Государственный Комитет по охране окружающей среды
Российской Федерации

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ОХРАНЫ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА
ПРОЕКТНО-КОНСТРУКТОРСКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ ЛЕНСТРОЙКОРПОРАЦИИ

УТВЕРЖДАЮ
Директор
НИИ Атмосфера

В.Б.Миляев

1996 г.

Методика действительна только с
оригинальной печатью института

МЕТОДИКА
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ БЕНЗОЛА, ТОЛУОЛА, м-,п- КСИЛОЛОВ, о-КСИЛОЛА И СТИРОЛА В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УНИВЕРСАЛЬНОГО ОДНОРАЗОВОГО ПРОБООТБОРНИКА

ПНД Ф 13.1.7-97
(свидетельство Госстандарта РФ №2420/790-96/0784 от 23.12.1996 года)

Санкт-Петербург
1996 г.

gost.e-ecolog.ru

Государственный Комитет по охране окружающей среды
Российской Федерации

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ОХРАНЫ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА
ПРОЕКТНО-КОНСТРУКТОРСКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ ЛЕНСТРОЙКОРПОРАЦИИ

УТВЕРЖДАЮ
Директор
НИИ Атмосфера
В.Б.Миляев
1996 г.



Методика действительна только с оригинальной печатью института

МЕТОДИКА
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ БЕНЗОЛА, ТОЛУОЛА, м-,п- КСИЛОЛОВ, о-КСИЛОЛА И СТИРОЛА В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УНИВЕРСАЛЬНОГО ОДНОРАЗОВОГО ПРОБООТБОРНИКА

ПНД Ф 13.1.7-97
(свидетельство Госстандарта РФ №2420/790-96/0784 от 23.12.1996 года)

Тиражирование только с разрешения НИИ Атмосфера

Санкт-Петербург
1996 г.

Настоящая методика предназначена для измерения массовой концентрации ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов, стирола) в присутствии предельных и непредельных углеводородов C_1 - C_{10} в выбросах различных производств.

Определению мешают предельные спирты (C_2 - C_4), ацетон, алкил (C_2 -C_5)-ацетаты, этилцеллозольв.

Диапазон измеряемых концентраций:

бензол	от 0,5 до 500	мг/м3
толуол	от 0,5 до 500	"
м-,п- ксилолы	от 2,0 до 500	"
о-ксилол	от 2,0 до 500	"
стирол	от 5,0 до 1000	"

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

При выполнении измерений по данной методике применяют следующие средства измерений и вспомогательные материалы:

-хроматограф лабораторный с пламенно-ионизационным детектором (чувствительность по пропану 2· 10^{-11} г/с):

-микрошприц марки МШ-10, ТУ 2-833-106-83,

-весы аналитические марки ВЛА-200М, 2 кл., ГОСТ 24104-88Е,

-гири Г-2-210, 2 кл., ГОСТ 7326-82Е,

-секундомер, цена деления 0,2с, ГОСТ 5072-79,

-аспиратор для отбора проб воздуха, модель 822, ГОСТ 13478-75,

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

-термометр лабораторный шкальный ТЛ-2 цена деления 1^{0}С, 0-55^{0}С, ГОСТ 215-73Е,

-барометр-анероид, ГОСТ 23696-79 Е,

-манометр U-образный, ГОСТ 9933-75,

-трубка резиновая полувакуумная, тип I, ГОСТ 5496-77,

-водоструйный насос вакуумный, ГОСТ 10696-75,

-пробоотборники сорбционные типа "Карбон" , ТУ 1910-012-32847229-97,

-ампула для биологических исследований на 1-5см^3, ГОСТ 19803-86,

-пенициллиновые пузырьки с пробками из силиконовой резины, ТУ 38-10554-76,

-пробирки П4-5-14/23, ГОСТ 23932 -79Е,
-линейка логарифмическая, ГОСТ 5161-73Е,
-линейка металлическая, цена деления 1мм, ГОСТ 17435-72,
-пипетки, 2-1-5, 4-2-2, 4-2-1, ГОСТ 29227-91,
-стаканчик для взвешивания (бюкс) на 20 $см^3$, ГОСТ 25336-74,
-баня водяная, ТУ-46-22-606-75,
-посуда лабораторная фарфоровая, ГОСТ 9147-73,
-чашки выпарительные ЧКЦ1-1000, ГОСТ 10973-75,
-колбы мерные, 2-25-2, 2-50-2, ГОСТ 1770-74 Е,
-лупа с десятикратным увеличением, ГОСТ 25706-83,
-колонка из нержавеющей стали длиной 3м, диаметром 0,3 см,
-твердый носитель для заполнения хроматографических колонок Chromaton N-AW-HMDS 0,25-0,31мм (La Chema,ЧССР),
-неподвижная фаза - нитрилотрипропионитрил, ТУ 6-09-3391-78,
-стекловолокно,
-азот газообразный в баллонах особой чистоты, ГОСТ 2293-74,
-водород в баллонах газообразный, ГОСТ 3022-80, сортность Б,
-воздух в баллонах газообразный ,ГОСТ 17433-80, класс 0,
-цеолит марки NaX, ТУ 3810281-75,
-ацетон, для хроматографии , ТУ 6-09-1707-77,
-этанол, для хроматографии , ТУ 6-09-1710-77,
-гексан, для хроматографии, ТУ 6-09-3375-78,
-бензол для хроматографии , ТУ 6-00-779-76,
-толуол для хроматографии, ТУ 6-09-786-76,
-м-п-ксилол для хроматографии , ТУ 6-09-4565-77,
-о-ксилол для хроматографии , ТУ 6-09-915-76,
-стирол для хроматографии, ТУ 6-09-918-76,
-диметилформамид марки " ч ", ГОСТ 20289-74,
-вода дистиллированная, ГОСТ 6709-77.

Допускается замена указанных средств измерения и реактивов на аналогичные, не уступающие им по метрологическим и техническим характеристикам.

3. Метод измерений

Измерение концентрации бензола, толуола, м-,п-ксилолов, о-ксилола и стирола в промышленных выбросах выполняют методом газожидкостной хроматографии. Определяемые компоненты концентрируют в пробоотборнике с ВУС , десорбируют диметилформамидом (ДМФА) и полученный раствор анализируют на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором.

4. Требования безопасности

При выполнении измерений массовой концентрации ароматических углеводородов 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 сорбентом хроматон N-AW-HMDS (0,25-0,31мм) с нанесенной на него жидкой фазой нитрилотрипропионитрил (20% от массы твердого носителя):

температура термостата колонок, ^{0}С	70
температура испарителя, ^{0}С	150
расход газа-носителя, см^3/мин	30
расход водорода, см^3/мин	30
расход воздуха,см^3/мин	300
скорость диаграммной ленты, см/мин	0,3
объем вводимой пробы (для концентраций веществ в промышленных выбросах от 0,5 до 50 мг/м^3), мм^3	3
объем вводимой пробы (для концентраций веществ в промышленных выбросах от 50 до 1000 мг/м3), мм^3	1
Отношение выходного сигнала хроматографа к шуму должно быть не менее	10 : 1
Времена удерживания компонентов (мин.):	
бензол	3
толуол	5
м-п ксилол	8
о-ксилол	12
стирол	17
диметилформамид	40

7. Подготовка к выполнению измерений

7.1. Подготовка растворителя.

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

7.2. Подготовка хроматографа.

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

7.2.1. Приготовление насадки.

Для приготовления насадки взвешивают с точностью до первого десятичного знака 26,5 $см^3$ твердого носителя и рассчитанное количество (20% от массы твердого носителя) неподвижной фазы нитрилотрипропионитрила с точностью до второго десятичного знака. Навеску неподвижной жидкой фазы растворяют в ацетоне, переносят в фарфоровую выпарительную чашу и затем в раствор вносят твердый носитель. Объем растворителя должен быть таким, чтобы над поверхностью твердого носителя образовался слой раствора не более 5 мм. Растворитель выпаривают в вытяжном шкафу при осторожном перемешивании содержимого чаши и нагревании на водяной бане до тех пор, пока насадка не станет сыпучей. Окончательно насадку высушивают на воздухе до исчезновения запаха растворителя.

7.2.2. Подготовка хроматографической колонки.

Хроматографическую колонку промывают последовательно водой, этанолом, гексаном, высушивают в токе воздуха и заполняют насадкой. Подготовленную колонку подсоединяют к испарителю хроматографа и продувают газом-носителем с расходом 10 $см^3$/мин при температуре 80 ^{0}С в течение 8 часов. После этого колонку подсоединяют к детектору и кондиционируют ее до стабилизации нулевой линии при температуре 70 ^{0}С и максимальной чувствительности прибора.

7.3. Градуировка хроматографа.

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

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 $см^3$ определяемого вещества, взвешивают, фиксируя массу M_2 (мг), и доводят объем раствора ДМФА до метки.

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

$$С_{ис\,х} = \frac{M_2 - M_1}{25} \qquad (1)$$

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 50 $см^3$ 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 0,02 $мг/см^3$ до 0,8 $мг/см^3$ ДМФА.

Таблица 1

Таблица приготовления градуировочных растворов

№ колбы	1	2	3	4	5
Объем исходного раствора, $см^3$	0,10	0,50	1,0	2,5	5,0

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 площадь пика анализируемого вещества. Зависимость площади пика от концентрации вещества в растворе выражается уравнением:

$$H = K C, \qquad (2)$$

где H - площадь хроматографического пика, $мм^2$,

C - массовая концентрация определяемого вещества в градуировочном растворе или экстракте ДМФА, $мг/см^3$,

K - 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 1.

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 аспирации 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 к цельностеклянному медицинскому шприцу вместимостью 50-100 $см^3$ и отбирают пробу объемом от 0,1 $дм^3$ до 10 $дм^3$ газа в зависимости от ожидаемой концентрации компонентов 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	10
св 10 до 50	3,0 - 10,0
св 50 до 200	0,6 - 3,0
св 200 до 500	0,1 - 0,6

9. Выполнение измерений

После отбора проб газа пробоотборники с ВУС помещают в пробирки с притертыми пробками и доставляют их 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- 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 условиями п.6.

Образец хроматограммы представлен на рис.1.

Если на хроматограмме имеются дополнительные неразделенные пики, то это свидетельствует о наличии содержания в пробе мешающих компонентов и неприменимости данной методики.

При изменении указанных в п. 6 относительных времен удерживания веществ более, чем на 20 % необходимо заменить колонку в соответствии с п.7.

10. Обработка результатов измерений.

Для каждой пробы экстракта вычисляют среднее значение площади пика

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

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:

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

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

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

U_0 - объем газа, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям (температура 0^{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, град.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:

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

где H_{max} - *максимальная площадь хроматографического пика*, мм^2;

H_{min} - минимальная площадь хроматографического пика, мм^2;

$\overline{H}$ - среднее арифметическое значение площадей 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 1).

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 K - ранее установленное значение градуировочного коэффициента;

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

H_g - среднее значение площади 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 1 контроль стабильности градуировочной характеристики проводят по Приложению 1.

11.4. Контроль сходимости и погрешности результатов измерений.

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

Контроль осуществляют путём анализа модельной смеси, приготовленной на аттестованном в установленном порядке термодиффузионном генераторе, укомплектованном источниками микропотока ИБЯЛ. 419319.013 ТУ-95. Концентрация определяемых веществ в смеси должна находиться в диапазоне МВИ и устанавливается с относительной погрешностью не более ± 8 %.. При контроле

проводят отбор и анализ (при одинаковых условиях) двух параллельных проб. Измерение и обработка результатов проводятся в соответствии с п.п. 9, 10 методики. Результаты контроля считают положительными при выполнении 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:

$$(X \pm 0{,}25X)\ мг/м^3$$

Приложение 1.

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

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

Оценки коэффициентов определяют по формулам:

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

2. Градуировка признается правильной, если

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

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

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

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

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

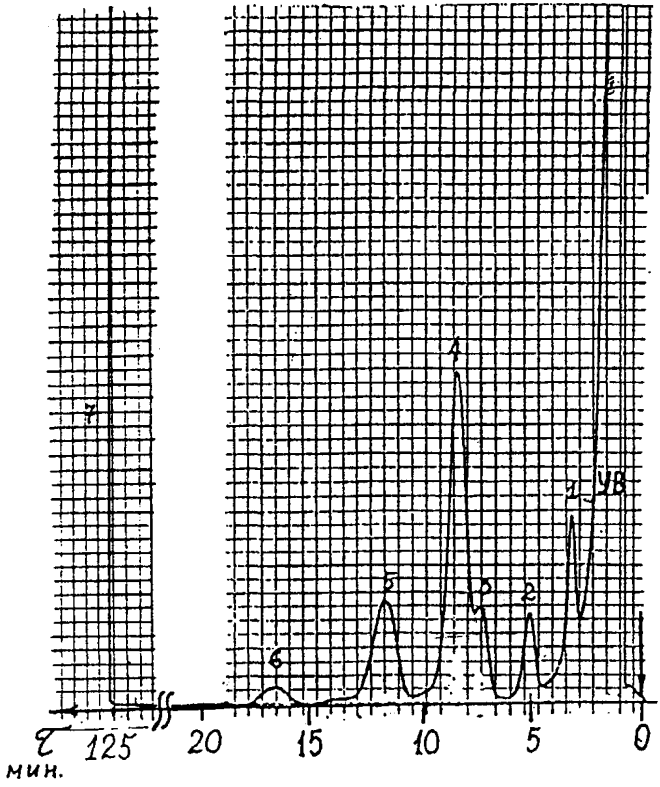

Рис.1. Хроматограмма смеси ароматических углеводородов:

1 - бензол, 2 - толуол, 3 - этилбензол, 4 - м,-п-ксилол, 5 - о-ксилол, 6 - стирол, 7 - диметилформамид-растворитель.

02804

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

2420/790-96/0784 от 23.12.96 г.

Взамен N 2420/615-93/3996 от 10.09.93 г.

Методика хроматографического измерения массовой концентрации бензола, толуола, м-,п-ксилолов, о-ксилола и стирола в промышленных выбросах с использованием универсального одноразового пробоотборника.

Разработана НИИ охраны атмосферного воздуха Государственного Комитета по охране окружающей среды Российской Федерации, г. Санкт-Петербург, АОЗТ ПКТИ 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 свидетелства: 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 бензола, толуола, м-, п-ксилолов, о-ксилола и стирола в промышленных выбросах :

бензол	от 0,5 до 500 мг/м^3
толуол	от 0,5 до 500 мг/м^3
м-,п-ксилолы	от 2,0 до 500 мг/м^3
о-ксилол	от 2,0 до 500 мг/м^3
стирол	от 5,0 до 500 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 1 используют нормативы согласно указанному приложению.

Ведущий инженер Котов Г.Н.

ГОССТАНДАРТ РОССИИ

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 m.ru
ОКНО 02500450

18.03.2002 № 2420-12 9/7
на № 178/33-09 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 сиспользованием универсального одноразового побоотборника),

№ 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 А.Конопелько

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха» ФГУП «НИИ Атмосфера»

194021, С.-Петербург
ул. Карбышева, 7
Тел.: (812) 2978662
Факс: (812) 2978661
Электронная почта: gost.e-ecolog.ru
moroz@main.mgo.rssi.ru

Federal State Unitary Enterprise «Scientific Research Institute of Atmospheric Air Protection» FSUE «SRI Atmosphere»

194021, St.-Petersburg, Russia
Karbyshev st. 7
Phone: (812) 2978662
Fax: (812) 2978661
E-mail: gost.e-ecolog.ru
gost.e-ecolog.ru

УТВЕРЖДАЮ:
ВРИО директора
ФГУП «НИИ Атмосфера»
В.Б. Миляев
6 апреля 2006

Дополнения и изменения

к «Методике хроматографического измерения массовой концентрации бензола, толуола, м-,п-ксилолов, о-ксилола и стирола в промышленных выбросах с использованием универсального одноразового пробоотборника»
ПНД Ф 13.1.7-97

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:

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

где:

H_{max}- максимальная площадь хроматографического пика, мм^2;

H_{min}- минимальная площадь хроматографического пика, мм^2;

$\overline{H}$ - среднее арифметическое значение площадей пиков при вводе трех параллельных проб градуировочного раствора или экстракта, мм^2;

$d_н$ - 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 1).

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:

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

где K - ранее установленное значение градуировочного коэффициента;

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

где: H_g - среднее значение площади пика определяемого вещества (мм^2) в используемом при контроле g-ом растворе с массовой концентрацией C_g (мг/см^3);

g=1, 2;

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

dg = 15 %.

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

При построении градуировочной характеристики в соответствии с Приложением 1 контроль стабильности градуировочной характеристики проводят по Приложению 1.

11.4. 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 осуществляется путем анализа модельной смеси, приготовленной на термодиффузионном генераторе, укомплектованном источниками микропотока бензола (№ 06.04.004)*, м-ксилола (№ 06.04.021)*, о-ксилола (№ 06.04.027), п-ксилола (№ 06.04.028) или толуола (№ 06.04.033) ИБЯЛ. 419319.013 ТУ-95. Массовая концентрация определяемых веществ в смеси должна находиться в диапазоне МВИ и устанавливаться с относительной погрешностью не более ± 8 %.

При контроле проводят отбор и анализ (при одинаковых условиях) двух параллельных проб. Измерения 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 %;

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

$K_о$ = 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.

* «Эталонные материалы» - каталог ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2004-2005.

gost.e-ecolog.ru