ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»



И.Л.Феофанов

«__» октября 2009 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ БЕНЗОЛА, ТОЛУОЛА, ЭТИЛБЕНЗОЛА И КСИЛОЛОВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ И ВЫБРОСАХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

ПНД Ф 13.1:3.68-09

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2009 г.

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику и ФГУ «ФЦАО»

Методика рассмотрена и одобрена ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГУ «ФЦАО»).

Настоящая методика измерений предназначена для определения массовых концентраций бензола, толуола, этилбензола и ксилолов в атмосферном воздухе и выбросах промышленных предприятий в атмосферный воздух методом газовой хроматографии с использованием в качестве средства измерения газового хроматографа с пламенно-ионизационным детектором.

При отборе проб атмосферного воздуха температура окружающей среды, а при отборе проб промышленных выбросов – температура в газоходе, должна находиться в диапазоне от минус 20 до плюс 40 °С.

Диапазон измеряемых концентраций от 0,01 до 150 мг/м^3.

Определению не мешают другие органические соединения, присутствующие в отобранном воздухе.

ПДК в атмосферном воздухе:

- бензол: $ПДК_{МАКС.РАЗ.}$ = 0,3 мг/м^3; $ПДК_{СР.СУТ.}$ = 0,1 мг/м^3
- толуол (метилбензол): $ПДК_{МАКС.РАЗ.}$ = 0,6 мг/м^3
- этилбензол: $ПДК_{МАКС.РАЗ.}$ = 0,02 мг/м^3
- ксилолы (смесь изомеров): $ПДК_{МАКС.РАЗ.}$ = 0,2 мг/м^3
- о - ксилол (1,2-диметилбензол): $ПДК_{МАКС.РАЗ.}$ = 0,3 мг/м^3
- м - ксилол (1,3-диметилбензол): $ПДК_{МАКС.РАЗ.}$ = 0,25 мг/м^3; $ПДК_{СР.СУТ.}$ = 0,04 мг/м^3
- п - ксилол (1,4-диметилбензол): $ПДК_{МАКС.РАЗ.}$ = 0,3 мг/м^3

1 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

Таблица 1 Диапазоны измерений, значения показателей повторяемости и точности

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
От 0,01 до 150 включ.	9	17	25

Примечания.

1 Значение показателя правильности установлено расчетно-экспериментальным методом.

2 При расчете показателя правильности учтены погрешности:

- используемых средств отбора проб;
- установления градуировочной характеристики;
- используемого метода измерений;
- обусловленные процедурой приготовления растворов, необходимых для проведения анализа отобранных проб.

[1]Соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k = 2

2 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

2.1 Средства измерений

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором (предел детектирования по пропану $2,5 \cdot 10^{-11}$ г/с).

Хроматографическая колонка из нержавеющей стали или стекла длиной 1,5-2 м и внутренним диаметром 3 мм.

Система обработки данных, при отсутствии – допускается применять линейку измерительную, металлическую с ценой деления 1 мм, ГОСТ 427-75.

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

Колбы мерные 2-10-2, 2-25-2, 2-100-2, ГОСТ 1770-74.

Пипетки градуированные 2-1-2-0,1, 2-1-2-0,2, 2-1-2-1, 2-1-2-2, 2-1-2-5, 2-1-2-10, ГОСТ 29227-91.

Цилиндры градуированные, ГОСТ 1770-74Е.

Весы аналитические по ГОСТ 24104, с наибольшим пределом взвешивания 210 г и ценой деления 0,0001 г.

Электроаспиратор, обеспечивающий расход воздуха 0,1-1,0 $дм^3$/мин., ГОСТ 51945-2002.

Дифманометр типа ДМЦ-01 М, ГОСТ 11161-84.

Термометр лабораторный шкальный, цена деления 1°С, пределы измерения от минус 20 до плюс 100°С, ГОСТ 28498-90.

2.2 Вспомогательные устройства, материалы, химическая посуда

Стандартные пенициллиновые флаконы с резиновыми пробками, прокладками из пленки полиэтиленовой, ГОСТ 10354-73, или фторопластовые, ГОСТ 24222-80.

Стеклянные стаканчики или пробирки емкостью 1,5-2 мл, внешним диаметром 10-12 мм, например, виалы для автосамплера фирмы «Hewlett-Packard».

Струбцины произвольной конструкции для зажима пробок в пенициллиновых флаконах.

Пинцет медицинский, ГОСТ 21241-89Е.

Стеклянные медицинские шприцы на 1 и 2 мл, ГОСТ 18137-77.

Микрошприц МШ-10, ТУ 6-2000 5Е2.833.106.

Поглотительный прибор с пористой пластиной.

Трубка стеклянная 200 х 30 мм с оттянутыми концами диаметром 10 мм.

Воронки химические, ГОСТ 8613-75.

Стекловолокно по ГОСТ 10727-74.

Пневмометрическая трубка.

Пробоотборный зонд типа ПЗ «Атмосфера».

2.3 Реактивы

Вода для лабораторного анализа, ГОСТ Р 52501 – 2005.

Уксусная кислота, ледяная, х.ч., ГОСТ 61-75.

Калия гидроксид, х.ч., ГОСТ 24363-80.

Бензол для хроматографии, ГСО 7141-2000.

Толуол для хроматографии, ГСО 7814-2000.

Этилбензол для хроматографии, СОП 0034-03.

м-Ксилол для хроматографии, СОП 0015-03.

о-Ксилол для хроматографии, СОП 0020-03.

Наполнитель для хроматографической колонки – 7 % apiezon L на хроматоне N-AW-HMDS или любой другой наполнитель, обеспечивающий разделение ароматических углеводородов $C_6 – C_8$.

Примечание.

Применяемые средства измерений должны быть поверены в установленные сроки. Допускается использование других средств измерений и реактивов, имеющих аналогичные или лучшие технические и метрологические характеристики, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

3 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на равновесном концентрировании определяемых веществ из воздуха или промышленных выбросов в атмосферу в растворе уксусной кислоты, нейтрализации концентрата щелочью в замкнутом объеме и газохроматографическом анализе равновесной паровой фазы над полученным водно-солевым раствором.

4 ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

4.1 Производственные и лабораторные помещения, в которых проводятся работы, должны быть снабжены приточно-вытяжной вентиляцией, соответствующей требованиям ГОСТ 12.4.021-75, обеспечивающей состояние воздуха рабочей зоны в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005-88.

4.2 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе в аналитических лабораториях в соответствии с ПНД Ф 12.13.1-03 и требования безопасности при работе с вредными веществами.

4.3 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

4.4 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

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

4.6 Работы на высоте следует проводить в соответствии с требованиями СНиП III - 4-80.

4.7 При выполнении измерений соблюдают правила работы по безопасной эксплуатации, транспортировке и хранению баллонов со сжатыми, сжиженными и растворенными газами и требования безопасности, изложенные в техническом описании хроматографа.

4.8 При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МПа, необходимо соблюдать "Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок, воздухопроводов, газопроводов при давлении до 15 МПа", а также "Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением".

При отборе проб должны соблюдаться общие правила безопасности для предприятий и организаций соответствующей отрасли.

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

5.1 Измерения по методике должен выполнять специалист-химик, прошедший курс подготовки по работе на газовом хроматографе и соответствующий инструктаж, освоивший метод в процессе тренировки и уложившийся в нормативы оперативного контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

5.2 Пробоподготовку может осуществлять лаборант или техник, имеющий навыки работы в химической лаборатории.

6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений и при их проведении необходимо соблюдать следующие условия:

- температура окружающего воздуха	°С	18÷25
- атмосферное давление	кПа	101 ± 4 (760 ± 30 мм рт.ст.)
- относительная влажность воздуха	%	Не более 80% при температуре 25°С
- напряжение питания сети	В	220±10%
- частота переменного тока	Гц	50 ± 1

Условия для отбора проб:

- температура атмосферного воздуха (при отборе проб атмосферного воздуха) или температура в газоходе (при отборе проб промышленных выбросов) должна находиться в диапазоне от минус 20 до плюс 40 °С.

Условия хроматографического анализа:

- колонка длиной 2 м заполнена сорбентом – 7 % apiezon L на хроматоне N-AW-HMDS

- температура термостата колонок, °С	90
- температура испарителя, °С	180
- температура детектора, °С	220
- расход газа-носителя, $см^3$/мин	30
- расход водорода, $см^3$/мин	30
- расход воздуха, $см^3$/мин	300
- объем вводимой пробы, $см^3$	1
- скорость движения ленты потенциометра, мм/час	600
- отношение выходного сигнала хроматографа к шуму должно быть не менее	10 : 1

Ориентировочные времена удерживания компонентов (мин'сек''):

бензол	1’20’’
толуол	2’30’’
этилбензол	4’40’’
м-, п- ксилолы	5’10’’
о- ксилол	6’05’’

7 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка хроматографической колонки и хроматографа, очистка уксусной кислоты, приготовление растворов, градуировка хроматографа и установление градуировочных коэффициентов.

7.1 Приготовление насадки

Для приготовления насадки взвешивают с точность до первого десятичного знака 30,0 $см^3$ сорбента и рассчитанное количество (20% от массы твердого носителя) неподвижной фазы апиезона L с точностью до второго десятичного знака. Навеску неподвижной фазы растворяют в хлороформе. В фарфоровую чашку засыпают сорбент и туда же вносят растворенную неподвижную фазу. Объем растворителя должен быть таким, чтобы над поверхностью сорбента образовался слой раствора не более 5 мм. Растворитель выпаривают в вытяжном шкафу при осторожном перемешивании содержимого чашки до тех пор, пока насадка не станет сыпучей. Окончательно насадку высушивают на воздухе до исчезновения запаха растворителя.

7.2 Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую колонку промывают последовательно водой, этиловым спиртом, гексаном, высушивают в токе азота и заполняют готовой насадкой. Подготовленную колонку подсоединяют к испарителю хроматографа и кондиционируют в токе газа-носителя при температуре 80°С в течение 2 часов и далее при температуре 150°С в течение 6 часов. После этого колонку охлаждают до комнатной температуры, подсоединяют к детектору и кондиционируют при 90°С до стабилизации нулевой линии при максимальной чувствительности хроматографа.

7.3 Подготовка хроматографа к работе

Подготовку хроматографа к работе проводят в соответствии с руководством по эксплуатации.

7.4 Приготовление растворов

7.4.1 Подготовка уксусной кислоты

Очистка уксусной кислоты производится медленным вытаиванием замороженной уксусной кислоты. Для этого в морозильной камере холодильника замораживают 1 $дм^3$ ледяной уксусной кислоты. При затвердевании уксусная кислота увеличивается в объеме, что иногда приводит к разрушению стеклянной посуды. Для предотвращения подобных явлений тару необходимо не доливать примерно на 15-20%. Затем вытаивают уксусную кислоту при температуре 18 - 20°С с частым сливанием порций оттаявшей жидкости. Последние 100 $см^3$ кислоты, оставшейся в бутыли, пригодны для приготовления растворов.

Для приготовления 80% и 65%-ных растворов уксусной кислоты используют очищенную ледяную уксусную кислоту и дистиллированную воду.

7.4.2 Уксусная кислота, 80% раствор

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят примерно 10 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют 82 $см^3$ очищенной ледяной уксусной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой. Проверку чистоты полученного 80%-го раствора уксусной кислоты осуществляют по приложению А настоящей прописи методики. Срок хранения не ограничен.

7.4.3 Уксусная кислота, 65% раствор

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят примерно 20 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют 66 $см^3$ очищенной ледяной уксусной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой. Проверку чистоты полученного 65%-го раствора уксусной кислоты осуществляют по приложению А настоящей прописи методики. Срок хранения не ограничен.

7.4.4 Гидроксид калия, 40% раствор

Растворяют 40 г гидроксида калия в 60 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения раствора 2 месяца.

7.5 Приготовление градуировочных растворов

При положительных температурах отбора проб, приготовление градуировочных растворов осуществляют в 80%-ом растворе уксусной кислоты, а при отрицательных температурах – в 65%-ом растворе уксусной кислоты.

7.5.1 Основной градуировочный раствор

В мерную колбу емкостью 10 $см^3$ (0,01 $дм^3$) вносят 5 $см^3$ 80% (65%) – го раствора уксусной кислоты, взвешивают и обнуляют показания на дисплее весов. Затем прибавляют микрошприцем 10 $мм^3$ бензола, взвешивают, дожидаются индикатора стабильности на дисплее весов, записывают массу навески бензола и опять обнуляют показания на дисплее весов. Таким же образом взвешивают по 10 $мм^3$ толуола, этилбензола, м-ксилола и о-ксилола, фиксируя массу навески каждого ингредиента. Содержимое колбы доводят до метки 80% (65%) – ым раствором уксусной кислоты. Для каждого углеводорода рассчитывают его концентрацию в растворе в единицах $мг/дм^3$. Срок хранения исходного раствора – 5 дней в холодильнике.

7.5.2 Из приготовленного исходного раствора с концентрацией ароматических углеводородов в диапазоне 750 – 950 $мг/дм^3$ методом объемного разбавления готовят градуировочный раствор №1. Для этого в колбу на 25 $см^3$ с притертой пробкой пипеткой вносят 0,3 $см^3$ исходного раствора и доводят до метки 80% (65%) – ым раствором уксусной кислоты. Концентрация ароматических углеводородов в растворе №1 составит 8,0 – 11,0 $мг/дм^3$. Срок хранения градуировочного раствора №1 – 3 дня в холодильнике.

7.5.3 Остальные 4 градуировочных раствора готовят методом объемного разбавления рабочего градуировочного раствора №1. Для этого в мерные колбы на 10 $см^3$ с притертыми пробками вносят пипетками соответствующей вместимости объемы градуировочного раствора №1 в соответствии с таблицей 2 и доводят до метки 80% (65%) – ым раство-

ром уксусной кислоты. Срок хранения градуировочных растворов – 1 сутки в холодильнике.

Таблица 2 Приготовление градуировочных растворов

№ градуировочного раствора	2	3	4	5
Объем градуировочного раствора №1, $см^3$	5,0	1,0	0,5	0,1
Массовая концентрация углеводородов в градуировочном растворе, $мг/дм^3$	от 4,0 до 5,5	от 0, 8 до 1,1	от 0, 4 до 0,55	от 0,08 до 0,11

7.6 Градуировка хроматографа

Градуировку хроматографа проводят методом абсолютной калибровки, используя серию из пяти градуировочных растворов с различным содержанием ароматических углеводородов.

7.6.1 В виалу емкостью 1,5 – 2 $см^3$ (внешним диаметром 10 – 12 мм) вносят 0,5 $см^3$ градуировочного раствора.

7.6.2 В пенициллиновый флакон вносят пипеткой 1 $см^3$ 40%-ного раствора гидроксида калия.

7.6.3 Пинцетом опускают виалу в пенициллиновый флакон таким образом, чтобы их содержимое не соприкасалось. Флакон закрывают резиновой пробкой, между фланцами флакона и пробкой вставляют прокладку из полиэтиленовой или фторопластовой пленки для устранения сорбции углеводородов резиновой пробкой, зажимают в струбцину. После этого флакон встряхивают таким образом, чтобы кислота и щелочь полностью перемешались и оставляют на 15 мин для установления комнатной температуры.

7.6.4 По истечении 15 мин из флакона отбирают медицинским шприцем 1 $см^3$ газовой фазы. Отбор следует производить многократной прокачкой шприца (5 – 7 раз) для устранения сорбции паров анализируемых веществ стенками шприца.

7.6.5 Вводят отобранный образец газовой фазы в испаритель хроматографа. Подбирая коэффициент деления усилителя, регистрируют высоты пиков компонентов.

7.6.6 Анализ газовой фазы каждого градуировочного раствора проводят не менее 2 раз.

7.6.7 Измеряют высоты пиков каждого компонента h'_{ij} и приводят их к шкале максимальной чувствительности:

$$h_{ij} = h'_{ij} \cdot M$$

где M – масштаб ослабления выходного сигнала.

7.6.8 Для каждого i - го ароматического углеводорода в j – ом градуировочном растворе находят среднее арифметическое значение высоты, полученное из двух (1) или трех (2) определений, h_{CPij} и проверяют выполнение следующего условия:

$$\frac{h_{MAXij} - h_{MINij}}{h_{CPij}} \cdot 100\ \% \leq 20 \cdot h_{CPij}\ \% \qquad (1)$$

$$\frac{h_{MAXij} - h_{MINij}}{h_{CPij}} \cdot 100\ \% \leq 25 \cdot h_{CPij}\ \% \qquad (2)$$

где h_{MAXij} – максимальная высота хроматографического пика, мм или ед. сч.;

h_{MINij} – минимальная высота хроматографического пика, мм или ед. сч.;

h_{CPij} – среднее арифметическое высот пиков, мм или ед. сч.

При невыполнении условия (1) или (2) анализ градуировочной смеси повторяют. При повторном невыполнении данного условия выясняют и устраняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

7.6.9 Для каждого i - го ароматического углеводорода в j – ом градуировочном растворе вычисляют значение градуировочного коэффициента по формуле:

$$k_{ij} = \frac{h_{CPij}}{C_{ij}}$$

где C_{ij} – массовая концентрация определяемого ингредиента в градуировочном растворе.

Вычисляют средний градуировочный коэффициент по формуле:

$$k_i = \frac{\sum k_{ij}}{m}$$

где m – число градуировочных растворов.

Проверяют сходимость градуировочных коэффициентов для каждого ингредиента по формуле:

$$\frac{k_{MAX} - k_{MIN}}{k_i} \cdot 100\% \leq 14 \cdot k_i\,\% \qquad (3)$$

где k_{MAX} – максимальный градуировочный коэффициент i - го ароматического углеводорода;

k_{MIN} – минимальный градуировочный коэффициент i - го ароматического углеводорода;

k_i – средний градуировочный коэффициент i - го ароматического углеводорода.

Если условие (3) не выполняется, проводят переградуировку прибора.

8 ПОДГОТОВКА К ОТБОРУ ПРОБ

Подготовка к отбору проб промышленных выбросов проводится в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.06-90 «ОХРАНА ПРИРОДЫ. АТМОСФЕРА. Методы определения скорости и расхода газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения», ГОСТ 17.2.07-90 «ОХРАНА ПРИРОДЫ. АТМОСФЕРА. Методы определения давления и температуры газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения», ГОСТ 17.2.08-90 «ОХРАНА ПРИРОДЫ. АТМОСФЕРА. Методы определения влажности газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения».

Выбирают прямолинейный, предпочтительно вертикальный, участок газохода. Измерительное сечение выбирают в направлении газового потока на расстоянии пяти-шести диаметров газохода после места предыдущего возмущения потока газа (вентилятор, задвижка, отвод, колено и т.д.) и трех-четырех диаметров - до места следующего возмуще-

ния. При отсутствии прямолинейного участка указанной длины допускается использование более короткого участка с расположением мерного сечения на расстоянии от начала участка, равном 75% от длины последнего.

К стенке газохода в измерительном сечении приваривают патрубок (штуцер) длиной 20-50 мм и диаметром не менее 36 мм (по ГОСТ 380-71) для ввода напорных и пробоотборных трубок диаметром не менее 20 мм и металлический пруток для крепления последней. На газоходе круглого сечения в случае равномерного распределения скоростей газа штуцеры приваривают по двум взаимоперпендикулярным осям. В случае неравномерного распределения значений указанной величины отбор проб следует проводить в тех точках, где определяли скорость газа.

Участок газохода с измерительным сечением оборудуют рабочей площадкой и лестницей к ней. На площадке необходимо предусмотреть место для хранения и размещения измерительной аппаратуры и условия для работы последней (наличие электросети и т.д.).

Подготовку к отбору проб атмосферного воздуха населенных мест осуществляют согласно ГОСТ 17.2.3.01-86 «Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов. Общие технические требования» и РД 52.04.186-89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы».

Место для размещения приборов при отборе проб необходимо выбирать на открытой, проветриваемой со всех сторон площадке с непылящим покрытием: асфальте, твердом грунте, газоне – таким образом, чтобы были исключены искажения результатов измерений наличием зеленых насаждений, зданий и т.д.

9 ОТБОР ПРОБ

Отбор проб промышленных выбросов следует проводить в соответствии с ПНД Ф 12.1.1-99 «Методические рекомендации по отбору проб при определении концентрации вредных веществ (газов и паров) в выбросах промышленных предприятий» при установившемся технологическом режиме работы обследуемого источника выделения загрязняющих веществ в атмосферу.

По ГОСТ 17.2.06-90 «Охрана природы. Атмосфера. Методы определения скорости и расхода газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения» при помощи пневмометрической трубки, дифференциального манометра или микроманометра и термометра, определяют скорость и температуру газа в газоходе.

Во избежание проскока определяемых веществ объемная скорость отбора пробы не должна превышать 0,5 дм^3/мин.

Сборку системы для отбора проб промышленных выбросов проводят согласно приложению В.

Пробоотборник проверяют на герметичность. Для этого включают аспиратор, приоткрывают вентиль ротаметра до расхода 1 дм^3/мин, плотно закрывают отверстие наконечника и наблюдают за положением поплавка. При герметичности системы, т.е. отсутствии подсоса воздуха, поплавок ротаметра остается на нулевом делении, а ртутный манометр показывает перепад давлений 50-200 мм рт. ст.

Отбор проб атмосферного воздуха населенных мест проводят по ГОСТ 17.2.3.01-86 «Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов. Общие технические требования».

При положительных температурах в газоходе (отбор проб промышленных выбросов) или окружающего воздуха (отбор проб атмосферного воздуха) в поглотительный прибор с пористой пластинкой помещают 2 мл 80%-ной уксусной кислоты, а при отрицательных температурах – 2 мл 65%-ной уксусной кислоты.

При отборе проб промышленных выбросов за один час необходимо отобрать не менее трех проб. Расход газа при отборе проб – 0,5 дм^3/мин. При отборе проб атмосферного воздуха за период 20 минут отбирают одну пробу при аспирации с объемным расходом 0,5 дм^3/мин.

Внимание: рекомендуемые условия отбора пробы обеспечивают достижение равновесной концентрации ароматических углеводородов в уксусной кислоте при температурах в газоходе или атмосферного воздуха от минус 20° до плюс 40°С.

При отборе проб между аспиратором и поглотительным прибором помещают стеклянную трубку с гранулированной щелочью для поглощения паров уксусной кислоты (во избежание порчи аспиратора).

По окончании отбора закрывают вход и выход поглотительных сосудов заглушками для предотвращения потерь поглотительного раствора и транспортируют в лабораторию.

Срок хранения проб – 3 дня в холодильнике. При необходимости более длительного хранения отобранной пробы уксуснокислый концентрат переносят в стеклянную ампулу на 2 мл и запаивают на спиртовке.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Поглотительные приборы после отбора выдерживают при комнатной температуре не менее 30 минут.

Из поглотительного прибора пипеткой отбирают 0,5 $см^3$ уксуснокислого концентрата, вносят в виалу емкостью 1,5 – 2 $см^3$ (внешним диаметром 10 – 12 мм) и проводят операции по п.п. 7.6.2 – 7.6.5.

Анализ газовой фазы каждой пробы проводят не менее 2 раз.

Идентификацию компонентов проводят по времени удерживания, измеренного для данного прибора и колонки, хроматографируя непосредственно перед или после измерения один из градуировочных растворов.

Типовая хроматограмма приведена в приложении Г.

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Для каждой пробы определяют среднее арифметическое значение высоты пика определяемых ароматических углеводородов по п.п. 7.6.7 – 7.6.8.

Концентрацию ароматического углеводорода в исследуемом воздухе C_i ($мг/м^3$) определяют по формуле:

$$C_i = \frac{h_{CPi} \cdot 1000}{k_i \cdot R}$$

где h_{CPi} – среднее арифметическое значение высоты пика определяемого углеводорода, мм или ед. сч.;

k_i – градуировочный коэффициент определяемого углеводорода (по п. 7.6.9);

1000 – коэффициент пересчета ($дм^3$ в $м^3$);

R – коэффициент распределения ароматического углеводорода между уксусной кислотой и воздухом при температуре отбора пробы (значения R приведены в приложении Б).

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

За результат анализа (С, мг/м^3) принимают результат, полученный в соответствии с п. 11, и в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$C \pm \Delta \text{ мг/м}^3 \text{ при } P = 0,95$$

где Δ - показатель точности методики.

Величину Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot C$. Значение δ приведено в таблице 1.

Результат измерений должен оканчиваться тем же десятичным разрядом, что и погрешность.

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Контроль стабильности результатов измерений организуют и проводят в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Периодичность получения результатов контрольных процедур и формы их регистрации приводят в документах лаборатории, устанавливающих порядок и содержание работ по организации методов контроля стабильности результатов измерений в пределах лаборатории.

13.1 Проверку приемлемости выходных сигналов хроматографа выполняют при анализе градуировочных растворов и анализе каждой рабочей пробы (см. п. 7.6.8)

13.2 Проверку приемлемости градуировочной характеристики проводят каждый раз при построении градуировочной зависимости (см. п. 7.6.9).

13.3 Проверку стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал, а также при смене реактивов, колонки, промывке детектора, после поверки или ремонта прибора. Средством контроля является вновь приготовленный раствор для градуировки.

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении следующего условия:

$$| X - C | \leq Кгр$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого компонента в образце для градуировки, мг/дм^3;

С– аттестованное значение массовой концентрации определяемого компонента в образце для градуировки, мг/дм^3;

Кгр – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, (Кгр = 0,19С, мг/дм^3).

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины ее нестабильности и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)

Проверка чистоты 80 % - го или 65 % - го растворов уксусной кислоты (холостая проба)

В виалу емкостью 1,5 – 2 $см^3$ (внешним диаметром 10 – 12 мм) вносят 0,5 $см^3$ раствора уксусной кислоты и проводят процедуры согласно п.п. 7.6.2 – 7.6.5.

При наличии в кислоте пиков, выходящих по времени выхода определяемых компонентов, определяют их высоту по п.п. 7.6.6 – 7.6.8 и учитывают при расчетах коэффициентов и результатов анализа как холостую пробу.

Тогда значение градуировочного коэффициента i - го ароматического углеводорода в j – ом градуировочном растворе вычисляют по формуле:

$$k_{ij} = \frac{h_{CPij} - h_{хол}}{C_{ij}}$$

где $h_{хол}$ – средняя высота пика i - го ароматического углеводорода в холостой пробе, мм или ед. счета;

а концентрацию ароматического углеводорода в исследуемом воздухе C_i ($мг/м^3$) определяют по формуле:

$$C_i = \frac{(h_{CPi} - h_{хол}) \cdot 1000}{k_i \cdot R}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(справочное)

Таблица 3 - Коэффициенты распределения R ароматических углеводородов в системе «уксусная кислота – воздух» в 80 %-ом растворе уксусной кислоты

Температура, °С	Бензол	Толуол	Этилбензол	м-Ксилол	о-Ксилол
0	680	1720	2280	3680	3970
1	660,67	1662,00	2213,33	3560,00	3853,33
2	641,33	1604,00	2146,67	3440,00	3736,67
3	622,00	1546,00	2080,00	3320,00	3620,00
4	602,67	1488,00	2013,33	3200,00	3503,33
5	583,33	1430,00	1946,67	3080,00	3386,67
6	564,00	1372,00	1880,00	2960,00	3270,00
7	544,67	1314,00	1813,33	2840,00	3153,33
8	525,33	1256,00	1746,67	2720,00	3036,67
9	506,00	1198,00	1680,00	2600,00	2920,00
10	486,67	1140,00	1613,33	2480,00	2803,33
11	467,33	1082,00	1546,67	2360,00	2686,67
12	448,00	1024,00	1480,00	2240,00	2570,00
13	428,67	966,00	1584,00	2120,00	2453,33
14	409,33	908,00	1346,67	2000,00	2336,67
15	390	850	1280	1880	2220
16	374	814	1250	1820	2154
17	358	778	1220	1760	2088
18	342	742	1190	1700	2022
19	326	706	1160	1640	1956
20	310	670	1130	1580	1890
21	302	640	1100	1524	1824
22	294	610	1070	1468	1758
23	286	580	1040	1412	1692
24	278	550	1010	1356	1626
25	270	520	980	1300	1560
26	260	500	940	1262	1508
27	250	480	900	1224	1456
28	240	460	860	1186	1404
29	230	440	820	1148	1352
30	220	420	780	1110	1300
31	214	406	740	1064	1248
32	208	392	700	1018	1196

Температура, °С	Бензол	Толуол	Этилбензол	м-Ксилол	о-Ксилол
33	202	378	660	972	1144
34	196	364	620	926	1092
35	190	350	580	880	1040
36	184	336	560	834	988
37	178	322	540	788	936
38	172	308	520	742	884
39	166	294	500	696	832
40	160	280	480	650	780

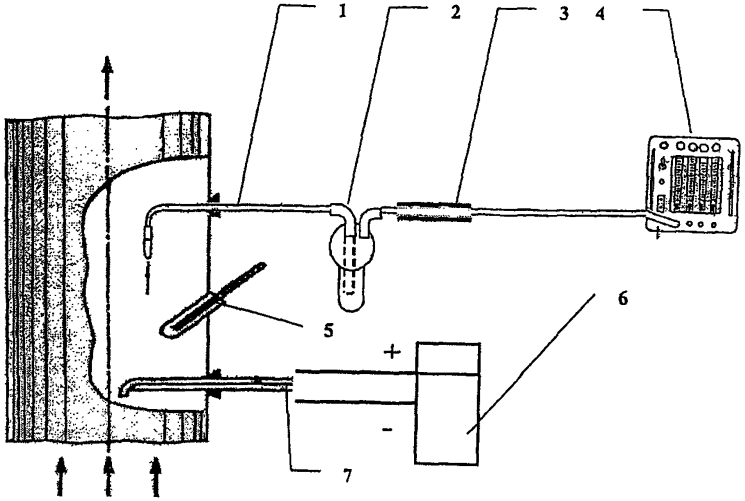
Таблица 4 - Коэффициенты распределения R ароматических углеводородов в системе «уксусная кислота – воздух» в 65 %-ом растворе уксусной кислоты

Температура, °С	Бензол	Толуол	Этилбензол	м-Ксилол	о-Ксилол
-20	790	1810	2440	3060	4150
-19	755	1732	2334	2926	3974
-18	720	1654	2228	2792	3798
-17	685	1576	2122	2658	3622
-16	650	1498	2016	2524	3446
-15	615	1420	1910	2390	3270
-14	580	1340	1802	2256	3092
-13	545	1260	1694	2122	2914
-12	510	1180	1586	1988	2736
-11	475	1100	1478	1854	2558
-10	440	1020	1370	1720	2380
-9	424	978	1318	1650	2284
-8	408	936	1266	1580	2188
-7	392	894	1214	1510	2092
-6	376	852	1162	1440	1996
-5	360	810	1110	1370	1900
-4	344	768	1058	1298	1802
-3	328	726	1006	1226	1704
-2	312	684	954	1154	1606
-1	296	642	902	1082	1508
0	280	600	850	1010	1410

Примечание – В указанных условиях анализа пики м- и п- ксилолов на хроматограмме не разделяются, их содержание рассчитывается суммарно, в формуле используется значение коэффициента R для м-ксилола.

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(справочное)

Схема отбора проб промышленных выбросов

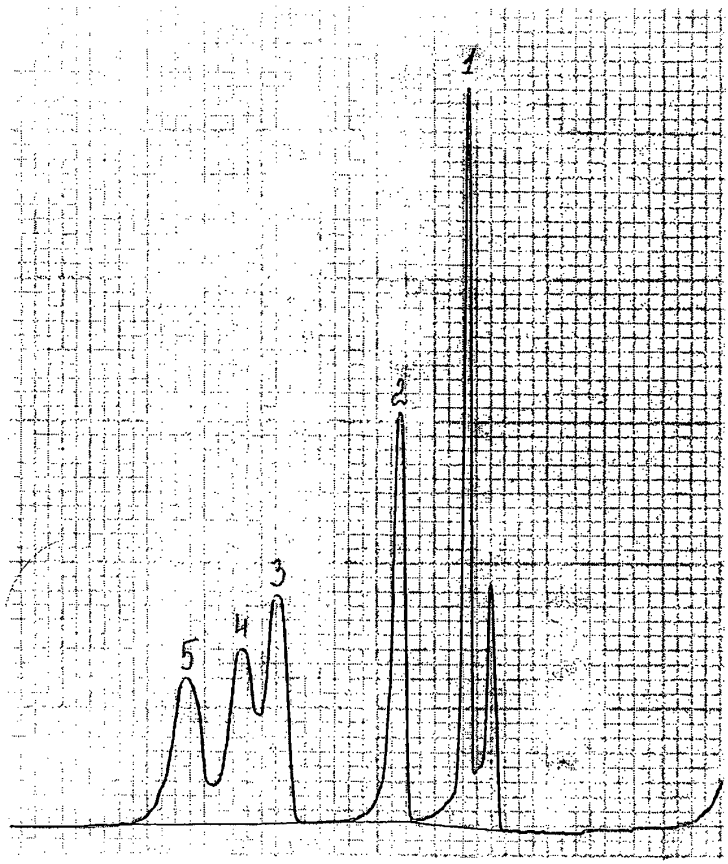


1 – пробоотборный зонд; 2 –поглотительный прибор с пористой перегородкой; 3 – патрон с гранулированной щелочью; 4 – электроаспиратор; 5 – термометр в газоходе; 6 – дифференциальный манометр ДМЦ-01М; 7 – пневмометрическая трубка

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

(справочное)

Типовая хроматограмма разделения ароматических углеводородов



1 – бензол; 2 – толуол; 3 – этилбензол; 4 – м-ксилол; 5 – о-ксилол.

2756

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.02.11.156/2009

Методика выполнения измерений массовых концентраций бензола, толуола,
наименование измеряемой величины; объекта
этилбензола и ксилолов в атмосферном воздухе и выбросах промышленных
предприятий методом газовой хроматографии,
и метода измерений
разработанная МУ «ГУАОККОПС» (г Волгоград),
наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.
Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов
вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ,
по разработке методики выполнения измерений
теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе С.В. Медведевских

Зав. лабораторией Н.И. Терентьев

Дата выдачи: 24.11.2009

Срок действия: _____

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская,4
тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: uniim@uniim.ru

МЕТРОН

Приложение к свидетельству № 223.1.02.11.156/2009
об аттестации методики выполнения измерений массовых концентраций бензола, толуола, этилбензола и ксилолов в атмосферном воздухе и выбросах промышленных предприятий методом газовой хроматографии

Таблица 1 - Наименования определяемых компонентов, диапазон измерений, значения показателей точности, правильности и повторяемости

Наименования определяемых компонентов	Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r,%	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности [1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
Бензол, толуол, этилбензол, ксилолы	от 0,01 до 150 включ.	9	17	25

Примечания.
1 Значение показателя правильности установлено расчетно-экспериментальным методом.
2 При расчете показателя правильности учтены погрешности:
- используемых средств отбора проб;
- установления градуировочной характеристики;
- используемого метода измерений;
- обусловленные процедурой приготовления растворов, необходимых для проведения анализа отобранных проб

Таблица 2 – Нормативы

Наименование операции	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Значение норматива при вероятности P=0,95
1 Проверка приемлемости результатов измерений высоты пиков каждого компонента в градуировочных растворах и растворах отобранных проб	Размах наибольшего и наименьшего из двух (трех) значений высоты пиков, отнесенный к среднему арифметическому	20 % (для двух результатов) 25 % (для трех результатов)
2 Проверка приемлемости градуировочных коэффициентов для каждого определяемого компонента	Размах наибольшего и наименьшего из пяти значений градуировочных коэффициентов, отнесенный к среднему арифметическому	14 %
3Проверка стабильности градуировочного графика	Модуль отклонения результата контрольного измерения массовой концентрации определяемого компонента в образце для градуировки от заданного (аттестованного) значения	$K_{тр}$, мг/дм^3 0,19·С (С – аттестованное значение)

Контроль стабильности результатов измерений организуют и проводят в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Периодичность получения результатов контрольных процедур и формы их регистрации приводят в документах лаборатории, устанавливающих порядок и содержание работ по организации методов контроля стабильности результатов измерений в пределах лаборатории.

Старший научный сотрудник
лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ» Кочергина О.В. Кочергина

gost.e-ecolog.ru

[1] Соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k = 2.