МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Центр экологического контроля и анализа»



_____ Г.М. Цветков

«1» августа 2002 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ

МЕТОДИКА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ (ЭТИЛАЦЕТАТА, ПРОПИЛАЦЕТАТА, БУТИЛАЦЕТАТА, ЭТИЛБУТИРАТА, ИЗОАМИЛАЦЕТАТА) В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УНИВЕРСАЛЬНОГО ОДНОРАЗОВОГО ПРОБООТБОРНИКА

ПНД Ф 13.1.32-02

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2002 г.

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» (ФГУ «ЦЭКА»).

Настоящая методика предназначена для определения сложных эфиров (этилацетата, пропилацетата, бутилацетата, этилбутирата, изоамилацетата) в выбросах производств, связанных с получением или использованием данных веществ.

Диапазон измеряемых массовых концентраций вышеуказанных веществ составляет от 0,1 до 1000 мг/м^3.

Определение может проводиться в присутствии этилового, пропилового, бутилового, изоамилового спиртов, толуола.

При отборе проб должны выполняться следующие требования:

температура газа в газоходе	до 250°С
избыточное давление (разрежение)	± 10 кПа
относительная влажность	от 30 до 95 %

1. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика обеспечивает выполнение измерений массовой концентрации вышеперечисленных веществ в выбросах промышленных предприятий с относительной погрешностью ±20 % при доверительной вероятности 0,95.

2. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором (минимально детектируемое количество по пропану 2 × 10 –11 г/с).

Хроматографическая колонка стеклянная длиной 3 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 24104-2001.

Барометр мембранный метеорологический, ТУ 2504-1797-75

Термометр, диапазон измерения от 0°С до 100°С, ГОСТ13646-68

Аспиратор для отбора проб воздуха, ТУ 25-11-1414-78

Водоструйный насос вакуумный, ГОСТ 25336-82

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

Лупа измерительная, ГОСТ 25706-83.

Секундомер, кл-3, цена деления 0,2 сек

Пробоотборники сорбционные типа "Карбон" с волокнистым углеродистым сорбентом (ВУС), ТУ 1910-012-32847229-97.

Манометр U-образный, ГОСТ2405-88

Трубка резиновая полувакуумная, тип I, ГОСТ 5496-77.
Баня водяная, ТУ-46-22-606-75.
Пробирки с притертыми пробками, ГОСТ 25336-82.
Выпарительная чашка 3, ГОСТ 9147-80.
Колбы, 2-25-2, 2-50-2, ГОСТ 1770-74.
Стаканчик для взвешивания (бюкс) на 20 $см^3$, ГОСТ 25336-82.
Ампулы для биологических исследований емкостью 1-5 $см^3$, ГОСТ 19803-86.
Пенициллиновые пузырьки с пробками из силиконовой резины, ТУ 38-10554-76.
Пипетки градуированные вместимостью 0,1, 1, 2, 5, ГОСТ 29227-91.
Цилиндр мерный 2-50, ГОСТ 1770-74.
Стаканы Н-1-150, ГОСТ 25336-82.
Шкаф сушильный с температурой нагрева до 200°С;
Азот, ГОСТ 9293-74.
Воздух, класс 0, ГОСТ 17433-80.
Водород, сортность Б, ГОСТ 3022-80.
Насадка хезасорб AW (или хроматон N- AW), фракция 0,20-0,36 мм, пропитанный апиезоном L (Чехия).
Стекловолокно, ГОСТ 10727-74.
Ацетон, чистый для хроматографии, ТУ 6-09-1707-77.
Этанол, чистый для хроматографии, ТУ 6-09-1710-77.
Этилацетат, чистый для хроматографии, ТУ 6-09-667-76.
Пропилацетат, ч., ТУ 6-09-4301-76.
Бутилацетат, чистый для хроматографии, ТУ 6-09-781-76.
Этилбутират, ч., ТУ 6-09-18-29-77.
Изоамилацетат, ч., ТУ 6-09-1240-76.
п-Ксилол, ч., ТУ 6-09-3780-88.
Вода дистиллированная ГОСТ 6709-77.

Примечание. *Допускается применение других средств измерений, классов точности не ниже указанных в перечне, другого оборудования с аналогичными или лучшими характеристиками.*

3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Определяемые компоненты концентрируют в пробоотборнике с волокнистым углеродистым сорбентом, десорбируют п-ксилолом и полученный раствор анализируют на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении измерений массовой концентрации сложных эфиров (этилацетата, этилбутирата, бутилацетата, изоамилацетата, пропилацетата) соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по 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", утвержденные 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 ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	20±5°С;
атмосферное давление	97,3-104,6 кПа (730-780 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 готовой насадкой хезасорб AW (хроматон N-AW) с нанесенной жидкой фазой апиезон L (15% от массы твердого носителя).

Программирование температуры термостата колонок от 60 до 180°С со скоростью 1 град/мин.

Температура испарителя и детектора, °С	180
Расход газа-носителя (азот), $см^3$/мин	10
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 0,1 до 50 $мг/м^3$), $мм^3$	3
Объем вводимой пробы (для концентраций веществ в промышленных выбросах от 50 до 1000 $мг/м^3$), $мм^3$	1
Отношение выходного сигнала хроматографа к шуму должно быть не менее	10 : 1
Время хроматографического анализа, мин.	60

Относительные времена удерживания определяемых компонентов (ориентировочные значения):

Этилацетат	0.27
Пропилацетат	0.57
Бутилацетат	1
Этилбутират	1.08
изоамилацетат	1.55
п-ксилол	1.91

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 дистиллированной водой, этиловым спиртом, ацетоном, высушивают в токе воздуха и заполняют насадкой. После заполнения колонки второй конец закрывают тампоном из стекловаты. Подготовленную колонку подключают к испарителю хроматографа и продувают газом - носителем (азот) со скоростью 50 $см^3$/мин при температуре 180°С в течение 8 часов. После охлаждения устанавливают скорость расхода газа-носителя 10 $см^3$/мин, подсоединяют второй конец колонки к детектору и кондиционируют ее до стабилизации нулевой линии при температуре 180°С и максимальной чувствительности прибора.

7.2. 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 п-ксилол примерно на 2/3 объема и колбу с содержимым взвешивают на аналитических весах, фиксируя массу M_1 (мг) с погрешностью ± 0.2 мг.

В растворитель аккуратно вносят пипеткой 0,20 $см^3$ определяемого вещества, взвешивают, фиксируя массу M_2 (мг), и доводят объем раствора п-ксилолом до метки.

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

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

Из приготовленного исходного раствора с концентрацией каждого компонента 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 п-ксилолом до метки. Концентрация растворов для нахождения градуировочных коэффициентов выбирается в диапазоне от 0,02 мг/$см^3$ до 1,0 мг/$см^3$.

Таблица 1

Таблица приготовления градуировочных растворов

№ колбы	1	2	3	4	5
Объем исходного раствора, $см^3$(Vисх)	0,10	0,40	1,0	2,5	5,0

$$C_{гр} = \frac{V_{исх} \cdot C_{исх}}{50} \qquad (2)$$

Градуировочные растворы используют непосредственно после их приготовления. Микрошприцем, промытым 8-10 раз 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.

Для *этилацетата, пропилацетата, изоамилацетата* площадь хроматографического пика находят умножением высоты пика на его полуширину.

$$S = h\omega_{0,5} \qquad (3)$$

Для взаимоналагающихся не полностью разделенных пиков бутилацетата и этилбутирата площадь хроматографического пика находят по формуле

$$S = 2{,}71\ h\omega_{0,9} \qquad (4)$$

где h - высота пика, мм;

$\omega_{0,9}$ - ширина пика на 0,9 его высоты, мм.

Формула (4) может быть использована для расчета площадей пиков бутилацетата и этилбутирата при соотношении их высот не менее чем 1: 4.

Зависимость концентрации вещества от площади пика в растворе выражается уравнением:

$$C = \frac{S}{K} \qquad (5)$$

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

C - массовая концентрация определяемого вещества в градуировочном растворе или экстракте п-ксилола, $мг/дм^3$,

K – градуировочный коэффициент, $мм^2\,см^3/мг$.

Вычисляют значение градуировочного коэффициента для каждой из точек по формуле:

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

где $\overline{S_i} = \frac{1}{3}\sum_{j=1}^{3} S_{ij}$

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 средневзвешенное значение градуировочного коэффициента по формуле:

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

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 0,2 - 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 1 дм^3 до 100 дм^3 газа в зависимости от ожидаемой концентрации компонентов в газовых выбросах (см. таблицу 2). В процессе отбора измеряется температура и давление (разрежение) газа 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 0,1 до 0,5	100
от 0,5 до 1,0	20
от 1 до 10	10
св. 10 до 50	6
св. 50 до 500	2
св. 500 до 1000	1

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

После отбора проб газа пробоотборники с ВУС помещают в пробирки с притертыми пробками и доставляют их в лабораторию. Отобранную пробу можно хранить в течение 7 - 10 дней. Для экстракции адсорбированных примесей сорбент из трубки переносят в ампулу с широким горлом на 1- 5 $см^3$. Затем туда же добавляют 1 $см^3$ п-ксилола, закрывают ампулу пробкой из силиконовой резины и легким встряхиванием добиваются полной смачиваемости сорбента, который при этом полностью опускается и уплотняется на дне ампулы. Ампулу термостатируют при температуре 40-50°С в течение 30 мин. После охлаждения ампулы до комнатной температуры микрошприцем на 10 $мм^3$ отбирают 1 или 3 $мм^3$ экстракта (в зависимости от предполагаемой концентрации определяемых веществ в выбросах) 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 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

$$\bar{S}_i = \frac{\sum_{j=1}^{n} S_{ij}}{n} \qquad (8)$$

где 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 (5) находят массовую концентрацию (С, $мг/см^3$) определяемого вещества в экстракте. Рассчитывают концентрацию (Х, $мг/м^3$) вещества в выбросах по формуле:

$$X = \frac{1000 \cdot C \cdot V_г}{V_о \cdot V_д} \qquad (9)$$

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

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

V_0- объем газа, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям (температура 00С и давление 101,3 кПа), дм^3,

$$V_о = \frac{V_t \cdot 273 \cdot (P \pm \Delta P)}{(273 + t) \cdot 101{,}3} \qquad (10)$$

где Vt - объем пробы газовых выбросов, дм^3;

P - атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.);

t - температура газа, измеренная у аспиратора, град. С;

P – разрежение (избыточное давление) в газоходе, кПа (мм рт. ст.).

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:

$$\frac{S_{max} - S_{min}}{\bar{S}} \cdot 100 \le 10\,\% \qquad (11)$$

где Smax - максимальная площадь хроматографического пика, мм^2;

Smin - минимальная площадь хроматографического пика, мм2;

$\bar{S}$ - 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:

$$\frac{K_{max} - K_{min}}{K} \cdot 100 \le 15\% \qquad (12)$$

Контроль проводят каждый раз при построении градуировочной зависимости.

Если условие (12) не выполняется, то проводят повторную градуировку (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.7.2. 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:

$$\frac{K_g - K}{K} \cdot 100 \le 15\% \qquad (13)$$

где K - ранее установленное значение градуировочного коэффициента;

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

Sg- среднее значение площади пика определяемого вещества ($мм^2$) в используемом при контроле g-ом растворе с массовой концентрацией Cg ($мг/см^3$).

При отрицательных результатах контроля необходимо провести градуировку прибора в соответствии с п. 7.2.

Контроль стабильности градуировочной характеристики при ее построении 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 одного из определяемых компонентов с воздухом (азотом), приготовленной на аттестованном в установленном порядке термодиффузионном генераторе, укомплектованном источником микропотока ИБЯЛ. 419319.013 ТУ-95. Концентрация определяемого вещества в смеси должна находиться в диапазоне измерения МВИ и устанавливаться 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:

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

$$\frac{|X_{nom} - \bar{X}_{izm}|}{X_{nom}} \cdot 100 \le 20\%$$

где X izm, X nom, X izm - соответственно измеренное, заданное и среднее значения концентраций.

12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. Результат измерения записывается в виде:

$$(X \pm 0{,}20X),\ мг/м^3.$$

Значения X и 0,20 X округляют по следующим правилам:

в диапазоне массовых концентраций от 0,10 до 10,00 мг/м^3 — до единиц второго десятичного разряда;

в диапазоне массовых концентраций более 10,0 до 100,0 мг/м^3 — до единиц первого десятичного разряда;

при массовых концентрациях более 100 мг/м^3 — до целых единиц.

12.2. В соответствии с ГОСТ 17.2.3.02-78 "Охрана природы. Атмосфера. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями" выбросы вредных веществ определяют за период 20 мин, к которому относятся максимальные разовые ПДК, а также в среднем за сутки, месяц и год (п.4.3).

Если время отбора пробы больше 20 мин, то полученный результат приводят к 20 – ти минутному интервалу, а если меньше 20 мин, то отбирают 2-3 пробы в период, равный 20 мин, через равные интервалы времени, анализируют их, и полученные значения массовой концентрации осредняют.

12.3. Осредненные значения массовых концентраций определяемых сложных эфиров записывают в рабочий журнал.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

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

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

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

где

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

Оценки коэффициентов определяют по формулам:

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

2. Градуировка признается правильной, если

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

В противном случае выполняют повторную градуировку в соответствии с п.7.3.

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

$$\frac{\left|\bar{S}_i-a-b(C_i-\bar{c})\right|}{\left|a+b(C_i-\bar{c}).\right|}\times 100<10,\%$$

В противном случае проводят повторную градуировку в соответствии с п.1 Приложения 1.

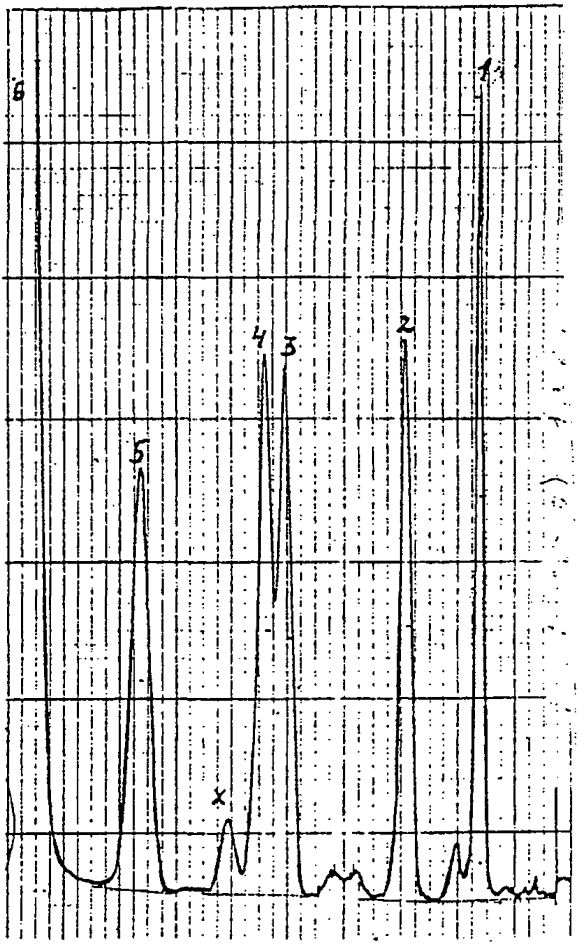

Рис. 1

Хроматограмма градуировочной смеси в *п*-ксилоле:

1 - этилацетат, 2 - пропилацетат, 3 - бутилацетат, 4 - этилбутират, 5 - изоамилацетат, 6 - *п*-ксилол, х - толуол.

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 bal@ootl.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 gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО
CERTIFICATE OF COMPLIANCE

№ _____

ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

2420/157-98 от 07.07.98 г.

Методика газохроматографического измерения массовой концентрации сложных эфиров (этилацетата, пропилацетата, бутилацетата, этилбутирата, изоамилацетата) в промышленных выбросах, разработанная НИИ охраны атмосферного воздуха Государственного комитета по охране окружающей среды Российской Федерации, г. Санкт-Петербург и регламентированная в «Методике газохроматографического измерения массовой концентрации сложных эфиров (этилацетата, пропилацетата, бутилацетата, этилбутирата, изоамилацетата) в промышленных выбросах с использованием универсального одноразового пробоотборника», аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ и экспериментальных исследований.

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

Руководитель лаборатории
Государственных эталонов в области
аналитических измерений
тел. 315-11-45

Л.А.Конопелько

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МВИ

Границы относительной погрешности измерений массовой концентрации определяемых веществ в диапазоне от 0,1 до 1000 мг/м^3 ± 20 % при доверительной вероятности 0,95.

НОРМАТИВЫ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

1.Норматив контроля сходимости выходных сигналов хроматографа (п. 11.1 МВИ):

допускаемый размах выходных сигналов хроматографа относительно среднего значения при параллельном вводе проб (P=0,95) - 10%.

2. Норматив контроля сходимости градуировочных коэффициентов (п. 11.2 МВИ):

допускаемый размах градуировочных коэффициентов относительно средневзвешенного значения (P=0,95) - 15 %

3. Норматив контроля стабильности градуировочной характеристики (п. 11.3 МВИ):

допускаемое относительное отклонение полученных градуировочных коэффициентов от ранее установленных (P=0,95) - ± 15 %.

4.Норматив контроля сходимости результатов на модельной газовой смеси (п. 11.4 МВИ):

допускаемое отклонение измеренных значений концентраций от заданных (P=0,95) ± 20 %.

Ведущий инженер Г.Н.Котов

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) 2478662
Факс: (812) 2478661
Электронная почта: milyaev@peterlink.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) 2478662
Fax: (812) 2478661
E-mail: gost.e-ecolog.ru
moroz@main.mgo.rssi.ru

УТВЕРЖДАЮ:

Директор
ФГУП «НИИ Атмосфера»

В.Б. Миляев

21 февраля 2006 года

Дополнения и изменения

к «Методике газохроматографического измерения массовой концентрации сложных эфиров (этилацетата, пропилацетата, бутилацетата, этилбутирата, изоамилацетата) в промышленных выбросах с использованием универсального одноразового пробоотборника»

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): **0,20 X.**

где **X** – результат измерений массовой концентрации определяемых веществ, мг/м^3.

Примечание: указанная неопределенность измерений соответствует границам относительной погрешности ± 20 % 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:

$$\frac{S_{max} - S_{min}}{\bar{S}} \cdot 100 \le d_{\text{н}} \qquad (11)$$

где:

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

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

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

$d_{\text{н}}$ - норматив в относительной форме (допускаемое расхождение результатов измерений), соответствующий вероятности 0,95;

$d_{\text{н}} = 10$ %.

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:

$$\frac{K_{max} - K_{min}}{\bar{K}} \cdot 100 \le d_K \qquad (12)$$

где:

d_K - норматив контроля в относительной форме, %;

$d_K = 15$ %.

Проверку проводят каждый раз при построении градуировочной зависимости.

Если условие (12) не выполняется, то проводят повторную градуировку 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:

$$\frac{K_g - K}{K} \cdot 100 \le d_g \qquad (13)$$

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;

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 1 контроль стабильности градуировочной характеристики проводят по Приложению 1.

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. Измерения и обработка результатов проводятся в соответствии с п.п. 9,10 методики. Результаты контроля считают положительными при выполнении условий:

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

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

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 = 20 %.

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