Государственный Комитет Российской Федерации
по охране окружающей среды

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ОХРАНЫ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

МЕТОДИКА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ БЕНЗИНА, УАЙТ-СПИРИТА И СОЛЬВЕНТА В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УНИВЕРСАЛЬНОГО ОДНОРАЗОВОГО ПРОБООТБОРНИКА

ПНД Ф 13.1.8-97

Санкт-Петербург
1996 г.

gost.e-ecolog.ru

Государственный Комитет по охране окружающей среды
Российской Федерации

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ОХРАНЫ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

УТВЕРЖДАЮ
Директор
НИИ Атмосфера

В.Б.Миляев

_____ 1997 г.

Методика действительна только с оригинальной печатью института

МЕТОДИКА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ БЕНЗИНА, УАЙТ-СПИРИТА И СОЛЬВЕНТА В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УНИВЕРСАЛЬНОГО ОДНОРАЗОВОГО ПРОБООТБОРНИКА

ПНД Ф 13.1.8-97
(свидетельство Госстандарта РФ №2420/788-96/0782 от 23.12.1996 года)

Тиражирование только с разрешения НИИ Атмосфера

Санкт-Петербург
1996 г.

Настоящая методика предназначена для измерения массовой концентрации бензина, уайт-спирита и сольвента в выбросах производств, связанных с индивидуальным использованием одного из указанных веществ.

Методика позволяет определить вышеуказанные вещества в присутствии этилцеллозольва.

Диапазон измеряемых концентраций от 1,0 до 15000 мг/м ^{3}.

Краткая характеристика определяемых веществ приведена в Приложении 1.

При отборе проб должны выполняться следующие требования:

температура газа в газоходе	до 250 ^{0}C
избыточное давление (разрежение)	± 10кПа
относительная влажность	от 30 до 95 %

1. Характеристики погрешности измерений

Настоящая методика обеспечивает выполнение измерений массовой концентрации вышеперечисленных веществ в выбросах промышленных предприятий с относительной погрешностью ± 25% при доверительной вероятности 0,95.

2. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором (чувствительность по пропану 2 x 10 $^{-11}$ г/с).

Хроматографическая колонка из нержавеющей стали, длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм.

Микрошприц марки МШ-10, ТУ 2- 833-106-83.

Весы лабораторные ВЛР- 200 г, 2-го класса точности, ГОСТ 24104-88.

Барометр мембранный метеорологический, ГОСТ 23696-79.

Термометр, диапазон измерения от 0^0 С до 100^0 С, ГОСТ 2045-71.

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

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

Манометр U-образный, ГОСТ 9933-75.

Трубка резиновая полувакуумная, тип I, ГОСТ 5496-77.

Баня водяная, ТУ-46-22-606-75.

Посуда лабораторная фарфоровая, ГОСТ 9147-73.

Колбы мерные, 2-25-2, ГОСТ 1770-74 Е.

Стаканчик для взвешивания (бюкс) на 20 см^3, ГОСТ 25336-74.

Водоструйный насос, вакуумный, ГОСТ 10696-75.

Линейка измерительная, металлическая с ценой деления 1 мм, ГОСТ 427-75.

Секундомер, кл-3, цена деления 0,2 сек, ГОСТ- 5072-79Е.

Пробоотборники сорбционные типа "Карбон" , ТУ 1910-012-32847229-97.

Ампула для биологических исследований емкостью 1-5 см^3, ГОСТ 19803-86.

Пипетки, 5-2-10, 2-1-5, 4-2-4, 4-2-2, 4-2-1, ГОСТ 29227-91.

Пробирки П4-5-14/23, ГОСТ 23932-79Е.

Азот особой чистоты, ГОСТ 2293-74.

Водород технический, ГОСТ 3022-80 , сортность Б.

Воздух сжатый для питания приборов, ГОСТ 17433-80, класс 0.

Кварц (фракция 0,25-0,50 мм).

Силикагель L для хроматографии, 40/100 меш.(производство ЧССР).
Стекловолокно.
Бензин автомобильный, ГОСТ 2084-77.
Уайт-спирит, ГОСТ 3134-78.
Сольвент А, ГОСТ 1928-79.
Диметилформамид марки "Ч", ГОСТ 20289-79.
Ацетон, чистый для хроматографии, ТУ 6-09-1707-77.
Этанол, чистый для хроматографии, ТУ 6-09-1710-77.
Допускается замена указанных средств измерений и реактивов на аналогичные, не уступающие им по метрологическим и техническим характеристикам.

3. Метод измерений

Определяемые вещества концентрируют в пробоотборнике с ВУС, десорбируют диметилформамидом (ДМФА) и полученный раствор анализируют на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором.

4. Требования безопасности

При выполнении измерений массовой концентрации бензина, уайт-спирита и сольвента соблюдать требования техники безопасности (ТБ) при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.018-86 и ГОСТ 12.1.007-76, требования электробезопасности при работе с электроустановками до 400 в по ГОСТ 12.1.019-79, "Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением", утвержденных Гостехнадзором СССР 27.11.87. При отборе проб все исполнители должны быть проинструктированы по технике безопасной работы на предприятии.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке результатов допускают лиц, имеющих высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы на газовом хроматографе и в химической лаборатории, прошедших соответствующий инструктаж, освоивших метод в процессе тренировки и уложившихся в нормативы оперативного контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

6. Условия измерений

При выполнении измерений в лаборатории согласно ГОСТ 15150-69 должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	20±10°С;
атмосферное давление	84,0-106,7 кПа (630-800 мм рт.ст.);
влажность воздуха	не более 80% при температуре 25°С;
напряжение в сети	220±10 В

При выполнении измерений должны соблюдаться следующие условия хроматографического анализа.

Колонка заполнена силикагелем L (на 6 см по длине от испарителя) и остальная часть - кварцем (фракции 0,25-0,50 мм).

Температура термостата колонки, ^{0}C	170
Температура испарителя, ^{0}C	200
Скорость газа-носителя (азот), см^3/мин	30
Скорость водорода, см^3/ мин	30
Скорость воздуха, см^3/ мин	300
Скорость диаграммной ленты, см/ мин	0,3
Объем анализируемой пробы (для концентраций веществ в промышленных выбросах от 50 до 15000мг/ м^3), мм^3	1
Объем анализируемой пробы (для концентраций веществ в промышленных выбросах от 1 до 50 мг/м^3), мм^3	3
Отношение выходного сигнала хроматографа к шуму должно быть не менее	10 : 1
Время удерживания определяемого вещества, с:	
бензин	40
уайт-спирит, сольвент	60
растворителя (ДМФА), мин	8
Время хроматографического анализа, мин	20.

7. Подготовка к выполнению измерений

7.1. Подготовка растворителя.

Диметилформамид, используемый как растворитель для извлечения определяемого вещества с сорбента, проверяют на чистоту на хроматографе на шкале измерителя малых токов 2 × 10^{-10}. При обнаружении примесей диметилформамид перегоняют.

7.1.1. Подготовка силикагеля L.

Силикагель (≈ 100 г), помещенный в стакан емкостью 1 дм^3, промывают при периодическом перемешивании проточной водопроводной водой до исчезновения взмученности (избытка кремневой кислоты) и 1-2 дм^3 0,1 N раствора азотной кислоты для удаления органических загрязнений. Затем силикагель промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции (PH = 7), сушат при температуре 120-150 ^{0}C до сыпучести и прокаливают при температуре 400 ^{0}C в течение 4-6 часов. Готовый силикагель хранят в герметично закрытой банке.

7.1.2. Подготовка кварца.

Кварц промывают дистиллированной водой и сушат при температуре 120-150 ^{0}C до сыпучести.

7.2. Подготовка хроматографа.

Подготовку хроматографа к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

Хроматографическую колонку промывают с помощью водоструйного насоса последовательно водой, этиловым спиртом, ацетоном и высушивают в токе воздуха.

Затем колонку заполняют кварцем так, чтобы 6 см колонки от слоя кварца до конца, присоединяемого к испарителю, остались не заполненными.

Слой кварца закрепляют тампоном из стекловолокна и затем вносят 0,1 г силикагеля Слой силикагеля также закрепляют тампоном из стекловолокна

Заполненную колонку подключают к испарителю хроматографа и продувают газом-носителем (азотом) со скоростью 50 $см^3$/мин при температуре 250 ^{0}С в течение 8 часов.

После охлаждения устанавливают скорость расхода газа-носителя 30 $см^3$/мин, подсоединяют второй конец колонки к детектору и кондиционируют ее до стабильной нулевой линии при температуре 210 ^{0} С и максимальной чувствительности прибора.

7.3 Градуировка хроматографа

Градуировку хроматографа проводят методом абсолютной калибровки, используя серию градуировочных растворов, приготовленных из исходного раствора гексана.

Для приготовления исходного раствора в мерную колбу на 25 $см^3$ с притертой пробкой вносят пипеткой диметилформамид примерно на 2/3 объема и колбу с содержимым взвешивают на аналитических весах, фиксируя массу M_1 (мг).

В растворитель аккуратно вносят пипеткой 0,25 $см^3$ гексана, взвешивают, фиксируя массу M_2 (мг), и доводят объем раствора ДМФА до метки.

Массовую концентрацию гексана в исходном растворе ($С_{исх}$, мг/$см^3$) находят по формуле

$$С_{исх} = \frac{M_2 - M_1}{25} \qquad (1)$$

Из приготовленного исходного раствора с концентрацией в диапазоне 7-9 мг/$см^3$ методом объемного разбавления готовят градуировочные растворы (не менее 5 растворов). В 5 мерных колб на 25 $см^3$ с притертыми пробками вносят пипеткой объемы исходного раствора в соответствии с таблицей 1 и доводят объемы раствора ДМФА до метки. Концентрация растворов для нахождения градуировочных коэффициентов должна лежать в диапазоне от 0,2 мг/$см^3$ до 3,0 мг/$см^3$ ДМФА.

Таблица 1

Таблица приготовления градуировочных растворов

№ колбы	1	2	3	4	5
Объем исходного раствора, $см^3$	0,60	1,0	3,0	6,0	9,0

Градуировочные растворы используют непосредственно после их приготовления. Микрошприцем, промытым 8-10 раз анализируемым градуировочным раствором, отбирают 1 $мм^3$ пробы и вводят ее в испаритель прибора. Отбор пробы следует проводить очень тщательно и следить, чтобы в ней отсутствовали пузырьки воздуха. Дозирование каждого градуировочного раствора повторяют 3 раза.

По хроматограмме определяют высоту пика гексана. Зависимость высоты пика от концентрации гексана в растворе выражается уравнением:

$$H = KC, \qquad (2)$$

где Н - высота хроматографического пика гексана, см;

С- массовая концентрация гексана в градуировочном растворе или экстракте ДМФА, мг/см^3;

К - градуировочный коэффициент.

Вычисляют значение градуировочного коэффициента для каждой из точек по формуле:

$$K_i = \frac{\overline{H_i}}{C_i}, \qquad (3)$$

где $\overline{H_i} = \frac{1}{3}\sum_{j=1}^{3} H_{ij}$

i - номер градуировочного раствора;

j - номер определения площади для i-го градуировочного раствора.

Если градуировочные коэффициенты изменяются монотонно, то проводят градуировку в соответствии с Приложением 2.

Вычисляют средне-взвешенное значение градуировочного коэффициента по формуле:

$$K = \frac{m}{\sum_{i=1}^{m} \frac{1}{K_i}}, \qquad (4)$$

где m- число градуировочных растворов.

Проверяют сходимость градуировочных коэффициентов согласно п. 11.2.

8. Отбор проб

Отбор проб осуществляют в пробоотборник одноразового использования со скоростью 0,1 - 0,3 дм^3/мин.

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 цельностеклянному медицинскому шприцу вместимостью 50-100 см^3 и отбирают пробу объемом от 0,1 дм^3 до 20 дм^3 газа в зависимости от ожидаемой концентрации вещества в газовых выбросах (см. таблицу 2). В процессе отбора измеряется температура и давление (разрежение) газовой пробы у пробоотборника.

Таблица 2

Зависимость объема отбираемой пробы от ожидаемых концентраций

Концентрация вещества в газовых выбросах (мг /м^3)	Объем отбираемой пробы газовых выбросов (дм^3)
от 1 до 10	20
св 10 до 50	10
св 50 до 500	3 - 6
св 500 до 5000	0,3 - 0,6
св 5000 до15000	0,1

9. Выполнение измерений

После отбора проб газа пробоотборники с ВУС помещают в пробирки с притертыми пробками и доставляют пробы в лабораторию. Время хранения проб 7 дней. Для экстракции адсорбированных примесей сорбент из трубки переносят в ампулу с широким горлом на 1- 5 $см^3$. Затем туда же добавляют 1 $см^3$ диметилформамида, закрывают ампулу пробкой из силиконовой резины и легким встряхиванием добиваются полной смачиваемости сорбента, который при этом полностью опускается и уплотняется на дне ампулы. Через 30 минут микрошприцем на 10 $мм^3$ отбирают 1 или 3 $мм^3$ экстракта и вводят в испаритель хроматографа Ввод осуществляют 3 раза При наполнении микрошприца необходимо добиться отсутствия пузырьков воздуха в пробе. Анализ проводят в соответствии с п.6. На хроматограмме (рис.1) определяемое вещество выходит одним пиком.

10. Обработка результатов измерений

Для каждой пробы экстракта вычисляют среднее значение высоты пика

$$\overline{H_i} = \frac{\sum_{j=1}^{n} H_{ij}}{n} \quad , \qquad (5)$$

i - номер пробы экстракта;

j - номер определения площади для i-ой пробы экстракта.

n- число определений (n ≈ 3).

Проверяют допустимость относительного размаха полученных значений в соответствии с п.11.1.

По уравнению (2) находят массовую концентрацию (С, мг/$м^3$) определяемого вещества в экстракте . Рассчитывают концентрацию (Х, мг/$м^3$) вещества в выбросах по формуле

$$X = \frac{1000 \cdot C \cdot V_r}{U_0 \cdot V_д} \quad , \qquad (6)$$

где V_r - объем вводимой пробы в хроматограф при градуировке, $мм^3$;

$V_д$ - объем вводимой пробы в хроматограф при анализе реальных проб, $мм^3$;

Uo - объем газа, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям (температура 0°С и давление 101,3 кПа), $дм^3$.

$$U_0 = \frac{V_t \cdot 273 \cdot (P + \Delta P)}{(273 + t) \cdot 101,3} \quad , \qquad (7)$$

где V_t - объем пробы газовых выбросов, $дм^3$.

P - атмосферное давление, кПа,

t - температура газа в месте отбора пробы, °С.

Δ P - разрежение в газоходе, кПа.

11. Контроль точности результатов измерений

11.1. Контроль сходимости выходных сигналов хроматографа.

Контролируемым параметром является относительный размах выходных сигналов хроматографа при вводах трех параллельных проб градуировочного раствора или экстракта. Контроль осуществляют при проведении градуировки, при периодическом контроле градуировочных коэффициентов, а также при выполнении измерений.

Результат контроля признаётся положительным при выполнении условия:

$$\frac{H_{max} - H_{min}}{H} \cdot 100 \le 15\ \%\ , \qquad (8)$$

где H_{max} - максимальная высота хроматографического пика, мм;

H_{min} - минимальная высота хроматографического пика, мм;

H - среднее арифметическое значение высоты пиков при вводе трех параллельных проб градуировочного раствора или экстракта.

11.2. Контроль сходимости градуировочных коэффициентов.

Контролируемым параметром является размах градуировочных коэффициентов относительно средневзвешенного значения. Качество градуировки считают удовлетворительным при выполнении условия:

$$\frac{K_{max} - K_{min}}{K} \cdot 100 \le 15\% \ , \qquad (9)$$

Контроль проводят каждый раз при построении градуировочной зависимости.

Если условие (9) не выполняется, то проводят переградуировку прибора (см. также Приложение 2).

11.3. Периодический контроль стабильности градуировочной характеристики.

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, приготовленным в соответствии с п.7.3. Используют два раствора, в которых массовые концентрации определяемых веществ находятся в начале и конце рабочего диапазона. Каждый раствор вводят в хроматограф три раза. Обработку результатов проводят в соответствии с п. 10.

Результаты контроля считают положительными при выполнении условия:

$$\frac{K_g - K}{K} \cdot 100 \le 15\ \%, \qquad (10)$$

где К - ранее установленное значение градуировочного коэффициента;

K_g - вычисляют по формуле $K_g = \frac{H_g}{C_g}$;

H_g - среднее значение высоты пика определяемого вещества ($мм^2$) в используемом при контроле g-ом растворе с массовой концентрацией C_g ($мг/см^3$), g=1,2.

При отрицательных результатах контроля необходимо провести градуировку прибора в соответствии с п. 7.3.

При построении градуировочной характеристики в соответствии с Приложением 2 контроль стабильности градуировочной характеристики проводят по Приложению 2.

11.4. Контроль сходимости и погрешности результатов измерений.

Контроль осуществляется на этапе освоения методики и периодически, 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 условий:

$$|X_{izm1} - X_{izm2}| / 0{,}5(X_{izm1} + X_{izm2}) \times 100 < 20\%,$$

$$\frac{|X_{nom} - X_{izm}|}{X_{nom}} \cdot 100 \le 25\%$$

где X_{izm}, X_{nom}- соответственно измеренное и заданное значения концентраций.

12. Оформление результатов измерений

Результат измерения округляется до 2-х значащих цифр и записывается в виде:

$$(X \pm 0{,}25X) \text{ мг/м}^3$$

Приложение 1

Характеристика светлых нефтепродуктов

1. Бензин

Бензин представляет собой смесь различных углеводородов (парафины, нафтены, олефины,ароматические углеводороды), выкипающих в пределах 30-205 ^{0}C.

Бензины широко используются в качестве топлива для автомобильных и авиационных двигателей, растворителей для резиновой и лакокрасочной промышленности, а также применяются для промышленно-технических целей и экстракции.

Фракционный состав автомобильного и авиационного бензинов показан в таблице 1.

Таблица 1

Показатель	Бензины автомобильные (ГОСТ 2084-77)		Авиационный бензин (ГОСТ 1012-72)
	летние	зимние	
Показатель начала перегонки, не ниже ^{0}C	35	не норм.	40
Температура при которой перегоняются:			
10 % продукта	70	55	75- 82
50 % -"-	115	100	105
90 % -"-	118	160	145
Температура конца кипения, ^{0}C	195	185	180

Бензины - растворители, представляющие собой фракции в узком интервале температур кипения, получают при прямой перегонке нефти или при вторичных процессах ее термокаталитической переработки.

Характеристика бензинов- растворителей дана в таблице 2.

Таблица 2

Характеристика бензинов - растворителей

Тип бензина	Для резиновой пром-ти	Для лако-красочной пром- ти (уайт-спирит)	Для промышл. технических целей	Экстракционный
Пределы выкипания, ^{0}C	80- 120	156- 200	50- 170	63- 75 70- 98

Бензины для резиновой промышленности представляют собой легкокипящие фракции каталитического риформинга деароматизированного бензина прямой перегонки малосернистых нефтей (бензин "галоша").

Бензин для промышленно-технических целей - прямогонный деароматизированный бензин (нефрас - С).

Экстракционный бензин - деароматизированные (гексановые) фракции бензина.

2. Уайт-спирит

Уайт-спирит (нефрас-С4-155/200) представляет собои высококипящий прямогонный или гидроочищенный бензин, который используется в лакокрасочной промышленности (см. таблицу N2). По физико-химическим показателям уайт-спирит должен соответствовать ГОСТ 3134-78.

3. Сольвент

Сольвент представляет собой смесь ароматических углеводородов бензольного ряда и применяется в качестве растворителя лаков, красок, эмалей. Сольвент подразделяют на каменноугольный (ГОСТ 1928-79) и нефтяной (ГОСТ 10214-78). Каменноугольный сольвент, полученный в процессе переработки очищенных фракций сырого бензола и пиролизной смолы, в зависимости от технологии получения подразделяют на 3 марки: А (120-160 ^{0}С), Б (120-170 ^{0}С), С (120-180 ^{0}С).

Сольвент нефтяной (нефрас А 130/150) получают в процессе каталитической ароматизации нефтяных фракций.

Приложение 2.

Построение и контроль стабильности градуировочной характеристики, не проходящей через ноль.

1. При нарушении условий п. 11.2 градуировочная характеристика строится в виде:

$$H=a+b(C-\bar{c}),$$

где

$$\bar{c}=\frac{\sum_{i=1}^{m} c_i / \bar{H}_i^2}{\sum_{i=1}^{m} \bar{H}_i^{-2}}.$$

Оценки коэффициентов определяют по формулам:

$$a=\frac{\sum_{i=1}^{m} 1/\bar{H}_i}{\sum_{i=1}^{m} \bar{H}_i^{-2}},\quad b=\frac{\sum_{i=1}^{m} (C_i-\bar{c})/\bar{H}_i}{\sum_{i=1}^{m} (C_i-\bar{c})^2 \times \bar{H}_i^{-2}}.$$

2. Градуировка признается правильной, если

$$\sqrt{\frac{1}{m-2}\sum (\bar{H}_i - a - b(C_i-\bar{c}))^2 / \bar{H}_i^2} \times 100 < 10\ \%.$$

В противном случае выполняют переградуировку в соответствии с п.7.3.

3. Результаты контроля стабильности градуировочной характеристики признаются положительными, если:

$$\left|\frac{\bar{H}_g - a - b(C_g-\bar{c})}{a+b(C_g-\bar{c})}\right| \times 100 < 10\ \%,$$

В противном случае проводят переградуировку в соответствии с п.1 Приложения 2.

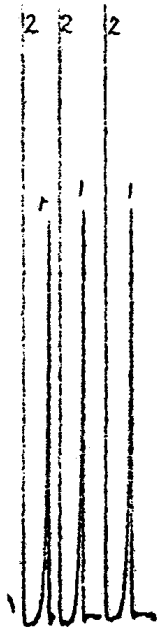


Рис. 1. ХРОМАТОГРАММА ГАЗОВОЙ СМЕСИ БЕНЗИНА:
1- бензин, 2- диметилформамид (растворитель).
(аналогично выглядят хроматограммы газовой смеси уайт-спирита и сольвента)

02802

КОМИТЕТ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ

D.I.MENDELEYEV INSTITUTE FOR METROLOGY
(VNIIM)

State Centre for Measuring Instrument Testing and Certification

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
"ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"

Государственный сертификационный испытательный центр средств измерений

19 Moskovsky pr.
St.Petersburg
198005, Russia

Fax (812) 113 01 14
Phone (812) 251 76 01
(812) 259 97 59
E-mail hal@onti.vniim.spb.su

198005
Санкт-Петербург
Московский пр., 19

Факс (812) 113 01 14
Телефон (812) 251 76 01
(812) 259 97 59
Телетайп 821 788
E-mail hal@onti.vniim.spb.su

СВИДЕТЕЛЬСТВО
CERTIFICATE
OF COMPLIANCE

№ _____

О ГОСУДАРСТВЕННОЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ

2420/788-96/0782 от 23.12.96 г.

Взамен N 2420/586-95/0727 от 05.10.95 г.

Методика хроматографического измерения массовой концентрации бензина, уайт-спирита и сольвента в промышленных выбросах с использованием универсального одноразового пробоотборника.

Разработана НИИ охраны атмосферного воздуха Государственного Комитета по охране окружающей среды Российской Федерации, г. Санкт-Петербург.

Аттестация осуществлена в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ, а также теоретических и экспериментальных исследований МВИ в ГП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева".

Метрологические характеристики МВИ, а также нормативы контроля точности результатов измерений указаны на оборотной стороне свидетельства.

Дата выдачи свидельства: 23.12.1996 г.

Срок действия свидетельства: до 23.12.2001 г.

Начальник лаб. гос. эталонов в области аналитических измерений Л.А.Конопелько

тел. 315-11-45

Метрологические характеристики методики

Диапазон измерений массовой концентрации бензина, уайт-спирита и сольвента в промышленных выбросах, связанных с использованием одного из веществ от 1 до 15000 мг/м^3.

Границы относительной погрешности результатов измерений ± 25% при доверительной вероятности 0,95.

Допускаемое расхождение результатов измерений относительно среднего, полученных на идентичных пробах в разных лабораториях 35 %

Нормативы оперативного контроля точности результатов измерений.

Норматив контроля сходимости выходных сигналов хроматографа (в соотв. с п. 11.1 МВИ): допускаемый относительный размах выходных сигналов хроматографа при параллельном вводе проб (P = 0,95) -15 %.

Норматив контроля сходимости градуировочных коэффициентов (в соотв. с п.11.2 МВИ): допускаемый размах градуировочных коэффициентов относительно средневзвешенного значения (P = 0,95) - 15%.

Норматив контроля стабильности градуировочной характеристики (в соотв. с п.11.3 МВИ): допускаемое относительное отклонение полученных градуировочных коэффициентов от ранее установленного (P=0,95) - 15%.

Нормативы контроля сходимости и погрешности результатов измерений на модельной газовой смеси (в соотв. с п.11.4 МВИ): допускаемый относительный размах результатов измерений для параллельных проб модельной смеси - 20 %; допускаемое отклонение измеренных значений концентраций от заданных (P = 0,95) - 25%.

Примечание. При градуировке хроматографа в соответствии с приложением 2 используют нормативы согласно указанному приложению.

Ведущий инженер Котов Г.Н.

Федеральное государственное
унитарное предприятие «Всероссийский
научно-исследовательский институт
метрологии им. Д.И.Менделеева»

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»

198005, Санкт-Петербург, Московский пр., 19
Тел. 251-76-01, факс 113-01-14
e-mail: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
ОКПО 02566450

18.03.2002 № 2420-12 917

на № 178/133-09 от 05.03.02

Директору Научно-
исследовательского института
охраны атмосферного воздуха
НИИ Атмосфера
Миляеву В.Б.

На № 178/133-09 от 05.03.02

Настоящим письмом снимается ограничение срока действия ниже перечисленных свидетельств о метрологической аттестации методик выполнения измерений:

№ 2420/788-96/0782 от 23.12.96 (Методика хроматографического измерения концентрации бензина, уайт-спирита и сольвента в промышленных выбросах с использованием одноразового пробоотборника),

№ 2420/789-96/0783 от 23.12.96 (Методика газохроматографического измерения концентрации ацетона, этанола, бутанола, толуола, этилацетата, бутилацетата, изоамилацетата, этилцеллозольва, и циклогексанона в промышленных выбросах с использованием универсального одноразового пробоотборника)

№ 2420/790-96/0784 от 23.12.96 (Методика газохроматографического измерения концентрации бензола, толуола, ксилолов и стирола в промышленных выбросах спользованием универсального одноразового пробоотборника),

№ 2420/282-97/0282 от 18.04.97 (МВИ определения диоксида серы в промышленных выбросах в атмосферу от котельных, ТЭЦ, ГРЭС и других топливосжигающих агрегатов),

№ 2420/281-97/0281 от 18.04.97 (Методика выполнения измерений концентрации суммы окислов азота в организованных выбросах котельных, ТЭЦ и ГРЭС),

№ 2420/78-97/078 от 30.01.97 (Методика хроматографического измерения массовой концентрации керосина в промышленных выбросах с использованием универсального одноразового пробоотборника),

№ 2420/280-97/0280 от 18.04.97 (Методика выполнения измерений концентрации оксида углерода от источников сжигания органического топлива газохроматографическим методом),

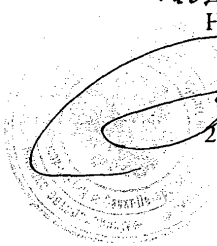
№ 2420/58-97 от 22.12.97 (Методика выполнения измерений массовой концентрации марганца и его соединений в источниках загрязнения атмосферы фотометрическим методом)

Зам. директора-координатор направления
по метрологическому обеспечению в области
физико-химических измерений Л.А.Конопелько

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха НИИ Атмосфера

УТВЕРЖДАЮ:
Директор
НИИ Атмосфера



В.Б. Миляев

27 июня 2005 г.

Дополнения и изменения

к «Методике хроматографического измерения массовой концентрации бензина, уайт-спирита и сольвента в промышленных выбросах с использованием универсального одноразового пробоотборника» ПНД Ф 13.1.8-97

В соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725 - 2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений» ниже перечисленные разделы методики читать в следующей редакции:

1. Характеристики погрешности измерений

Расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата 2): **0,25 X**, где **X** – результат измерений массовой концентрации определяемых веществ, мг/м^3.

Примечание: указанная неопределенность измерений соответствует границам относительной погрешности ± 25 % при доверительной вероятности 0,95.

11. Контроль точности результатов измерений

11.1 Проверка приемлемости выходных сигналов хроматографа, полученных в условиях повторяемости.

Контролируемым параметром является размах выходных сигналов хроматографа при вводах трех параллельных проб градуировочного раствора или экстракта. Проверку осуществляют при проведении градуировки, при периодической проверке градуировочных коэффициентов, а также при выполнении измерений.

Результат проверки признаётся приемлемым при выполнении условия:

$$\frac{H_{max} - H_{min}}{\overline{H}} \cdot 100 \le d_{п} , \qquad (8)$$

где:

H_{max}- максимальная высота хроматографического пика, мм;

H_{min}- минимальная высота хроматографического пика, мм;

$\overline{H}$ - среднее арифметическое значение высоты пиков при вводе трех параллельных проб градуировочного раствора или экстракта, мм;

$d_н$ - норматив в относительной форме (допускаемое расхождение результатов измерений), соответствующий вероятности 0,95;

$d_н$ = 15 %.

11.2 Проверка приемлемости градуировочной характеристики, полученной в условиях повторяемости.

Контролируемым параметром является размах градуировочных коэффициентов относительно средневзвешенного значения. Градуировочная характеристика признаётся приемлемой при выполнении условия:

$$\frac{K_{max} - K_{min}}{\overline{K}} \cdot 100 \le d_K \qquad (9)$$

где: d_K - норматив контроля в относительной форме, %;

d_K = 15 %.

Проверку проводят каждый раз при построении градуировочной зависимости.

Если условие (9) не выполняется, то проводят переградуировку прибора (см. также Приложение 2).

11.3 Периодический контроль градуировочной характеристики.

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, приготовленным в соответствии с п.7.3. Используют два раствора, в которых массовые концентрации определяемых веществ находятся в начале и конце рабочего диапазона. Каждый раствор вводят в хроматограф три раза. Обработку результатов проводят в соответствии с п. 10.

Результаты контроля считают положительными при выполнении условия:

$$\frac{K_g - K}{K} \cdot 100 \le d_K \qquad (10)$$

где K - ранее установленное значение градуировочного коэффициента;

K_g - вычисляют по формуле $K_g = \frac{H_g}{C_g}$;

H_g - среднее значение высоты пика определяемого вещества (мм) в используемом при контроле g-ом растворе с массовой концентрацией C_g (мг/см^3);

g=1, 2;

K_g - норматив контроля в относительной форме (допустимое расхождение результата измерения с опорным значением), соответствующий вероятности 0,95;

K_g = 15 %.

При отрицательных результатах контроля необходимо провести градуировку прибора в соответствии с п. 7.3.

При построении градуировочной характеристики в соответствии с Приложением 2 контроль стабильности градуировочной характеристики проводят по Приложению 2.

10.4. Контроль приемлемости и правильности результатов измерений массовой концентрации определяемых веществ.

Контроль осуществляется на этапе освоения методики и периодически, 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 условий:

$$|X_{izm1} - X_{izm2}| / 0.5(X_{izm1} + X_{izm2}) \cdot 100 \angle K_k,$$

$$\frac{|X_{nom} - X_{izm}|}{X_{nom}} \cdot 100 \le K_o$$

где:

X_{izm}, X_{nom}- соответственно измеренное и заданное значения концентраций;

$K_к$ - норматив контроля в относительной форме (допустимое расхождение результатов измерений), соответствующий вероятности 0,95;

$K_к$= 20 % ;

K_o - норматив контроля в относительной форме (допустимое расхождение результата измерений с опорным значением), соответствующий вероятности 0,95;

K_o= 25 %.

При постоянной работе рекомендуется регистрировать результаты контроля на контрольных картах, руководствуясь ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. В этом случае нормативы, указанные в МВИ, используют в качестве первоначальных пределов действия, которые затем корректируют по накопленным в лаборатории данным.

gost.e-ecolog.ru