проверяют и дистиллированную воду (п. 9.2) и готовят новые исходные растворы.

9.6. Приготовление элюентов.

9.6.1. Приготовление элюента для сорбента «Аниекс» (элюент 1).

Концентрация элюента готовят согласно паспорту-хроматограмме. В зависимости от применяемой разделительной колонки элюент может быть бикомпонентным (содержит Na_2CO_3 и $NaHCO_3$) или монокомпонентным (содержит Na_2CO_3).

Налить в колбу вместимостью 1 дм^3 раствор А объёмом V_1, вычисленным по формуле:

$$V_1 = C_{Na_2CO_3} \times k \qquad (1)$$

где $C_{Na_2CO_3}$ – концентрация (моль/дм^3), указанная в паспорт-хроматограмме, $C_{Na_2CO_3}$ = 0,025 моль/дм^3,

k – коэффициент рассчитывают по формуле (2)

$$k = L/0,025 = 40, \qquad (2)$$

где L = 1 – вместимость колбы, дм^3,

0,025 – концентрация исходного раствора, моль/дм^3

В эту же колбу налить раствор Б объёмом V_2, вычисленным по формуле:

$$V_2 = C_{NaHCO_3} \times 40, \qquad (3)$$

где C_{NaHCO_3} – концентрация (моль/дм^3), указанная в паспорт-хроматограмме, C_{NaHCO_3} =0,025 моль/дм^3

Добавить 500 см^3 бидистиллированной воды закрыть крышку и перемешать. Довести бидистиллированной водой до метки, закрыть плотно крышкой и снова перемешать. Оставить в холодильнике при температуре $t = +2 \div +6^0$ С на 12 часов.

9.6.2. Приготовление элюента для сорбента «Катиекс» (элюент 2)

Концентрация элюента готовят согласно паспорту-хроматограмме. В мерную колбу вместимостью 1 дм^3 переносят количественно содержимое стандарт-титра HNO_3, доливают дистиллированной водой до метки, перемешивают.

Бюреткой отбирают V см^3 р-ра, где V = С/1000, где С - концентрация элюента в моль/дм^3 (согласно паспорту-хроматограмме) и переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают дистиллированной водой до метки, перемешивают.

Раствор пригоден к работе в течение 5-ти суток.

9.6.3. Фильтрация растворов.

Растворы элюентов, приготовленные по п.п. 9.6.1. и 9.6.2. необходимо отфильтровать через фильтр Шотта с диаметром пор не более 3 мкм в бутыли для вакуумирования вместимостью 2 дм^3 для последующей дегазации.

9.6.4. Дегазация растворов.

Для обеспечения нормальной работы прибора и насосов необходима дегазация используемых растворов вакуумированием в течение 15 мин. (при давлении не более 200 мм рт.ст.) в сосуде для вакуумирования вместимостью 2000 см^3.

Переливают 1 дм^3 элюента 1 или элюента 2, приготовленных по п.п. 9.6.1., 9.6.2. в бутыль для вакуумирования вместимостью 2 дм^3. Бутыль для вакуумирования помещают в мешок из фланели. Подсоединяют бутыль для вакуумирования к вакуумному насосу как указано в приложении на рис.4. Включают вакуумный насос, согласно его документации. По истечении 15 минут перекрывают кран, выключают вакуумный насос, отсоединяют бутыль от насоса. Переливают дегазированный элюент в бутыль для элюента вместимостью 1 дм^3.

Приготовленный таким образом раствор пригоден к работе в течение 2-х суток.

10. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ДЛЯ ГРАДУИРОВКИ ХРОМАТОГРАФА

10.1. Приготовление градуировочных растворов для сорбента Аниекс».

10.1.1. Приготовление исходного раствора.

Исходный раствор для градуировки хроматографа готовят из стандартных образцов состава водных растворов анионов согласно табл. 3 в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$. Раствор хранится в холодильнике в стеклянной посуде с притертой пробкой в течение 1 месяца.

10.1.2. Приготовление градуировочных растворов.

Градуировочные растворы готовят путем разбавления исходного раствора согласно табл. 4 в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$. Градуировочные растворы №№ 1, 2, 3 хранятся в холодильнике в стеклянной посуде с притертой пробкой в течение 1 месяца.

10.2. Приготовление градуировочного раствора для сорбента «Катиекс».

10.2.1. Приготовление исходного раствора для градуировки хроматографа.

Вскрывают ампулу ГСО иона NH_4^+, пипеткой вместимостью 5 $см^3$ отбирают 4 $см^3$ раствора ГСО, переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Приготовление исходного раствора для построения градуировочной характеристики

Таблица 3

N п/п	Наименование иона	ГСО мг/$см^3$	Объем аликвоты ГСО, $см^3$	Вместимость используемой пипетки, $см^3$	Массовая концентрация ионов в исходном растворе, мг/$дм^3$
1	F^-	1,0	1,0	1,0	10,0
2	Cl^-	1,0	2,0	2,0	20,0
3	NO^{2-}	1,0	5,0	5,0	50,0
4	$PO4^{3-}$	0,5	20,0	20,0	100,0
5	$SO4^{2-}$	1,0	10,0	10,0	100,0
6	NO^{3-}	1,0	16,0	10,0	160,0

Приготовление градуировочных растворов (ГР) для сорбента «Аниекс»

Таблица 4

№ ГР	Наименование иона	Объем аликвоты исходного раствора, $см^3$	Вместимость используемой пипетки, $см^3$	Массовая концентрация ионов в градуировочном растворе, $мг/дм^3$
1	F^-	1,0	1,0	0,10
	Cl^-			0,20
	NO_2^-			0,5
	$PO4^{3-}$			1,0
	$SO4^{2-}$			1,0
	NO_3^-			1,6
2	F^-	10,0	10,0	1,0
	Cl^-			2,0
	NO_2^-			5,0
	$PO4^{3-}$			10,0
	$SO4^{2-}$			10,0
	NO_3^-			16,0
3	F^-	50,0	25,0	5,0
	Cl^-			10,0
	NO_2^-			25,0
	$PO4^{3-}$			50,0
	$SO4^{2-}$			50,0
	NO_3^-			80,0

Полученному раствору приписывают концентрацию 0,04 $мг/см^3$.
Раствор пригоден к работе в течение 1 недели.

10.2.2. Приготовление градуировочных растворов.

Градуировочные растворы готовят путем разбавления исходного раствора согласно табл. 5 в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$. Градуировочные растворы №№ 4, 5, 6 хранятся в холодильнике в стеклянной посуде с притертой пробкой в течение 1 месяца.

ПНД Ф 13.1:2:3.19-98

Приготовление градуировочного раствора (ГР) для сорбента «Катиекс» (без концентрирования).

Таблица 5

№ГР	Наименование иона	Объем исходного градуировочного раствора, $см^3$	Вместимость используемой пипетки, $см^3$	Массовая концентрация ионов в градуировочном р-ре, $мг/дм^3$
4	NH_4^+	0,1	1,0	4
5	NH_4^+	0,4	1,0	16
6	NH_4^+	1,6	2,0	64

10.3. Градуировочный раствор для концентрирования.

Градуировочный раствор для концентрирования готовят следующим образом: 1 $см^3$ градуировочного раствора № 1 или № 4 помещают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$. Градуировочные растворы №1 доводят до метки элюентом 1, Градуировочный раствор № 4 доводят до метки дистиллированной водой.

Примечание

При проведении анализа с концентрированием используется комплект колонок, состоящий из аналитической, концентрирующей и подавительной колонки. Концентрирующая колонка ставится согласно схемы вместо петли в хроматограф.

10.4. Градуировка хроматографа.

Градуировка хроматографа по трем градуировочным растворам (№ 1,2,3 или № 4,5,6) осуществляется на стадии освоения МВИ и при невыполнении условия (8) п. 10.4.15 в следующем порядке:

10.4.1. Включают хроматограф, компьютер и запускают программное обеспечение.

10.4.2. Промывают насос хроматографа элюентом в объёме 50 $см^3$ согласно процедуре, описанной в эксплуатационной документации на хроматограф.

10.4.3. Выставляют значение скорости подачи элюента на насосе хроматографа согласно прилагаемому к аналитической колонке паспорту-хроматограмме.

10.4.4. Включают подачу элюента. Дожидаются стабильной нулевой линии на экране компьютера.

10.4.5. Градуировку хроматографа проводят по градуировочным растворам в порядке возрастания массовой концентрации анионов, проводя два параллельных определения в каждой точке.

10.4.6. Вводят с помощью шприца градуировочный раствор, приготовленный по п. 9.6 в объеме 1 $см^3$, проводят измерение.

10.4.7. За окончание измерения (хроматографирования) принимают время выхода последнего пика. Время выхода последнего пика указано в паспорт-хроматограмме на прилагаемую аналитическую колонку.

10.4.8. Для проведения параллельного измерения операции по п. 10.4.6 повторяют.

10.4.9. Результаты двух параллельных хроматографических измерений для одного j – раствора и i - иона признают приемлемыми при выполнении условия:

$$\frac{|h_{ij1} - h_{ij2}|}{h_{ij},} \leq r_{ij}, \qquad (4)$$

где h_{ij1} , h_{ij2} высота пика i-иона при 1–ом и 2-ом вводе j - градуировочного раствора;

h_{ij} - среднее арифметическое высоты пика, вычисляемое по формуле

$$h_{ij} = (h_{ij1} + h_{ij2}) / 2, \qquad (5)$$

r_{ij} – норматив (для P=0,95), равный 0,10.

Если условие (4) выполняется, то за результат измерения принимают среднее арифметическое h_{ij}.

10.4.10. Для каждого i - иона j - градуировочного раствора по формуле (6), используя программное обеспечение рассчитывают градуировочный коэффициент (К):

$$K_{ij}=h_{ij}/C_{ij}, \qquad (6)$$

где $C_{ij}^{\cdot}$ – массовая концентрация i-иона в j- градуировочном растворе мг/$дм^3$.

10.4.11. Рассчитывают средее арифметическое значение градуировочного коэффициента для каждого i-иона K^*_i.

10.4.12. Градуировочная характеристика признается приемлемой и линейной при выполнении условия:

$$(K^{max}_{ij} - K^{min}_{ij})/ K^*_i \leq 0,20 \qquad (7)$$

10.4.13. Ввести градуировочные коэффициенты K^*_i, наименования анализируемых анионов и времена удерживания в программное обеспечение согласно процедуре, описанной в документации на программное обеспечение.

Хроматограф готов к проведению измерений.

10.4.14. При ежедневной работе на хроматографе градуировку прибора проводят перед началом работы по одному из градуировочных растворов, приготовленных в соответствии с табл. 4 или 5. Градуировочный раствор выбирают близким по ожидаемым массовым концентрациям анионов в растворе и выполняют все процедуры изложенные выше.

10.4.15. Для каждого i - иона j - градуировочного раствора по формуле (6), используя программное обеспечение рассчитывают градуировочный коэффициент K_{ij}.

Градуировка признается приемлемой при выполнении условий:

а) если выполняется условие (8), то в программное обеспечение согласно процедуре, описанной в документации на программное обеспечение вводятся коэффициенты K^*_i

$$|K_{ij} - K^*_i| / K^*_i \leq 0{,}10 \qquad (8)$$

б) если не выполняется условие (8), проводят контроль точности измерений по контрольному раствору, в соответствии с разделом 15, проверяя выполнение условия (п. 10.4.12), если условие выполняется, то в программное обеспечение согласно процедуре, описанной в документации на программное обеспечение вводятся коэффициенты K_{ij}. Если условие не выполняется, то находят причину и устраняют ее, процедуру градуировки по трем градуировочным растворам повторяют.

Примечание. Порядок выхода ионов соответствует порядку выхода анионов в паспорт-хроматограмме.

11. ПРОВЕРКА ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗДЕЛИТЕЛЬНОЙ КОЛОНКИ

Проверка эффективности разделительной колонки проводится после построения градуировочной характеристики и один раз через каждые две недели.

Рассчитывают степень разделения (Rs) для каждой пары соседних компонентов по формуле:

$$Rs = \frac{|t_A - t_Б|}{\mu_A + \mu_Б} \geq 1,5 \qquad (9)$$

где t_A и $t_Б$- времена удерживания компонентов А и Б в секундах;
μ_A и $\mu_Б$ - полуширины пиков А и Б в секундах определяются по формулам:

$$\mu_A = 0,939 \frac{S_A}{h_A} \qquad (10)$$

$$\mu_A = 0,939 \frac{S_Б}{h_Б} \qquad (11)$$

где h_A, $h_Б$ и S_A, $S_Б$ - высоты и площади пиков компонентов А и Б
Найденные значения степени разделения должны быть не менее 1,5.

12. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. Подготовленную пробу по п. 9.2 анализируют дважды, последовательно.

12.2. В хроматограф вводят аликвоту пробы в количестве 1 $см^3$.

12.3. Время хроматографирования аликвоты пробы должно соответствовать времени полного выхода пика последнего компонента из паспорт-хроматограммы на прилагаемую колонку.

12.4. Расчет массовой концентрации проводят с применением компьютерной программы. Хроматограммы сохраняются в памяти компьютера.

13. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию иона в пробе (в $мг/дм^3$) вычисляют при первом (втором) хроматографировании (параллельном определении) по формуле:

$$X_{i1(2)} = h_{i1(2)}/K^*_i, \qquad (12)$$

где $h_{i1(2)}$ – высота пика i-го аниона (катиона NH_4^+) при первом (втором) хроматографировании в смеси.

Вычисляют среднее значение массовой концентрации аниона (катиона NH_4^+) в пробе по формуле:

$$X_i = (X_{i1} + X_{i2})/2 \qquad (13)$$

Результаты двух параллельных определений для одной пробы признают приемлемыми при выполнении условия:

$$(100 \cdot | X_{i1} - X_{i2} |)/ X_i \leq r_x, \qquad (14)$$

где r_x =10 % – норматив для P=0,95 (*предел повторяемости результатов* параллельных определений).

Рассчитывают концентрацию веществ ($X_в$, мг/м^3) NO, NO_2, HNO_3, HF, H_2SO_4, SO_3, SO_2, HCl, H_3PO_4 и NH_3 в анализируемой пробе по формуле:

$$X_в = \frac{C * V * A * 1000}{V_{н.у.}} \qquad (15)$$

где С - концентрация соответствующего аниона/катиона в мг/л, рассчитанная в результате анализа пробы;

А - коэффициент отношения молярной массы определяемого вещества $M_в$ к молярной массе аниона/катиона $M_{м.в.}$, приведённые в табл. 6.

Коэффициенты отношения молярной массы определяемого вещества $M_в$ к молярной массе аниона/катиона $M_{м.в.}$

Таблица 6

Определяемые вредные вещества	Величина А
NH_3	0,944
NO	0,652
NO_2	1,000
HNO_3	1,016
H_2SO_4	1,0210
SO_2	0,667
HCl	1,028
H_3PO_4	1,032
HF	1,053
SO_3	0,833

1000 —коэффициент пересчета с мг/дм^3 на мг/м^3;

V —объем раствора, залитого в поглотительный сосуд, V = 0,05 дм^3;

$V_{н.у.}$ —объем газа, отобранного на анализ и приведенного к нормальным условиям, м^3 рассчитывают по формуле:

$$V_{н.у.}=\frac{V_{пр.}*273*P}{(273+t)P_0} \qquad (16)$$

где $V_{пр}$ — объем газа, отобранного на анализ, $м^3$;
P — атмосферное давление при температуре отбора, кПа;
Po — атмосферное давление при температуре t = 273 °С, кПа;
t — температура газа в месте отбора пробы, °С.

14. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений, представляют в виде:
результата анализа X ($мг/дм^3$) с характеристикой погрешности δ, %, P=0,95
или $X_i \pm \Delta$, $мг/дм^3$, P=0,95, где

$$\Delta=\frac{\delta*X_i}{100}, мг/дм^3 \qquad (17)$$

Результат измерений должен оканчиваться тем же десятичным разрядом, что и границы абсолютной погрешности (Δ).

15. КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

15.1. Контроль градуировочной точности измерений.

Контроль точности измерений проводят по любому контрольному раствору, приготовленному из исходного раствора для градуировки хроматографа, по табл. 7 в мерных колбах вместимостью 100 $см^3$. Растворы хранятся в холодильнике в стеклянной посуде с притертой пробкой в течение 1 месяца.

Контроль точности измерений проводят в соответствии с планом контроля, принятым лабораторией, рекомендуется проводить его через каждые 10 анализов рабочих проб. Измерения проводят в соответствии с настоящей МВИ. Контроль признается удовлетворительным при выполнении условия (18).

$$100*|X_i^к-X_i*|/X_i* \le \varepsilon, \qquad (18)$$

где ε – норматив (для вероятности P = 0,90), %;
ε = 13 %;

$X^{к}_{i}$ – массовая концентрация аниона (измеренное значение), мг/дм^3;
$X_i{}^{к*}$ - массовая концентрация аниона (приписанное значение), мг/дм^3.

Если значение ε больше чем 13 %, то результаты измерений, выполненных в период, предшествующий контролю признаются недействительными. В этом случае продолжение работы возможно только после выявления и устранения причину нестабильности.

Приготовление контрольных растворов (КР)

Таблица 7

№ КР	Наименование иона	Объем аликвоты исходного раствора, см^3	Вместимость используемой пипетки, см^3	Массовая концентрация ионов в градуировочном растворе, мг/дм^3
1	F^-	5,0	10,0	0,50
	Cl^-			1,0
	NO_2^-			2,5
	$PO4^{3-}$			5,0
	$SO4^{2-}$			5,0
	NO_3^-			8,0
2	NH_4^+	0,4	1,0	16,0

Приложение

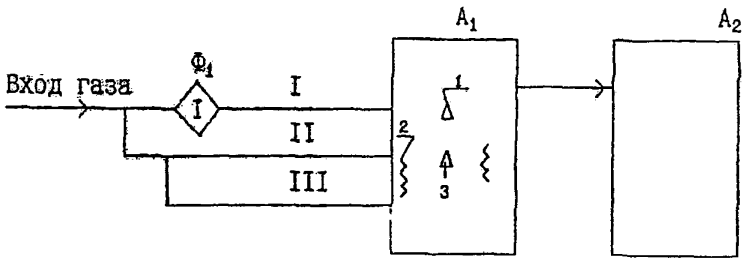


Рис.1 Схема пробоотбора атмосферного воздуха

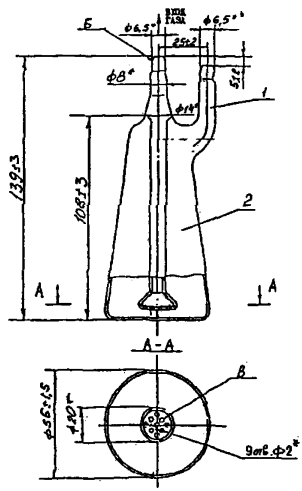


Рис.2 Сосуд поглотительный тип I.

1.* Размеры для справок

2. Радиусы 3-6 мм.

3. Трубки поз.1 паять герметично. Поверхность после пайки не регламентируется.

4. Концы трубок оттянуть на конус и оплавить. Конусность Б не регламентируется.

5. Расположение отв.В не регламентируется.

6. Остальные ТГ по ОСТЧ ГО.070 015

ПНД Ф 13.1:2:3.19-98

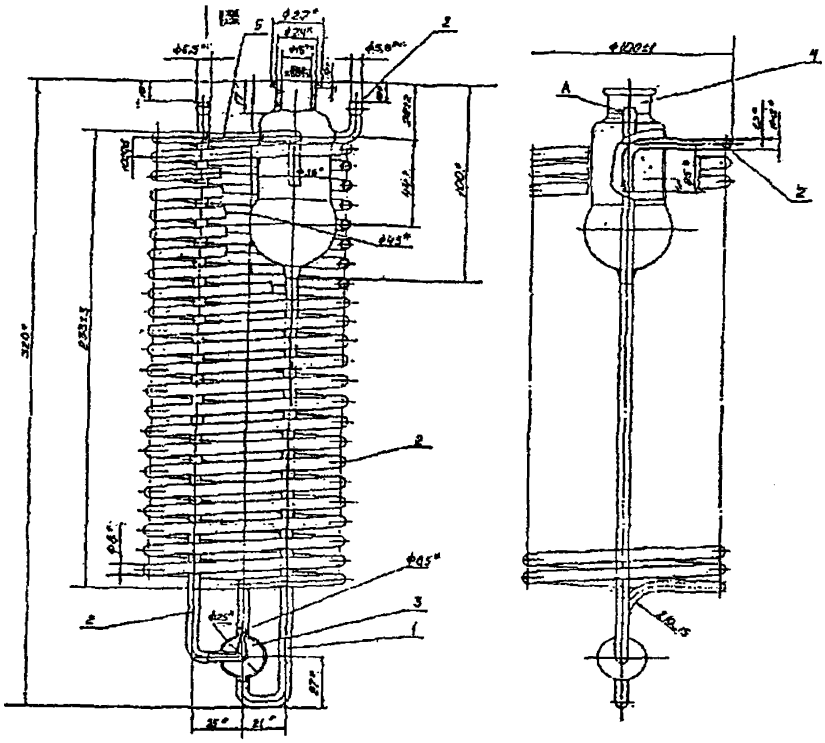


Рис. 3 Поглотительный сосуд тип II

A_1 — поглотительный блок;

A_2 — пробоотборное устройство ПУ-4ЭП;

I — линия отбора проб на NH_3;

II — линия отбора проб веществ, обладающих кислотными свойствами и для поглощения газа NO;

III —запасная линия для отбора проб;

$Ф_1$ —фильтр, поглощающий вещества с кислотными свойствами;

1 —поглотительный сосуд конусный (для поглощения иона NH_4^+);

2 —поглотительный сосуд змеевиковый (для поглощения ионов F^-, Cl^-, NO_2^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, SO_2, PO_4^{3-});

3 —поглотительный сосуд конусный (для преобразования NO в ион NO_2^-), заполненный 50 $см^3$ р-ра $KMnO_4$;

4 —поглотительный сосуд змеевиковый (для поглощения преобразованного иона NO_2^-)

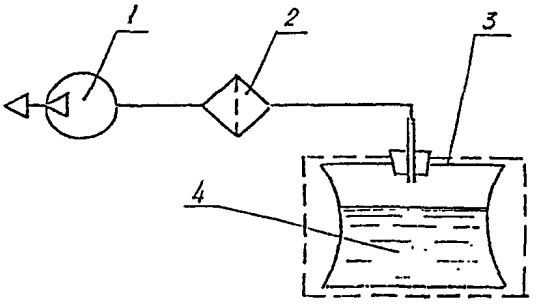


Рис. 4 Установка для дегазации растворов вакуумированием

1. Насос вакуумный.
2. Фильтр,
3. Бутыль для вакуумирования в защитном чехле.
4. Раствор элюента.

ПНД Ф 13.1:2:3.19-98

РЕГЕНЕРАЦИЯ ПОДАВИТЕЛЬНЫХ КОЛОНОК

Регенерация колонки с сорбентом «КРС-8П» (или «КУ»)

Регенерация проводится на используемом ионном хроматографе.

Предварительно готовят 1Н раствор HNO_3.

Для этого в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ с притертой пробкой наливают 70 $см^3$ концентрированной HNO_3 и доводят до метки бидистиллированной водой. Тщательно перемешивают и выливают в бутыль емкостью не менее 1 $дм^3$.

1. Опустить всасывающий шланг насоса хроматографа в сосуд с 1н раствором HNO_3.

2. Подавительную колонку подключить к насосу (без аналитической колонки).

3. Прокачать 1н раствор HNO_3 со скоростью 2 $см^3$/мин через подавительную колонку в течение 40 минут в мерный цилиндр объемом 100 $см^3$ до метки ≈ 80 $см^3$.

4. *Отключить насос и заменить 1н HNO_3 на бидистиллированную воду.*

5. Опустить всасывающий шланг насоса в сосуд с бидистиллированной водой.

6. Включить насос со скоростью 2 $см^3$/мин через подавительную колонку в течение 1,5 часа в мерный цилиндр объемом 500 $см^3$ до метки ≈ 180 $см^3$.

7. Измерить pH воды и раствора на выходе подавительной колонки. В результате измерения pH воды должен быть равным pH раствора на выходе подавительной колонки.

8. Если результат измерения соответствует п. 7, то подавительная колонка отрегенерирована.

9. Если pH раствора на выходе меньше, чем pH воды, то продолжить промывку колонки бидистиллированной водой до выполнения требования п. 7.

Регенерация колонки с сорбентом «АРА»

Регенерация проводится на используемом ионном хроматографе.

Предварительно готовят 0,5н раствор NaOH.

Для этого в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ с притертой пробкой наливают 500 $см^3$ 1н NaOH и доводят до метки бидистиллированной водой. Тщательно перемешивают и выливают в бутыль емкостью не менее 1 $дм^3$.

1. Опустить всасывающий шланг насоса хроматографа в сосуд с 0,5н раствором NaOH.

2. Подавительную колонку подключить к насосу (без аналитической колонки).

3. Прокачать 0,5н раствор NaOH. со скоростью 2 $см^3$/мин через подавительную колонку в течение 40 минут в мерный цилиндр объемом 100 $см^3$ до метки ≈ 80 $см^3$.

4. Отключить насос и заменить 0,5н NaOH на бидистиллированную воду.

5. Опустить всасывающий шланг насоса в сосуд с бидистиллированной водой.

6. Включить насос со скоростью 2 $см^3$/мин через подавительную колонку в течение 1,5 часа в мерный цилиндр объемом 500 $см^3$ до метки ≈ 180 $см^3$.

7. Измерить pH воды и раствора на выходе подавительной колонки. В результате измерения pH воды должен быть равным pH раствора на выходе подавительной колонки.

8. Если результат измерения соответствует п. 7, то подавительная колонка отрегенерирована.

9. Если pH раствора на выходе меньше, чем pH воды, то продолжить промывку колонки бидистиллированной водой до выполнения требования п. 7.

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 n.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации
методики выполнения измерений

№ 242/125-07

00639

Методика выполнения измерений массовых концентраций диоксида азота и азотной кислоты (суммарно), оксида азота, триоксида серы и серной кислоты (суммарно), диоксида серы, хлороводорода, фтороводорода, ортофосфорной кислоты и аммиака в пробах промышленных выбросов, атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны методом ионной хроматографии, разработанная ЗАО "АналитИнвест" (129226, г. Москва, ул.Сельскохозяйственная, 12а) и регламентированная в документе № М-102 (ранее ПНДФ 13.1.2:3.19-98) аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ.

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

Дата выдачи свидетельства 06.11 2007 г.

Руководитель научно-исследовательского отдела Государственных эталонов в области физико-химических измерений Л.А.Конопелько

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Диапазон измерений массовой концентрации определяемых по данной методике веществ и границы относительной суммарной погрешности результата измерения приведены в табл.:

Объект анализа	Анализируемые компоненты	Диапазон мг/м^3	Границы относительной суммарной погрешности результата измерения, % при P=0.95 **
Атмосферный воздух	Диоксид азота и азотная кислота (суммарно), оксид азота, триоксид серы и серная кислот(суммарно), диоксид серы, хлороводород, фтороводород, ортофосфорная кислота	0.01-0.5 св. 0.5-750	±25 ±20
	Аммиак	0.03 - -0.20 св.0.2 -8500	±25 ±20
Воздух рабочей зоны	Диоксид азота и азотная кислота (суммарно), оксид азота, триоксид серы и серная кислот(суммарно), диоксид серы, хлороводород, фтороводород, ортофосфорная кислота	0.02- 1.0 св. 1.0-1500	±25 ±20
	Аммиак	0.007-0.35 Св.0.35–17 000	±25 ±20
Промышленные выбросы в атмосферу	Диоксид азота и азотная кислота (суммарно), оксид азота, триоксид серы и серная кислот(суммарно), диоксид серы, хлороводород, фтороводород, ортофосфорная кислота	0.15- 7.5 св. 7.5-12000	±25 ±20
	Аммиак	0.02- 1.0 от 1.0-50000	±25 ±20

ПРИМЕЧАНИЯ

Соответствует относительной расширенной неопределенности измерений (при коэффициенте охвата, k = 2), U = 20% ,U = 25 % с учетом концентрирования,

Бюджет неопределённости измерений приведен в Приложении к настоящему свидетельству.

Нормативы

Наименование операции	№ пункта в документе на МВИ	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Норматив
Проверка приемлемости выходных сигналов хроматографа при градуировке и контроле	10.4.9	Модуль разность двух высот пиков хроматограмм,, отнесенный к среднему арифметическому	(P=0,95) r_{ij} = 0,1
Проверка приемлемости градуировочной характеристики	10.4.14	Относительный размах значений градуировочных коэффициентов, отнесенный к среднему арифметическому	(P=0,95) ς=0.12
Контроль точности измерений	15.1	Модуль относительного отклонения результата измерения массовой концентрации полученной при анализе контрольного раствора от аттестованного значения, приписанного этому раствору	(P=0,95) Кт = 13%

Руководитель лаборатории Л.В.Осипова

ПРИЛОЖЕНИЕ
к свидетельству об аттестации № 242/125 07 от 06.11.2007 г

Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации диоксида азота и азотной кислоты (суммарно), оксида азота, триоксида серы и серной кислоты (суммарно), диоксида серы, хлороводорода, фтороводорода, ортофосфорной кислоты и аммиака .....

№ п/п	Источник неопределенности	Тип оценки	Относительная стандартная неопределенность, %
1	Отбор газа объекта анализа	О	$U_{от.}$= 9
2	Приготовление растворов	В	$U_{от.}$= 9
3	Построение градуировочной характеристики	А	$u_{г.х.}$=5
4	Пробоподготовка (концентрирование)	В	$u_{под.}$ = 2
5	Стандартное отклонение результатов измерений	А	u_r= 5
Суммарная стандартная неопределенность			12 %
Расширенная неопределенность (k=2)			24 *Принято 25*

Примечания:

1 u_r – соответствует СКО относительной случайной составляющей погрешности в условиях повторяемости;

2 $2\sqrt{U_{от}^2 + U_{от}^2 + u_{г.х.}^2 + u_{под.}^2 + u_r^2}$ - соответствует границам относительной неисключенной систематической составляющей погрешности (по МИ 1317-04);

3 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений;

4 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.

Руководитель лаборатории Л.В.Осипова

gost.e-ecolog.ru