ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

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

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора
ФГУП «НИИ Атмосфера»



В.Б. Миляев

Методика действительна только с оригинальной печатью института

МЕТОДИКА

выполнения измерений массовой концентрации альдегидов C_2-C_4 (ацетальдегида, пропаналя, бутаналя, изобутаналя) в промышленных выбросах газохроматографическим методом
№ М-03-06

ПНД Ф 13.1.56-07

МВИ аттестована ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

Свидетельство Госстандарта РФ № 242/69–2006 от 3 июля 2006 года

Санкт-Петербург
2006

gost.e-ecolog.ru

1. Вводная часть

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерения (МВИ) массовых концентраций алифатических альдегидов C_2-C_4 (уксусного, пропионового, масляного и изомасляного альдегидов) в промышленных выбросах.

Диапазон измерений массовых концентраций от 2,5 мг/м^3 до 200 мг/м^3.

Основные характеристики алифатических альдегидов C_2-C_4 даны в таблице 1.

Таблица 1

№ п/п	Вещество	Формула	Мол. масса	$T_{кип}$, ^{0}C	d, г/см^3	$ПДК_{р.з.}$, мг/м^3
1	Ацетальдегид	C_2H_4O	44,05	20,8	0,7834	5,0
2	Пропаналь	C_3H_6O	58,08	48,8	0,8070	
3	Изобутаналь	i-C_4H_8O	72,10	64,4	0,7938	
4	Бутаналь	C_4H_8O	72,10	74,7	0,8170	

1.1. Характеристики погрешности измерений

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

$U_i = 0,25 \cdot X_i$, мг/м^3, где X_i – массовая концентрация определяемого i-го альдегида, мг/м^3.

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

2. Метод измерений

Измерение массовой концентрации альдегидов C_2-C_4 выполняют методом газовой хроматографии. Определяемые вещества концентрируют в стеклянном пробоотборнике с силикагелем L, десорбируют диметилформамидом (ДМФА) и полученный экстракт анализируют на хроматографе с пламенно - ионизационным детектором. Количественный анализ проводят методом абсолютной калибровки с учетом поправочного коэффициента неполноты десорбции.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором (минимально детектируемое количество вещества по пропану 4×10^{-12} г/с).
Хроматографическая колонка стеклянная длиной 2 м и внутренним диаметром 3 мм.
Микрошприцы МШ-1, МШ-10, ТУ 6-2000 5Е2.833.106.
Программно-аппаратный комплекс «Полихром» для приема и обработки хроматографической информации.
Весы лабораторные ВЛР-200т, 2-го класса точности, ГОСТ 24104-2001.
Барометр мембранный метеорологический, ГОСТ 23696-79.
Аспиратор ПУ-1Эм, ТУ 4215-000-11696625-2003.
Счетчик газа объемный диафрагменный СГК – 1,6, Государственный реестр №17493-98.
Термометр, диапазон измерения от 0^{0}С до 100 ^{0}С, ГОСТ 2045-71.
Водоструйный насос вакуумный, ГОСТ 50-2-79Е.
Секундомер, кл-3, цена деления 0,2 сек, ГОСТ 10696-75.
Трубка силиконовая, ТУ 9436-152-00149535-97.
Трубка резиновая полувакуумная, тип 1, ГОСТ 5496-77.

Колбы 2-25-2, ГОСТ 1770-74.
Виалы с отверстием в крышке и прокалываемой резиновой прокладкой, покрытой тефлоновой пленкой, объемом 2,0 $см^3$, 4,0 $см^3$, 8,0 $см^3$, НПАЦ «Эколан», г. Москва.
Стеклянные сорбционные трубки (рис.1 Приложения А).
Пипетки, 7-2-10, 2-1-5, 2-1-2, 4-2-1, 4-2-0,1 ГОСТ 29227-91.
Шкаф сушильный с температурой нагрева до 200°С.
Стеклянные сорбционные трубки (рис.1).
Диметилформамид, х. ч., поставщик ОАО «Вектон».
Ацетальдегид, MERK, Германия.
Пропионовый альдегид, MERK, Германия.
Масляный альдегид, MERK, Германия.
Изомасляный альдегид, MERK, Германия.
Азот газообразный, высокой чистоты, ГОСТ 9293-74.
Воздух для питания промышленных приборов и средств автоматизации, класс 0 (или 1) по ГОСТ 14433-88.
Водород газообразный, высокой чистоты, ГОСТ 3022-80.
Насадка: Полисорб I, ч., ТУ 6-09-3602-74.
Силикагель L (0,25-0,5 мм), LB, (Чехия).
Стекловолокно, ГОСТ 10727-74.
Этанол, ГОСТ Р-51 622-2000.
Ацетон, чда, ГОСТ 2603-79.
Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-77.

ПРИМЕЧАНИЕ

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

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

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

4. Требования безопасности

При выполнении измерений массовой концентрации альдегидов C_2-C_4 необходимо соблюдать требования безопасности:

- безопасной работы на газовом хроматографе, изложенные в «Инструкции по охране труда при эксплуатации всех типов хроматографов» и в «Основных правилах безопасности работы в химических лабораториях»;
- техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.018-86 и ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ;
- электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79 ССБТ;
- при работе с газами в баллонах под давлением должны соблюдаться «Правила устройств и безопасной эксплуатации сосудов под давлением, утвержденные Госгортехнадзором;
- помещение должно соответствовать требованиям по ГОСТ 12.1.004-91 и обеспечено средствами пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83;
- содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГН 2.2.5.1313-03.

Организацию обучения работников безопасности труда следует осуществлять в соответствии с требованиями ГОСТ12.0.004-90.

5. Требования к квалификации оператора

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

6. Условия измерений

При отборе проб должны выполняться следующие условия:

температура газа в газоходе	10 - 80 ^{0}C
давление	84,0-106,7 кПа (630-800 мм рт.ст.)
относительная влажность	30 - 95%
газовоздушная смесь, поступающая на газовый счетчик, должна соответствовать температуре	20±10°C

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	20±5°C;
атмосферное давление	97,3 до 104 кПа (730-780 мм рт. ст.);
влажность воздуха	не более 80% при температуре 25°C;
напряжение в сети	220±10 В
частота переменного тока	50±1Гц

Условия выполнения измерений на хроматографе:

Колонка заполнена полисорбом I	
Расход газа-носителя (азот), см^3/мин	30
Расход водорода, см^3/мин	30
Расход воздуха, см^3/мин	300
Объем вводимой пробы, мм^3	4
Отношение выходного сигнала хроматографа к шуму должно быть не менее	10:1
Температура термостата колонки ^{0}C	120
Температура детектора, ^{0}C	140
Температура испарителя, ^{0}C	140
Время хроматографического анализа, мин (ориентировочно)	60
Время удерживания ацетальдегида, мин (ориентировочно)	1,6
Время удерживания пропионового альдегида, мин (ориентировочно)	3,9
Время удерживания изомасляного альдегида, мин (ориентировочно)	6,5
Время удерживания масляного альдегида, мин (ориентировочно)	10,5
Время удерживания ДМФА, мин (ориентировочно)	30,0

7. Подготовка к выполнению измерений

7.1. Подготовка растворителя

Диметилформамид, используемый как растворитель для извлечения определяемых веществ с сорбента, проверяют на чистоту на хроматографе на шкале малых токов

4×10^{-12}А. При обнаружении примесей, мешающих определению альдегидов, диметилформамид перегоняют.

7.2. Подготовка силикагеля L

Силикагель (100 г), помещенный в стакан емкостью 1 дм^3, промывают при периодическом перемешивании проточной водой до исчезновения взмученности (избытка кремневой кислоты), затем промывают 1-2 дм^3 0,1N раствора азотной кислоты для удаления органических загрязнений. Затем силикагель промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции (pH=7), сушат при температуре 200°С до сыпучести и выдерживают при этой температуре в течение 4 часов. Готовый силикагель хранят в герметично закрытой банке.

7.3. Подготовка хроматографа к работе

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

Хроматографическую колонку промывают с помощью водоструйного насоса последовательно водой, этиловым спиртом, ацетоном, высушивают в токе воздуха и заполняют полисорбом 1. 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 160 ^{0}С в течение 8 часов. После охлаждения устанавливают скорость расхода газа-носителя 30 см^3/мин, подсоединяют второй конец колонки к детектору и кондиционируют ее до стабилизации нулевой линии при температуре 120^{0}С и максимальной чувствительности прибора.

7.4. Градуировка хроматографа

Градуировку хроматографа проводят методом абсолютной калибровки. Массовая концентрация альдегидов в градуировочных растворах должна находиться в диапазоне от 0,005 мг/см^3 до 0,4 мг/см^3.

7.4.1.Приготовление градуировочных растворов

Для приготовления исходного раствора альдегидов C_2–C_4 в мерную колбу на 25 см^3 с притертой пробкой вносят ДМФА, примерно на 2/3 объема, взвешивают, фиксируя массу колбы с ДМФА. Затем в колбу последовательно вносят пипетками масляный, изомасляный, пропионовый альдегиды и ацетальдегид по 0,1 см^3 каждого. Ацетальдегид необходимо охладить до температуры ниже температуры его кипения (20,8 ^{0}С), чтобы раствор в пипетке не вскипал. Колбу с раствором взвешивают после каждого ввода альдегидов, фиксируя новую массу колбы с раствором, а затем рассчитывают массы альдегидов (M_1, M_2, M_3, M_4, г). Концентрацию каждого альдегида в исходном растворе ($C_{i,ИСХ1}$, мг/см^3) определяют по формуле:

$$C_{i,ИСХ1} = \frac{M_i \cdot 1000}{25} \qquad (1)$$

где:

M_i - масса *i-го* альдегида в растворе, г.

Приготовление градуировочного раствора №1 с максимальной концентрацией альдегидов проводят путем объемного разбавления исходного раствора. В мерную колбу вносят ДМФА, примерно на 2/3 объема. Затем в колбу аккуратно вносят пипеткой 3,0 см^3

исходного раствора и доводят объем раствора в колбе до метки ДМФА. Концентрацию каждого определяемого компонента ($C_{i,\ гр№1}$, мг/см^3) рассчитывают по формуле:

$$C_{i,гр№1} = \frac{C_{i,исх} \cdot V_{исх}}{25} \qquad (2)$$

где:

$V_{исх}$ – объем исходного раствора, взятого для приготовления градуировочного раствора №1 ($V_{исх}$ = 3,0 см^3).

Из приготовленного градуировочного раствора №1 с концентрацией альдегидов порядка 0,4 мг/см^3 методом объемного разбавления готовят остальные 4 градуировочные раствора. В 4 мерные колбы на 25 см^3 с притертыми пробками вносят пипеткой объемы градуировочного раствора №1 в соответствии с таблицей 2 и доводят объемы раствора ДМФА до метки.

Таблица 2

Таблица приготовления градуировочных растворов

№ градуировочного раствора	1	2	3	4	5
Объем градуировочного раствора №1, см^3	-	5,0	3,0	0,5	0,3
Ориентировочная концентрация *i-го* альдегида в градуировочном растворе, мг/см^3	0,4	0,08	0,05	0,008	0,005

Точные значения концентраций альдегидов в градуировочных растворах (мг/см^3) рассчитывают по формуле:

$$C_{i,гр№} = \frac{C_{i,гр№1} \cdot V_{гр№1}}{25}, \qquad (3)$$

где:

$C_{i,\ гр№1}$ - концентрация *i-го* альдегида в градуировочном растворе №1, мг/см^3;

$V_{гр№1}$ - объем градуировочного раствора №1, взятый для приготовления последующего градуировочного раствора, см^3.

Для удобства работы рекомендуется перенести небольшой объем градуировочного раствора из колбы на 25 см^3 в виалы (объемом 4 см^3 или 8 см^3), откуда проба легко отбирается микрошприцем через резиновую прокладку.

7.4.2.Проведение градуировки хроматографа

Микрошприцем, промытым 8-10 раз градуировочным раствором, отбирают 4,0 мм^3 раствора и вводят его в испаритель прибора. Отбор следует проводить очень тщательно и следить, чтобы в шприце отсутствовали пузырьки воздуха. Каждый ввод повторяют 3 раза, получая по три хроматограммы для каждого градуировочного раствора. Пример хроматограммы представлен на рис. 2.

Поскольку при температуре термостата колонки 120 ^{0}С время выхода ДМФА составляет порядка 30 минут, для сокращения времени анализа рекомендуется проводить последовательно два ввода градуировочных растворов. После выхода последнего пика (бутаналя) температуру термостата колонки следует повысить до 160 ^{0}С для ускорения

выхода ДМФА. После отдувки ДМФА из колонки, температуру снова понижают до 120^0С.

Хроматограммы обрабатывают с помощью программы «Полихром».

Для каждой j- ой градуировочной точки (градуировочного раствора) *i-го* альдегида вычисляют среднее значение площади пика с учетом объема раствора, вводимого в испаритель (мВ·мин/мм^3):

$$\bar{S}_{ij} = \frac{\sum_{q=1}^{n} S_{ijq}}{V_{доз} \cdot n} \qquad (4)$$

где:

q - номер дозирования;

n- число дозирований (n = 3);

$V_{доз}$ – объем раствора, вводимого в испаритель, мм^3.

Полученные при трёх дозированиях значения площади пика считают приемлемыми, если они удовлетворяют условию

$$\frac{S_{ij}^{max} - S_{ij}^{min}}{\bar{S}_{ij}} \cdot 100 \le r_S \qquad (5)$$

где:

S_{ij}^{max} - максимальное значение площади пика i-го альдегида для j- ой градуировочной точки, мВ·мин/мм^3;

S_{ij}^{min} - минимальное значение площади пика i-го альдегида для j- ой градуировочной точки, мВ·мин/мм^3;

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

r_S =15 %.

Рассчитывают приведенную площадь пика (S_{ij}) по формуле:

$$S_{ij} = \bar{S}_{ij} \cdot \eta \qquad (6)$$

где η – масштаб хроматографирования.

Вычисляют градуировочный коэффициент K_{ij}, (мг/см^3)/(мВ·мин/мм^3), для каждого из альдегидов в j-той градуировочной точке по формуле:

$$K_{ij} = \frac{C_{ij}}{S_{ij}} \qquad (7)$$

где:

C_{ij} – массовая концентрация i-го альдегида в j-том градуировочном растворе, мг/см^3;

Вычисляют средний градуировочный коэффициент K_i, (мг/см^3)/(мВ·мин/мм^3), для каждого из альдегидов по формуле:

$$K_i = \frac{\sum_{j=1}^{5} K_{ij}}{5} \qquad (8)$$

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

1) если выполняется неравенство:

$$\frac{K_i^{max} - K_i^{min}}{K_i} \cdot 100 \le r_K \qquad (9)$$

где:

K_i^{max} - максимальный градуировочный коэффициент для i-го альдегида;

K_i^{min} - минимальный градуировочный коэффициент для i-го альдегида;

r_K - норматив, %, (допускаемое относительное расхождение пяти значений градуировочного коэффициента при P=0,95);

r_K = 10 %

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

Хроматограмма градуировочной смеси приведена в Приложении А.

7.5 Подготовка сорбционных трубок.

Стеклянные сорбционные трубки (Приложение А, рис.1) с внутренним диаметром 4 мм и длиной 110 мм состоят из двух зон, разделенных стекловатой: рабочей зоны (55 мм) и контрольной зоны (35 мм). Обе зоны заполняют предварительно подготовленным силикагелем L.

На концах трубки помещают заглушку из стекловаты. Кроме того, со стороны контрольной зоны рекомендуется вставить медную пружинку, чтобы предотвратить выдувание силикагеля.

После подготовки трубок проводят установление поправочного коэффициента неполноты десорбции в соответствии с Приложением В.

8. Отбор проб

Сорбционную трубку соединяют с пробоотборным зондом встык, так чтобы отбор проб производился со стороны рабочей зоны трубки. Другой конец сорбционной трубки подсоединяют к газовому счетчику и далее к аспиратору (Приложение А, рис 3).

Для уменьшения влияния сорбции альдегидов стенками пробоотборного зонда через него перед отбором пробы протягивают с помощью аспиратора газовоздушную смесь из газохода с объемным расходом 1 дм^3/мин в течение 5-10 мин. Затем к зонду присоединяют встык сорбционную трубку с остальными частями установки для отбора проб. Сорбционную трубку помещают в емкость со снегом или мелко колотым льдом так, чтобы ее концы оставались сухими, включают аспиратор, устанавливают скорость отбора пробы 0,1 дм^3/мин и отбирают пробу в течение 20 мин. Интенсивное охлаждение трубки необходимо для предотвращения потерь ацетальдегида за счет проскока.

Фиксируют и заносят в журнал объем газа по газовому счетчику, температуру газа у газового счетчика, продолжительность отбора пробы по секундомеру, давление (разрежение) у газового счетчика и атмосферное давление.

Объем газа, отобранный для анализа, приводят к нормальным условиям по формуле:

$$V_0 = \frac{V_c \cdot 273 \cdot (P \pm \Delta P)}{(273 + t_c) \cdot 101.3} \qquad (10)$$

где:

V_0 - объем газа, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям (температура 0^0С и давление 101,3 кПа), дм^3;

V_z - объём газа при отборе из газохода по газовому счетчику, дм^3/мин;

P - атмосферное давление, кПа;

ΔP - разрежение у газового счетчика, кПа;

t_z - температура газа у газового счетчика, ^{0}С.

После отбора пробы трубку отсоединяют от системы, закрывают концы заглушками, упаковывают в герметичную емкость (например, полиэтиленовый пакет с клипсой) и помещают в контейнер со льдом для транспортировки и хранения пробы. В лаборатории пробы хранят в морозильнике.

Срок хранения отобранных проб 3 суток.

9. Выполнение измерений

Силикагель из рабочей и контрольной зон сорбционной трубки пересыпают в две виалы на 2,0 см^3. Затем в виалы добавляют по 1,0 см^3 ДМФА, закрывают крышками и оставляют при комнатной температуре, периодически сильно встряхивая, в течение часа. Через 1 час экстракт над силикагелем анализируют.

Отбирают 4,0 мм^3 полученного экстракта микрошприцем на 10 мм^3, промытым 8-10 раз этим экстрактом, и вводят его в испаритель хроматографа в соответствии с условиями п.6. При анализе пробы используют тот же микрошприц, что и при градуировке. При наполнении микрошприца необходимо добиться отсутствия пузырьков воздуха в порциях экстракта. Ввод осуществляют 3 раза, регистрируя площади пиков, которые соответствуют по времени удерживания альдегидам. После выхода хроматограммы температуру термостата колонки повышают до 160 ^{0}С и отдувают из колонки ДМФА, отслеживая его выход на мониторе компьютера. После отдувки ДМФА из колонки (порядка 30 мин), температуру снова понижают до 120 ^{0}С.

Как правило, в экстракте из контрольной зоны альдегиды не обнаруживаются. Однако, в случае обнаружения в экстракте из контрольной зоны одного из альдегидов, его массы из рабочей и контрольной зон суммируются.

10. Обработка результатов измерений

10.1 Вычисляют средние значения площадей пиков каждого из альдегидов (по формуле 4). Проверяют приемлемость полученных результатов (по формуле 5).

10.2 Массу каждого из альдегидов m_i, мг, отобранного на силикагель, вычисляют по формуле:

$$m_i = k_i \cdot v \cdot K_i \cdot S_i \qquad (11)$$

где:

k_i – поправочный коэффициент неполноты десорбции для i-го альдегида, установленный экспериментально (см. Приложение В).

S_i- приведенное значение средней площади хроматографического пика i-го альдегида, мВ·мин/мм^3;

K_i – вычисляют по п. 7.4.2, (мг/см^3)/(мВ·мин/мм^3);

v- объем ДМФА, используемый для экстракции, см^3 (v=1,0 см^3).

10.3 Массовую концентрацию альдегидов в газовом выбросе (X_i, мг/м^3) вычисляют по формуле:

$$X_i = 1000\frac{m_i}{V_0} \qquad (12)$$

где:

V_0 – вычисляют по формуле 10, дм^3.

11. Контроль точности результатов измерений

11.1. Контроль градуировочного коэффициента

11.1.1 Контроль градуировочного коэффициента проводят периодически. Рекомендуемая частота контроля не реже 1 раза в квартал.

11.1.2 Контроль проводят с использованием контрольного раствора, который готовят и анализируют аналогично градуировочному раствору с номером 3 в соответствии с п. 7.4 (выполняя 3 серии измерений).

Результат признается удовлетворительным при условии

$$\frac{\left|K_{ij}' - K_i\right|}{K_i} \cdot 100 \le \lambda_{контр} \qquad (13)$$

где:

K_{ij}' – градуировочный коэффициент, установленный при контроле по одному раствору,

$\lambda_{контр}$ - норматив контроля стабильности градуировочного коэффициента, %;

$\lambda_{контр}$ = 8 % при Р=0,95.

В случае невыполнения указанного условия проводят операции по установлению нового градуировочного коэффициента в соответствии с п. 7.4.

11.2. Контроль поправочного коэффициента

Контроль поправочного коэффициента неполноты десорбции проводят при смене партии сорбента.

Устанавливают поправочный коэффициента по одному из градуировочных растворов, приготовленных по п. 7.4.1. В этом случае дозирование на трубки проводят три раза. Вычисляют средний поправочный коэффициент k_i для каждого из альдегидов в соответствии с Приложением В.

Результат проверки поправочного коэффициента признается удовлетворительным при условии

$$\frac{\left|k_i' - k_i\right|}{k_i} \cdot 100 \le \rho_{контр} \qquad (14)$$

где:

k_i' - градуировочный коэффициент, установленный при контроле по одному раствору,

$\rho_{контр}$ - норматив контроля поправочного коэффициента неполноты десорбции, %;

$\rho_{контр}$ = 9 % при Р=0,95.

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

12 Оформление результатов измерений

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

Примеры: (4,5 ± 1,1) мг/м^3; (28 ± 7) мг/м^3; (120 ± 30) мг/м^3.

Если при контроле за содержанием альдегидов, отбирают и анализируют несколько проб, то полученные значения массовых концентраций усредняют.

Приложение А

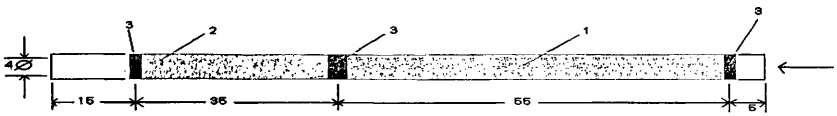

Рис.1. Сорбционная трубка

1 – рабочая зона (силикагель), 2 – контрольная зона (силикагель), 3 – заглушки из стекловаты.

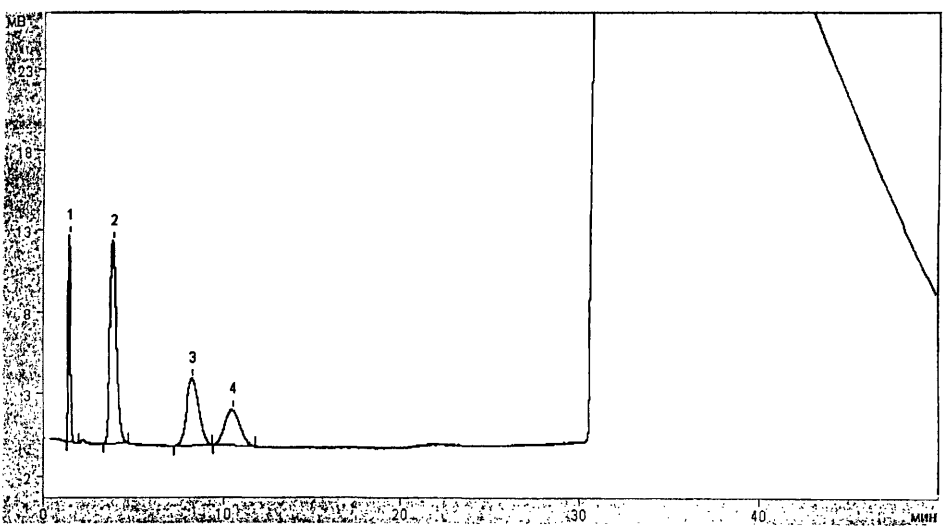

Рис. 2. Хроматограмма градуировочной смеси альдегидов в ДМФА

1 – ацетальдегид, 2 – пропионовый альдегид, 3 – изомасляный альдегид, 4 – масляный альдегид.

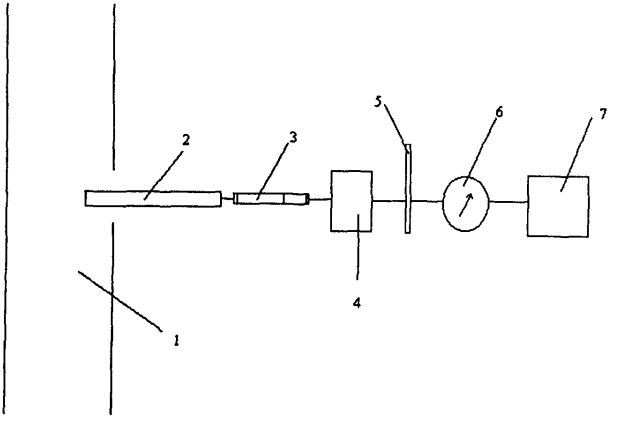

Рис.3. Схема пробоотборной установки

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

Приложение В
Установление поправочного коэффициента неполноты десорбции
(по экспериментальным данным «задано-найдено»)

Установление поправочного коэффициента неполноты десорбции проводят при освоении методики.

Со стороны рабочей зоны на сорбент сорбционной трубки наносят раствор исследуемого альдегида (или альдегидов) в концентрациях, соответствующих началу, середине и концу диапазона исследования и с помощью аспиратора протягивают через трубку воздух со скоростью 0,1 дм^3/мин в течение 20 мин. (аспиратор подключают со стороны контрольной зоны). Для каждой концентрации альдегида (или альдегидов) готовят по три параллельные трубки. Далее выполняют измерения по п.9. Вычисляют массу каждого из альдегидов m_{iq} (мг) для каждого q-го дозирования (в каждой из трубок для всех концентраций) по формуле (1А)

$$m_{iq} = v \cdot K_i \cdot S_{iq} \qquad (1А)$$

где:

S_{iq}- приведенное значение площади хроматографического пика i-го альдегида при q-ом дозировании, мВ·мин/мм^3;

K_i – вычисляют по п. 7.4.2, (мг/см^3)/(мВ·мин/мм^3);

v - объем ДМФА, используемый для экстракции, см^3 (v=1,0 см^3)

Для каждого из компонентов в каждой из трубок находят поправочный коэффициент неполноты десорбции поделив массу нанесенного на сорбент альдегида на среднюю массу того же альдегида, найденную после десорбции:

$$k_{iq} = \frac{m_{iq}^{з}}{m_{iq}^{н}} \qquad (2А)$$

где:

$m_{iq}^{з}$ – масса i-го альдегида, нанесенного на сорбент при q-ом дозировании (задано), мг,

$m_{iq}^{н}$ – масса i-го альдегида, найденная после десорбции при q-ом дозировании (найдено), мг.

Вычисляют средний поправочный коэффициент k_i для каждого из альдегидов, который используется далее для расчета массовой концентрации по формуле (11).

Полученные значения поправочных коэффициентов признают приемлемыми при выполнении условия (3А):

$$\frac{k_i^{max} - k_i^{min}}{k_i} \cdot 100 \le r_k \qquad (3А)$$

где:

k_i^{max} - максимальный поправочный коэффициент для i-го альдегида;

k_i^{min} - минимальный поправочный коэффициент для i-го альдегида;

r_k - норматив, %, (допускаемое относительное расхождение поправочных коэффициентов при P=0,95);

r_k = 20 %.

Примечания:

1. При проведении контроля поправочного коэффициента по п. 11.2 используют один из градуировочных растворов. В этом случае дозирование на трубки проводят трижды и r_k = 15 %.

2. Для партии сорбента, использованной при разработке данной методики получено значение поправочного коэффициента k_i=1,5.

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

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 242/69-2006

Методика выполнения измерении массовой концентрации альдегидов C_2-C_4 (ацетальдегида, пропаналя, бутаналя, изобутаналя) в промышленных выбросах газохроматографическим методом, разработанная научно-исследовательским институтом охраны атмосферного воздуха НИИ Атмосфера (194021, Санкт-Петербург, ул. Карбышева д.7) и регламентированная в документе № М-03-06 (С-Пб, 2006), аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ.

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

Дата выдачи свидетельства 3 июля 2006 г.

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

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Диапазон измерений массовых концентраций алифатических альдегидов C_2-C_4 (уксусного, пропионового, масляного и изомасляного) от 2,5 до 200 мг/м^3.

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

$U_i = 0{,}25 \cdot X_i$, мг/м^3, где X_i – массовая концентрация определяемого i-го альдегида, мг/м^3.

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

НОРМАТИВЫ КОНТРОЛЯ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Наименование операции	№ пункта в документе на МВИ	Контролируемая характеристика	Норматив контроля при P=0,95
Проверка приемлемости значений выходных сигналов хроматографа	7.4.2	Относительный размах площадей пиков альдегидов при трех параллельных вводах градуировочного раствора или экстракта пробы	15 %
Проверка приемлемости градуировочной характеристики	7.4.2	Относительный размах градуировочных коэффициентов	10 %
Периодический контроль градуировочной характеристики	11.1	Модуль отклонения значения градуировочного коэффициента, найденного по контрольному раствору, от установленного при градуировке, отнесенный к последнему	8 %
Контроль поправочного коэффициента неполноты десорбции	11.2	Модуль отклонения значения поправочного коэффициента, найденного по контрольному раствору, от установленного при постановке методики, отнесенный к последнему	9 %

Ведущий инженер О.В. Ефремова

gost.e-ecolog.ru