ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ,
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ОХРАНЫ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА
(НИИ Атмосфера)

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
САРАТОВСКИЙ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИЙ ЗАВОД

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ОАО «Саратовский НПЗ»

Г.Г. Мотренко
«14» 2005 г.

УТВЕРЖДАЮ
Директор НИИ Атмосфера

В.Б. Миляев
2005 г.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СУММЫ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ C_{12}-C_{19} В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ САНИТАРНО-ЗАЩИТНОЙ ЗОНЫ, ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

№ М 01-05

ПНД Ф 13.1:2:3.59-07

МВИ аттестована ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
Свидетельство № 242/150-2005 от 14.11.2005 г.

Санкт-Петербург
2005

gost.e-ecolog.ru

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерения (МВИ) массовой концентрации суммы предельных углеводородов C_{12}-C_{19} с использованием универсального одноразового пробоотборника в атмосферном воздухе санитарно-защитной зоны, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах производств, связанных с получением, хранением и транспортировкой нефтепродуктов.

Диапазон измерений массовой концентрации суммы углеводородов C_{12}-C_{19} от 0,80 до $10{,}0 \cdot 10^3$ мг/м^3.

Основные характеристики углеводородов C_{12}-C_{19} даны в таблице 1.

Таблица 1

№ п/п	вещество	формула	молярная масса, г/моль	$T_{кип}$, ^{0}C	d, г/см^3
1	додекан	$C_{12}H_{26}$	170,3	216	0,7487
2	тридекан	$C_{13}H_{28}$	184,4	235	0,7564
3	тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	198,4	253,7	0,7628
4	пентадекан	$C_{15}H_{32}$	212,4	270,6	0,7685
5	гексадекан	$C_{16}H_{34}$	226,4	286,8	0,7700
6	гептадекан	$C_{17}H_{36}$	240,5	300	0,7780
7	октадекан	$C_{18}H_{38}$	254,5	316,1	0,7768
8	нонадекан	$C_{19}H_{40}$	268,5	329,7	0,7886

1 Характеристики погрешности измерений

Расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата k=2):

U = 0,25·X, где **X** – массовая концентрация суммы предельных углеводородов C_{12}-C_{19}, мг/м^3.

Примечание - Указанная неопределенность соответствует границам относительной погрешности ± 25 % при доверительной вероятности P = 0,95.

2 Метод измерений

Измерение массовой концентрации суммы углеводородов C_{12}-C_{19} выполняют методом газовой хроматографии. Определяемые вещества концентрируют в пробоотборнике с волокнистым углеродистым сорбентом типа «Карбон», десорбируют хлороформом и полученный экстракт анализируют на хроматографе с пламенно - ионизационным детектором. Количественный анализ проводят методом абсолютной калибровки по гексадекану. Идентификацию определяемых веществ проводят по временам удерживания.

3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

- хроматограф газовый лабораторный с пламенно-ионизационным детектором (минимально детектируемое количество пропана 2×10^{-11} г/с);
- хроматографическая колонка металлическая длиной 2 м и внутренним диаметром 3 мм;
- микрошприц «Газохром-101», ТУ65-2152-76 или МШ-1М, ТУ 6-2000 5Е2.833.105;
- микрошприц МШ-10, ТУ 6-2000 5Е2.833.106;
- весы лабораторные ВЛР-200т, 2-го класса точности, ГОСТ 24104-2001;
- барометр мембранный метеорологический, ГОСТ 23696-79;

- термометрТЛ-2, ТУ 25-0221. 003-88;
- аспиратор ПУ-1Эм, ТУ 4215-000-11696625-2003;
- счетчик газа объемный диафрагменный СГК – 1,6, Государственный реестр №17493-98;
- шприцы цельностеклянные вместимостью 100 $см^3$, ТУ 64-1-1279-75;
- водоструйный насос вакуумный, ГОСТ 50-2-79Е;
- секундомер, кл-3, цена деления 0,2 сек, ГОСТ 10696-75;
- пробоотборники сорбционные с волокнистым углеродистым сорбентом (ВУС) типа «Карбон», ТУ 1910-012-32847229-97;
- манометр У-образный, ГОСТ 9933-75;
- трубка резиновая полу вакуумная, тип 1, ГОСТ 5496-77;
- баня водяная, ТУ 1910-012-32847229-97;
- колбы 2-10-2, 2-50-2, ГОСТ 1770-74 Е;
- пипетки 2-1-2-10, 2-1-2-5, 4-2-2-2, 4-2-2-1, 4-2-2-0,1, ГОСТ 29227-91;
- ампула для биологических исследований емкостью 1-5 $см^3$, ГОСТ 19803-86 или виалы с отверстием в крышке и прокалываемой тефлоновой прокладкой, объемом 2, 4, 8 мл (НПАЦ «Эколан», г. Москва);
- пробирки П4-5-14/23, ГОСТ 23932-79Е;
- азот газообразный, высокой чистоты, ТУ 301-07-25-89;
- воздух для питания промышленных приборов и средств автоматизации, класс 0 (или 1) по ГОСТ 14433-88;
- водород газообразный, высокой чистоты, ТУ 301-07-27-90;
- насадка: хроматон N-AW (или инертон) фракция 0,20-0,25мм, пропитанный жидкой фазой силикон 30 (SE-30), 5 % от массы носителя (Чехия);
- стекловолокно, ГОСТ 10727-74;
- гексадекан, ТУ 2631-007-45579693-2001;
- хлороформ, х.ч., ТУ 2631-001-29483781-2004;
- этанол, ГОСТ Р-51 622-2000;
- ацетон, чда, ГОСТ 2603-79;
- вода дистиллированная, ГОСТ 6709-77;
- программно-аппаратный комплекс «Полихром» для приема и обработки хроматографической информации или лупа измерительная, ГОСТ 25706-83;
- линейка измерительная, металлическая с ценой деления 1мм, ГОСТ 427-75.

ПРИМЕЧАНИЕ

1. Допускается применение других средств измерений, класса точности не ниже указанных в перечне, и другое оборудование с аналогичными характеристиками.

2. Все средства измерений должны быть поверены в соответствии с нормативно-технической документацией.

3. Применяемые реактивы должны иметь паспорта или сертификаты, подтверждающие их пригодность.

4 Требования безопасности

При выполнении измерений массовой концентрации суммы углеводородов C_{12}-C_{19} необходимо соблюдать требования безопасности:

- безопасной работы на газовом хроматографе, изложенные в «Инструкции по охране труда при эксплуатации всех типов хроматографов» и в «Основных правилах безопасности работы в химических лабораториях»;

- техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12. 1. 018-86 и ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ;
- электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79 ССБТ;
- при работе с газами в баллонах под давлением должны соблюдаться «Правила устройств и безопасной эксплуатации сосудов под давлением, утвержденные Госгортехнадзором;
- помещение должно соответствовать требованиям по ГОСТ 12.1.004-91 и обеспечено средствами пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83;
- содержание вредных веществ в воздухе рабочих помещений не должно превышать допустимых значений по ГН 2.2.5.1313-03;

Организацию обучения работников безопасности труда следует осуществлять в соответствии с требованиями ГОСТ 12.0.004-90.

5 Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке результатов допускаются лица, имеющие высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы на любом 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 выполнения измерений

При отборе проб должны выполнятся следующие условия:

-температура газа	от 10 до 80 °С;
-атмосферное давление	84,0-106,7 кПа (630-800мм рт. ст.);
-относительная влажность	30-95%

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

-температура воздуха	25±10 °С;
-атмосферное давление	от 97,3 до 104,7 кПа (от 730 до 780 мм рт.ст.);
-влажность воздуха	не более 80% при температуре +25 °С;
-напряжение в сети	220±10В;
-частота переменного тока	50±1Гц

Условия выполнения измерений на хроматографе:

длина колонки, м	2
внутренний диаметр колонки, мм	3
программирование температуры термостата колонки, ^{0}С/мин	6
температура термостата колонки, ^{0}С	70-230
температура испарителя, ^{0}С	275
расход газа-носителя, см^3/мин	30
расход водорода, см^3/мин	30
расход воздуха, см^3/мин	300
объем вводимой пробы, мм^3	1
скорость диаграммной ленты, см/мин (при ручной обработке)	0,3
отношение высоты пика целевого вещества к шуму не менее	3:1

Подбирают оптимальные условия выполнения измерений на хроматографе, при которых коэффициент разделения пиков нормальных углеводородов C_{11} и C_{12}, составляет не менее 1,5.

Коэффициент разделения (R) рассчитывают по формуле:

$$R = \frac{\Delta L}{b_1 + b_2} \qquad (1)$$

где: ΔL – расстояние между вершинами пиков на хроматограмме, мин;
b_1, b_2 – ширина пиков на середине высоты, мин.

Ориентировочные значения времен удерживания углеводородов при вышеуказанных условиях выполнения измерений на хроматографе составляют:

Вещество	$t_{уд}$, мин
$C_{10}H_{22}$	4,8
$C_{11}H_{24}$	7,2
$C_{12}H_{26}$	9,5
$C_{13}H_{28}$	12,7
$C_{14}H_{30}$	15,3
$C_{15}H_{32}$	17,2
$C_{16}H_{34}$	19,5
$C_{17}H_{36}$	21,7
$C_{18}H_{38}$	24,0
$C_{19}H_{40}$	26,7

7 Подготовка к выполнению измерений

7.1 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, высушивают в токе воздуха и заполняют готовой насадкой: хроматоном N-AW с нанесенной жидкой фазой силикон 30 (SE-30), 5% от массы носителя.

Заполненную колонку устанавливают в термостат хроматографа и, не подсоединяя к детектору, кондиционируют в токе газа-носителя, повышая температуру от 60 до 250 °С со скоростью 2 °С в мин. В изотермическом режиме при конечной температуре колонку выдерживают в течение двух часов. Затем колонку охлаждают до комнатной температуры и подсоединяют к детектору.

7.2 Подготовка растворителя

Хлороформ, используемый при выполнении измерений как растворитель для десорбции углеводородов с сорбента, проверяют на отсутствие примесей, совпадающих по временам удерживания с углеводородами C_{12}-C_{19}. При наличии таких примесей берут новую партию хлороформа и проводят ее испытание. Рабочая шкала малых токов хроматографа должна соответствовать максимальной чувствительности прибора.

7.3 Градуировка хроматографа

Градуировку хроматографа проводят по гексадекану методом абсолютной калибровки, используя серию градуировочных растворов.

7.3.1 Приготовление градуировочных растворов

Для приготовления градуировочного раствора с максимальной концентрацией гексадекана (раствор №1) в предварительно взвешенную мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ с притертой пробкой вносят от 100 до 150 мг гексадекана и снова взвешивают. Результаты взвешивания фиксируют до четвертого десятичного разряда. Затем вливают в колбу около 25-30 $см^3$ хлороформа, перемешивают, и содержимое колбы доводят хлороформом до метки. Массовую концентрацию гексадекана в градуировочном исходном растворе №1 ($С_и$, мг/$см^3$) рассчитывают по формуле:

$$\mathbf{C_и = \frac{m}{V}} \qquad (2)$$

где: **m** – масса навески гексадекана, мг;

V – вместимость колбы, $см^3$.

Раствор можно хранить в холодильнике не более 3-х дней.

Из приготовленного градуировочного исходного раствора №1 с массовой концентрацией гексадекана 2-3 мг/$см^3$ методом объемного разбавления готовят остальные 4 образца для градуировки (ОГ). Для этого заданные в соответствии с таблицей 2, объемы исходного раствора №1 вносят пипетками соответствующей вместимости в четыре мерные колбы на 10 $см^3$ с притертыми пробками и доводят до метки хлороформом.

Таблица 2.

Порядок приготовления образцов для градуировки (ОГ)

Номер ОГ	1	2	3	4	5
Объем исходного раствора гексадекана в хлороформе, $см^3$	10	5,0	2,5	0,5	0,05
Массовая концентрация гексадекана в градуировочном растворе, мг/$см^3$	от 2,0 до 3,0	от 1,0 до 1,5	от 0,5 до 0,75	от 0,1 до 0,15	от 0,01 до 0,015

Массовую концентрацию гексадекана в i-ом образце для градуировки, $\mathbf{C_{ог,i}}$, мг/$см^3$, находят по формуле:

$$\mathbf{C_{ог,i} = \frac{V_{и,i} \cdot C_и}{10}} \qquad (3)$$

где: $\mathbf{C_и}$ – массовая концентрация гексадекана в исходном растворе №1, мг/$см^3$;

$\mathbf{V_{и,i}}$ – объем исходного градуировочного раствора №1, взятого для приготовления i–го образца для градуировки, $см^3$;

10 – вместимость колбы, $см^3$;

i – индекс, обозначающий номер ОГ.

Градуировочные растворы используются непосредственно после их приготовления.

7.3.2 Определение градуировочного коэффициента

Микрошприцем, промытым 8-10 раз анализируемым градуировочным раствором, отбирают 1 мм^3 пробы и вводят ее в испаритель хроматографа. Отбор пробы следует проводить очень тщательно и следить, чтобы в ней отсутствовали пузырьки воздуха. Каждый ввод повторяют 3 раза, получая по три хроматограммы каждого образца для градуировки. Анализируют 5 градуировочных растворов. Пример хроматограммы представлен на рис 1.

Обрабатывают хроматограммы с помощью программы «Полихром».

Для каждой градуировочной точки (градуировочного раствора) вычисляют среднее значение площади пика гексадекана $\overline{S}_i$ (мВ·с):

$$\overline{S}_i = \frac{\sum_{q=1}^{n} S_{iq}}{n} \qquad (4)$$

где: **q** - номер дозирования;

n- число дозирований (**n** = 3).

Полученные при трёх дозированиях значения площадей пиков считают приемлемыми, если они удовлетворяют условию:

$$\frac{S_{i,max} - S_{i,min}}{\overline{S}_i} \cdot 100 \le r_S \qquad (5)$$

где $S_{i,max}$ - максимальное значение площади пика в i-ой градуировочной точке, мВ·с,

$S_{i,min}$ - минимальное значение площади пика i-ой градуировочной точке, мВ·с,

r_S - норматив, % (допускаемое относительное расхождение трех значений площади пика при P=0,95).

r_S = 10 %.

Вычисляют градуировочный коэффициент K_i, мг/см^3 мВ·с, для гексадекана в i-той градуировочной точке с по формуле:

$$K_i = \frac{C_i}{\overline{S}_i} \qquad (6)$$

где: C_i – массовая концентрация гексадекана в i-ом образце для градуировки (ОГ), мг/см^3 (согласно табл. 1);

Вычисляют средний градуировочный коэффициент для гексадекана **K**, мг/см^3 мВ·с, по формуле:

$$K = \frac{\sum_{i=1}^{5} K_i}{5} \qquad (7)$$

Полученные для пяти градуировочных точек значения градуировочных коэффициентов признают приемлемыми при выполнении условий:

1) если выполняется неравенство:

$$\frac{K_{i,max} - K_{i,min}}{K} \cdot 100 \le r_K \qquad (8)$$

где $K_{i,max}$ - максимальный градуировочный коэффициент i-го ОГ;

$K_{i,min}$ - минимальный градуировочный коэффициент i-го ОГ;

r_K - норматив, % (допускаемое относительное расхождение пяти градуировочных коэффициентов при P=0,95);

r_K = 10 %

2) если отсутствует монотонное возрастание или уменьшение градуировочных коэффициентов (от 1-ой до 5-ой градуировочной точки).

Градуировку необходимо проводить при поступлении новой партии реактивов, замене сорбента в хроматографической колонке или других элементов хроматографической системы, а также при отрицательных результатах контроля градуировочного коэффициента по п. 10.1.

8 Выполнение измерений

8.1 Отбор пробы

Отбор проб атмосферного воздуха санитарно-защитной зоны проводят в соответствии с требованиями РД 52.04.186-89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы».

Отбор проб воздуха рабочей зоны проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005-88 (Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны). Отбор проб осуществляют в течение 15 мин. За этот период отбирают три последовательные пробы.

Время отбора проб промышленных выбросов в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.3.02-78 должно составлять 20 мин. В специально оборудованных точках газохода отбирают одну или несколько проб последовательно (в зависимости от времени отбора может быть отобрано до трёх проб). При небольших объемах пробы промежуток времени между началом отбора первой пробы и окончанием отбора последней также должен составлять 20 минут. Каждую пробу анализируют в соответствии с настоящей методикой. Полученные результаты усредняют.

Пробы отбирают в пробоотборник одноразового использования с волокнистым углеродистым сорбентом со скоростью аспирации 0,2-0,3 дм^3/мин. Объем пробы выбирают с учетом предполагаемой концентрации углеводородов в анализируемом воздухе от 0,2 дм^3 до 90 дм^3 (см. табл. 3).

Ориентировочные значения объема отбираемой пробы газа в зависимости от ожидаемой концентрации углеводородов C_{12}-C_{19} в выбросах представлены в таблице 3.

Таблица 3

№ п/п	Ориентировочные диапазоны концентрации суммы углеводородов C_{12}-C_{19}, мг/м^3	Рекомендуемый объем пробы, дм^3
1	10000-2000	0,2-1,0
2	2000-500	1,0-1,5
3	500-100	1,5-5,0
4	100-50	5,0-10,0
5	50-10	10-30
6	10-5	30-90
7	5-0,8	90

Для отбора проб промышленных выбросов один конец пробоотборника подсоединяют встык резиновым шлангом к металлической (или стеклянной) трубке диаметром 4-6

мм, которую вводят в центр газохода. Другой конец пробоотборника подсоединяют к аспиратору (рис.2 Приложения) или при ручном отборе к стеклянному медицинскому шприцу вместимостью 100 см^3 и отбирают пробу газа.

В процессе отбора пробы измеряют температуру, атмосферное давление и разрежение на входе пробоотборного устройства.

После отбора проб газа пробоотборники помещают в пробирки с притертыми пробками, маркируют и доставляют в лабораторию. Пробы могут храниться в холодильнике в течение 7 дней. В каждой партии отобранных проб оставляют не менее двух пробоотборников без проб для контроля фона сорбента.

Рассчитывают объем отобранной пробы газовых выбросов (V_t) в дм^3:

$$V_t = W \cdot \tau \qquad (9)$$

где τ - время отбора пробы, мин.,

W - объёмный расход газа при отборе пробы, дм^3/мин.

Отобранный объем пробы приводят к нормальным условиям (0 °С, 101,3 кПа) для промышленных выбросов и атмосферного воздуха санитарно-защитной зоны (формула 10′) или стандартным условиям (20 °С, 101,3 кПа) для воздуха рабочей зоны (формула 10″):

$$V_0 = \frac{V_t \cdot 273 \cdot (P \pm \Delta P)}{(273 + t_r) \cdot 101.3} \qquad (10')$$

$$V_0 = \frac{V_t \cdot 293 \cdot P}{(273 + t_r) \cdot 101,3} \qquad (10'')$$

где V_0- объем газа, отобранного для анализа и приведенного к нормальным (стандартным) условиям дм^3;

P - атмосферное давление, кПа;

ΔP - разрежение (-), давление (+) в газоходе, кПа ;

t – температура газа на входе пробоотборного устройства, ^{0}С.

8.2 Подготовка и проведение анализа пробы

Для экстракции углеводородов сорбент из трубки переносят в ампулу с широким горлом на 1-5 см^3 (или в виалу). Затем туда же добавляют 1 см^3 хлороформа, закрывают ампулу пробкой из силиконовой резины и легким встряхиванием добиваются полной смачиваемости сорбента, который при этом опускается и уплотняется на дне ампулы. Продолжительность десорбции, достаточная для количественного определения – 1,5 часа. Анализируют полученный экстракт. Для этого, микрошприцем на 1 мм^3, промытым 8-10 раз экстрактом, отбирают 1 мм^3 экстракта и вводят его в испаритель хроматографа в соответствии с условиями п.6. При наполнении микрошприца необходимо добиться отсутствия пузырьков воздуха в порциях экстракта. Ввод осуществляют не менее двух раз, регистрируя площади пиков, которые по времени удерживания находятся в интервале времен удерживания пиков от додекана до нонадекана (C_{12}-C_{19}).

При изменении указанных в п. 6 относительных времен удерживания углеводородов C_{11}-C_{12} более чем на 30%, необходимо заново подготовить хроматографическую колонку в соответствии с п. 7.1.

Хроматограмма экстракта пробы приведена на рис.3 Приложения.

9 Обработка результатов измерений

9.1 Вычисляют суммарную площадь пиков углеводородов C_{12}-C_{19} для первого ввода пробы экстракта S_1^{Σ}, мВ·с,

$$S_1^{\Sigma} = S_{1,C_{12}} + S_{1,C_{13}} + ... + S_{1,C_{19}} \qquad (11)$$

где $S_{1,C_{12}} - S_{1,C_{19}}$ – площади индивидуальных пиков углеводородов C_{12} –C_{19} при первом вводе пробы экстракта, мВ·с.

Аналогично вычисляют суммарную площадь пиков углеводородов C_{12}-C_{19} для второго ввода пробы экстракта S_2^{Σ}, мВ·с.

Вычисляют среднее значение суммарной площади пиков углеводородов C_{12}-C_{19} S^{Σ}, мВ·с.

Полученные при двух вводах значения суммарных площадей пиков считают приемлемыми, если они удовлетворяют условию:

$$\frac{\left|S_1^{\Sigma} - S_2^{\Sigma}\right|}{S^{\Sigma}} \cdot 100 \le d \qquad (12)$$

где **d** - норматив, соответствующий вероятности 0,95, **d**=12 % при P=0,95.

Примечание - Если при регулярном выполнении условия (12) имеет место разовое превышение норматива d, то поступают в соответствии с рекомендациями п. 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002: получают 2 дополнительные хроматограммы экстракта, рассчитывают новое среднее значение суммарной площади пиков углеводородов (C_{12}-C_{19}) по четырем хроматограммам и проверяют приемлемость четырех параллельных определений при нормативе d_1=16 %.

9.2. Массу суммы углеводородов C_{12}-C_{19} **M**, мг, отобранных на пробоотборник, вычисляют по формуле:

$$M = K \cdot S^{\Sigma} \cdot v_э, \qquad (13),$$

где $v_э$ – объем экстракта, $см^3$.

9.3 Массовую концентрацию суммы углеводородов C_{12}-C_{19} в пробе **X**, $мг/м^3$, вычисляют по формуле:

$$X = 1000 \cdot \frac{M}{V_0} \qquad (14)$$

где V_0 – объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к нормальным (стандартным) условиям (по формулам 10), $дм^3$.

10. Контроль точности результатов измерений

10.1. Контроль градуировочного коэффициента

10.1.1 Контроль градуировочного коэффициента проводят периодически. Рекомендуемая частота контроля не реже 1 раза в квартал. При более частом контроле рекомендуется регистрировать результаты на картах Шухарта в соответствии п. 6.2.4.1 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

10.1.2 Контроль проводят с использованием контрольного раствора, который готовят и анализируют аналогично градуировочному раствору с номером 3 в соответствии с п. 7.3.

Результат признается удовлетворительным при условии

$$\frac{\left|K_{контр} - K\right|}{K} \le \lambda_{контр} \qquad (15)$$

где $\lambda_{контр}$ - норматив контроля градуировочного коэффициента, %.

$\lambda_{контр}$ = 7 % при P=0,95.

В случае невыполнения указанного условия проводят операции по установлению нового градуировочного коэффициента в соответствии с п. 7.3.

10.2 Контроль правильности результатов измерений

10.2.1 Контроль рекомендуется проводить на этапе освоения методики либо по требованию организации, которая контролирует лабораторию, применяющую настоящую методику.

Контроль осуществляется путем анализа модельной смеси, приготовленной на термодиффузионном генераторе, укомплектованном источниками микропотока додекана (№ 06.04.017)* или тридекана (№ 06.04.034)* ИБЯЛ. 419319.013 ТУ-95. Массовая концентрация определяемых веществ в смеси должна находиться в диапазоне МВИ и устанавливаться с относительной погрешностью не более ± 8 %.

Выполнение измерений и обработка их результатов проводятся в соответствии с п.п. 8, 9 методики. Массовую концентрацию целевого вещества в контрольной смеси измеряют два раза.

Результаты контроля считают положительными при выполнении условий:

$$\frac{\left|X - X^{3}\right|}{X^{3}} \cdot 100 \le N \qquad (16)$$

X^{3}, X - заданное и измеренное значение массовой концентрации вещества в контрольной смеси;

N=20 % при P=0,95.

* МИ 2590-2004 «ГСИ Эталонные материалы. Каталог 2004-2005»

11. Оформление результатов измерений

Результат измерения записывают в виде: $(\mathbf{X} \pm \mathbf{U})$ мг/м^3,
где $\mathbf{U=0,25 \cdot X}$, мг/м^3.

Если при контроле за содержанием суммы углеводородов C_{12}-C_{19} отбирают и анализируют несколько проб, то полученные значения массовых концентраций усредняют.

Приложение

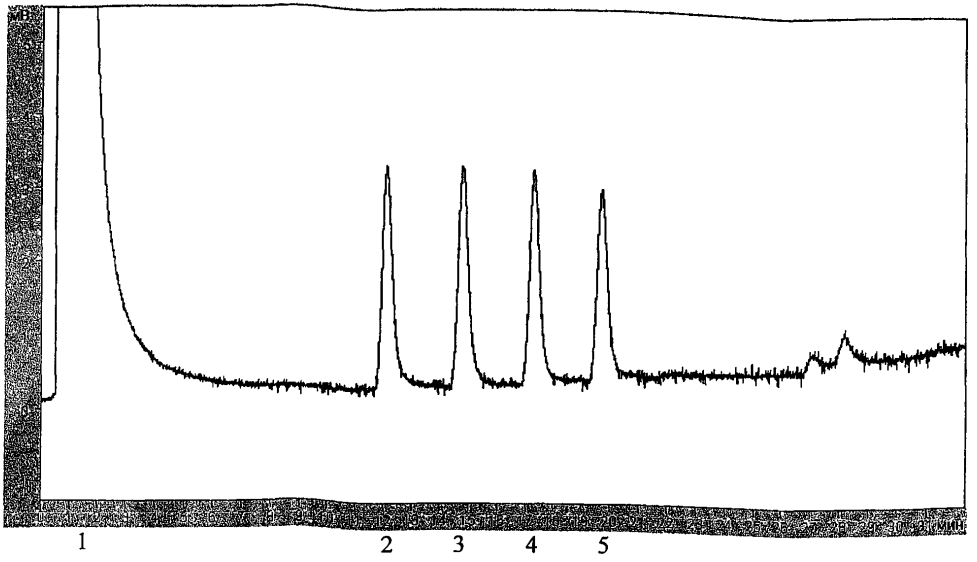

Рис. 1 Хроматограмма модельной смеси углеводородов в хлороформе:
1 - хлороформ; 2 - $C_{13}H_{28}$; 3 - $C_{14}H_{30}$; 4 - $C_{15}H_{32}$; 5- $C_{16}H_{34}$.

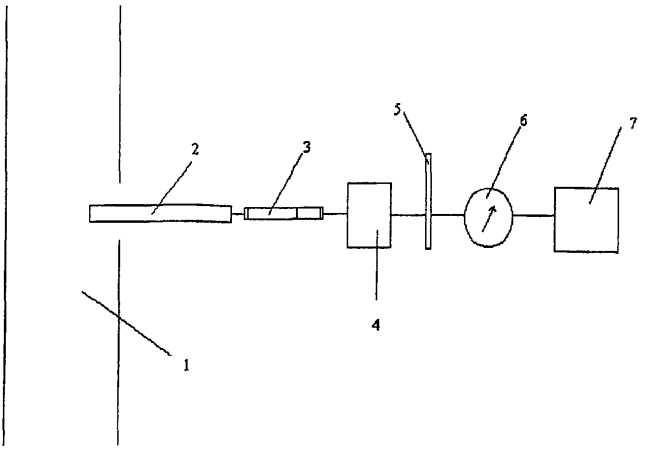

Рис.2 Схема пробоотборной установки

1 – газоход, 2 – пробоотборный зонд, 3 – сорбционная трубка, 4 – манометр, 5 – термометр, 6 – газовый счетчик, 7- аспиратор.

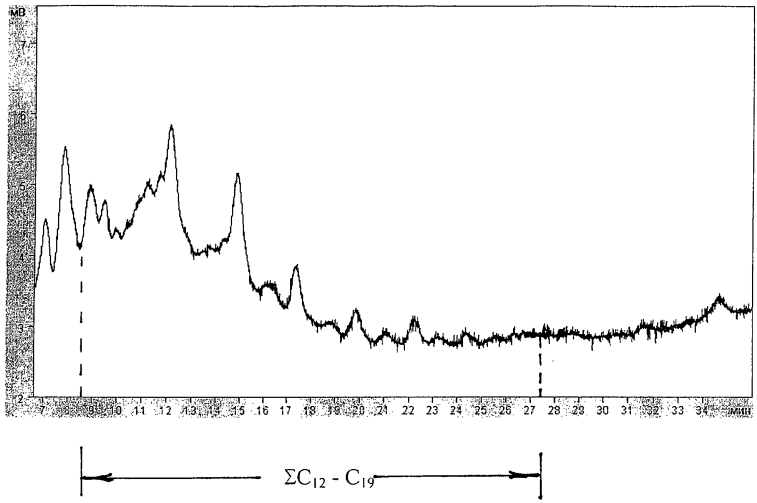

Рис.3. Хроматограмма экстракта пробы углеводородов C_{12}-C_{19}, отобранных из мазутохранилища при 50^0C ($\Sigma C_{C12-C19}$ = 26,7 мг/м^3)

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

0 2 9 2 0 0

ВНИИМ 1842

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 242/150-2005

Методика выполнения измерений массовой концентрации суммы предельных углеводородов C_{12}-C_{19} в атмосферном воздухе санитарно-защитной зоны, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах газохроматографическим методом, разработанная научно-исследовательским институтом охраны атмосферного воздуха НИИ Атмосфера (194021, Санкт-Петербург, ул. Карбышева д.7) и регламентированная в документе № М 01-05 (С-Пб, 2005), 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 обратной стороне свидетельства.

Дата выдачи свидетельства 14 ноября 2005 г.

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

Приложение к свидетельству об аттестации № 242/150-2005 от 14.11.2005

Бюджет неопределенности измерений
массовой концентрации суммы предельных углеводородов C_{12}-C_{19}

№ п/п	Источник неопределенности	Тип оценки	Относительная стандартная неопределенность, %
1	Приготовление градуировочных растворов (включая чистоту гексадекана)	B	u_1 =0,9
2	Дозирование градуировочных растворов	B	u_2 =2,9
3	Построение градуировочного графика	A	u_3 = 2,0
4	Измерение объёма газовой пробы	B	u_4 = 2,9
5	Измерение температуры	B	незначима
6	Измерение давления	B	незначима
7	Дозирование экстрагента	B	u_5=0,4
8	Дозирование экстракта пробы	B	u_6 =2,9
9	Суммирование выходных сигналов на уровне предела обнаружения	B	u_7 = 7,1
10	Случайный разброс (стандартное отклонение результата измерений)	A	u_X = 7,7
Суммарная стандартная неопределенность			**11,8**
Расширенная неопределенность (*k*=2)			**23,6**

Примечания:

1) u_X – соответствует СКО относительной случайной составляющей погрешности в условиях повторяемости, u_X =7,7 %;

2) $2\sqrt{u_1^2+u_2^2+u_3^2+u_4^2+u_5^2+u_6^2+u_7^2}=\theta$, где θ – граница относительной неисключенной систематической составляющей погрешности, для P=0,95 θ =18 %

3) Оценивание (неопределенности) типа А – метод оценивания путем статистического анализа ряда наблюдений;

4) Оценивание (неопределенности) типа В - метод оценивания способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.

Ведущий инженер Ефремова О.В.

НИИ АТМОСФЕРА

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
“Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха”
ОАО “НИИ Атмосфера”

194021, г.Санкт-Петербург, ул.Карбышева, 7, тел./факс: (812) 297-8662
E-mail: gost.e-ecolog.ru , gost.e-ecolog.ru
ОКПО: 23126426, ОГРН: 1097847184555, ИНН/КПП: 7802474128 / 780201001

Исх. № 09-2-119/11-0 от 09.02.2011 г.

Руководителю предприятия
(организации)

О продлении срока

Настоящим письмом срок действия «Методики выполнения измерений массовой концентрации **суммы предельных углеводородов C_{12}-C_{19}** в атмосферном воздухе санитарно-защитной зоны, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах газохроматографическим методом ПНД Ф 13.1:2:3.59-07» (свидетельство о метрологической аттестации 242/150-2005 от 14.11.2005 продлен до **14.11.2015** года.

Генеральный директор **А.Ю. Недре**

gost.e-ecolog.ru

Исп. В.В.Цибульский
Тел/факс: (812) 380-92-41