ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
_____ А.А.Соловьянов
«13» ноября 1998 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ГЕКСАНА, ГЕПТАНА, ОКТАНА, НОНАНА И ДЕКАНА В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ, ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

ПНД Ф 13.1:2:3.24-98

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

Москва 1998 г.
(издание 2005 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит ФГУ «ФЦАО»

Методика рассмотрена и одобрена научно-техническим советом ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия на окружающую среду» (ФГУ «ФЦАО»)

Разработчики:
Казанское ГПНУ «Оргнефтехимзаводы»
Адрес: 420039, г. Казань, ул. Коломенская, д. 12
Телефон: (843 2) 42 10 60
Факс: (843 2) 42 10 80

ЗАО «ЛЮБЭКОП»
Адрес: 109429, г. Москва, Капотня, 2-квартал
Телефон: (095) 355 03 11
Факс: (095) 355 61 11

В соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725–1-2002 ч ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и на основании свидетельства о метрологической аттестации № 224.02.11.046/2005 в МВИ внесены изменения ***(Протокол № 2 заседания НТС ФГУ «ФЦАО» от 04.05.2005).***

Настоящая методика предназначена для измерения массовых концентраций гексана, гептана, октана, нонана и декана в атмосферном воздухе, в воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах.

Диапазон измеряемых концентраций от 1,0 до 1000 мг/м^3. Определению не мешают непредельные и ароматические углеводороды и кислородосодержащие соединения.

1 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
От 1 до 1000 вкл.	4	10,5	9	23

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 в конкретной лаборатории.

2 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

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

Система обработки данных (допускается применять линейку измерительную, металлическую с ценой деления 1 мм, ГОСТ 427-75; лупу измерительную, ГОСТ 25706-83).

Хроматографическая колонка из нержавеющей стали, длиной 2 метра и внутренним диаметром 3 мм.

Комплект поверочных газовых смесей метан/воздух, ТУ 6-16-2356-92 - для градуировки хроматографа:

Таблица 2

№ смеси п/п	Номер по реестру ГСО	Номинальное значение и допускаемые отклонения объемной доли метана, млн$^{-1}$(%)	масс.концентрации метана, мг/м^3	Пределы допускаемой погрешности
1	3896-87	7,5 ± 1,0 млн$^{-1}$	5,0 ± 0,7	± 0,5 ± 0,4
2	3901-87	36,0 ± 4,0 млн$^{-1}$	24,0 ± 3,0	± 1,5 ± 1,0
3	3903-87	120 ± 10 млн$^{-1}$	80 ± 7	± 6 ± 4
4	4445-88	0,08 ± 0,01 %	530 ± 70	± 0,002 ± 13
5	4446-88	0,20 ± 0,02 %	1330 ± 140	± 0,004 ± 30

Примечания:

1. Допускается применение поверочных газовых смесей с другими значениями объемной доли (массовой концентрации) метана, установленными с относительной погрешностью не более ±8 %.

2. Значения объемной доли метана, выраженные в млн$^{-1}$, пересчитываются в значения массовой концентрации метана мг/м^3 (при 20 ^{0}С и 101,3 кПа) путем умножения на 0,667.

Эталон сравнения ВНИИМ гексан-азот (воздух) № ЭС28 с молярной долей гексана от 10 до 20 млн$^{-1}$, относительная погрешность не более ±3 %.

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

Весы лабораторные аналитические типа ВЛР-200, ГОСТ 24104-2001.

Аспиратор для отбора проб воздуха, модель 822, ТУ 64-1-862-77.

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

Термопара хромель-алюмель, с пределом измерений до 1000°С, с милливольтметром, ГОСТ 9736-81.

Печь муфельная, обеспечивающая нагрев до 1000°С.

Шкаф сушильный.

Печь обогрева реактора от газоанализатора ГХЛ-1.

Автотрансформатор лабораторный регулировочного типа ЛАТР-1М, ТУ 16-671.025-84.

Реактор из нержавеющей стали, объемом 70 см^3 (рис.1, Приложение А).

Фильтрующий патрон для улавливания кислородсодержащих органических соединений (рис.2, Приложение Б).

Фильтрующий патрон для улавливания непредельных и ароматических углеводородов (рис.3, Приложение В).

Набор сит "Физприбор" или сита аналогичного типа.

Баня водяная, ТУ-64-1-2850-76.

Стекловолокно, ГОСТ 10727-74.

Вата гигроскопическая, ГОСТ 5556-81.

Сетка проволочная.

Эксикатор, ГОСТ 25336-82.

Колба круглодонная типа КГП-3, вмест.250 см^3, ГОСТ 253336-82.

Пипетки газовые, вместимостью 250-500 см^3.

Посуда лабораторная фарфоровая, ГОСТ 9147-73.

Цветохром ЗК, фр. 0,315-0,46 мм, ТУ-6-09-26-219-75.

Азотнокислый никель 6-водный, ГОСТ 4055-78.

Магний хлорнокислый 6-водный, ТУ 6-09-2735-73.
Силохром С-80, фр. 0,16-0,25 мм.
Натрий хлористый, ГОСТ 4233-77.
Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.
Шамот, фр. 0,86-1,6 мм, ТУ 390-83.
Сульфат закиси ртути.
Нитрат серебра, ГОСТ 1277-75.
Серная кислота, ТУ 4204-77.
Ацетон для хроматографии, ТУ 6-09-1707-77.
Этанол для хроматографии, ТУ 6-09-1710-77.
Гексан для хроматографии, ТУ 6-09-3375-78.
Гептан, ТУ 6-09-7-4520-70.
Октан, ТУ 6-09-661-76.
Нонан, ТУ 6-09-660-76.
Декан, ТУ 6-09-659-77.
Водород технический, ГОСТ 3022-80, сортность Б.
Воздух, ГОСТ 17433-80.

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

3 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Определение содержания предельных углеводородов C_6 - C_{10} основано на газохроматографическом разделении компонентов пробы на насадочной колонке, заполненной силохромом С80 с последующей их регистрацией пламенно-ионизационным детектором.

4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

4.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

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

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

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

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К проведению измерения допускаются лица, проработавшие в химической лаборатории не менее года, отвечающие квалификации лаборанта или инженера, имеющие опыт работы в области газовой хроматографии, прошедшие инструктаж по технике безопасности.

6 УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При проведении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	20 ± 10°С;
атмосферное давление	84,0-106,7 кПа (630-800 мм рт.ст.);
влажность воздуха	не более 80% при температуре 25°С;
напряжение в сети	220 ± 22 В;
частота переменного тока	50 ± 1Гц.

При выполнении измерений должны соблюдаться следующие условия хроматографического анализа:

Длина колонки, м	2
Диаметр колонки, мм	3
Сорбент	Силохром С-80, фр. 0,16-0,25 мм
Наполнитель фильтрующего патрона для улавливания кислородсодержащих соединений	Магний хлорнокислый фр. 0,25-0,50 мм
Наполнитель фильтрующего патрона для улавливания непредельных и ароматических углеводородов	Шамот, обработанный раствором сернокислой закиси ртути; Шамот, обработанный раствором $AgNO_3$ в серной кислоте
Газ - носитель	каталитически очищенный воздух
Расход газа-носителя, $см^3$/мин	20
Расход водорода, $см^3$/мин	30
Расход воздуха, $см^3$/мин	300
Вместимость крана-дозатора, $см^3$	1

Скорость движения ленты потенциометра, мм/ч	600
Время хроматографического анализа, мин.	17
Отношение выходного сигнала хроматографа к шуму должно быть не менее	10:1 (При отсутствии системы обработки данных минимальная высота пика - 10 % от шкалы показывающего прибора).
Относительные времена удерживания определяемых веществ (ориентировочные)	приведены в табл.3.

Таблица 3 - Ориентировочные относительные времена удерживания углеводородов

Углеводороды	Относительные времена удерживания
Метан	0,50 ± 0,05
Гексан	1,00 ± 0,15
Гептан	1,40 ± 0,20
Октан	2,00 ± 0,30
Нонан	3,20 ± 0,50
Декан	5,40 ± 0,80

Типовая хроматограмма разделения углеводородов C_6-C_{10} приведена на рис.4 (Приложение Г).

Эффективность разделительной колонки признаётся удовлетворительной, если степень разрешения (R_s) двух выходящих друг за другом компонентов (1 и 2) не менее 1,5. Степень разрешения вычисляют по формуле:

$$R_s = \frac{t_2 - t_1}{\mu_1 + \mu_2} \qquad (1)$$

где t_1 и t_2 - времена удерживания компонентов 1 и 2, с;

μ_1 и μ_2 - ширина пиков компонентов 1 и 2 на половине их высоты, мм.

При наличии системы обработки данных μ_1 и μ_2 можно рассчитать по формулам:

$$\mu_1 = \frac{S_1}{h_1} \qquad (2)$$

$$\mu_2 = \frac{S_2}{h_2} \qquad (3)$$

где h_1, h_2, и S_1, S_2 - высоты и площади пиков компонентов 1 и 2.

При нарушении указанного условия необходимо провести регенерацию колонки.

Примечания:

1. Наполнитель фильтрующего патрона для улавливания кислородсодержащих органических соединений меняют через каждые 30 анализов.

2. Наполнитель фильтрующего патрона для улавливания непредельных и ароматических углеводородов меняют через каждые 10 анализов.

7 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1 Приготовление катализатора для очистки газа-носителя от органических веществ

Цветохром 3К фракции 0,315-0,46 мм помещают в фарфоровую чашку и заливают 6%-ным водным раствором азотнокислого никеля из расчета 12,5% окиси никеля к весу носителя.

Содержимое чашки выпаривают досуха на электрической плитке при постоянном перемешивании. Высушенный катализатор помещают в муфельную печь, установленную в вытяжном шкафу, где в течение 2-х часов постепенно поднимают температуру до 600°С и выдерживают при этой температуре 3 часа до полного удаления окислов азота. Подготовленный катализатор засыпают в реактор (рис.1, Приложение А), концы которого закрывают тампоном из стекловаты.

Реактор устанавливают в электропечь от прибора ГХЛ-1.

Подачу на печь напряжения, необходимого для поддержания температуры реактора до 600°С, осуществляют через автотрансформатор, контроль за температурой реактора осуществляют термопарой с милливольтметром.

7.2 Приготовление сорбента для улавливания непредельных углеводородов

Растворяют 4 г сульфата закиси ртути в 20 $см^3$ х.ч. серной кислоты при нагревании и перемешивании. После полного растворения навески в чашку вносят 50 г шамота, тщательно перемешивают до равномерного смачивания зерен и высушивают на плитке при постоянном перемешивании 15-20 мин. В процессе высушивания обильно выделяются пары серной кислоты. Высушенный сорбент насыпают в склянку с хорошо пришлифованной пробкой и оставляют в эксикаторе над серной кислотой. После остывания сорбент пересыпают в ампулы, которые запаивают.

7.3 Приготовление сорбента для улавливания ароматических углеводородов

Шамот обрабатывают 3%-ным раствором $AgNO_3$ в серной кислоте пл. 1,84 г/$см^3$ (3 г $AgNO_3$ растворяют в 100 г серной кислоты или 54,3 $см^3$ серной кислоты) из расчета на 1 г сорбента 0,2 $см^3$ раствора, перемешивают и помещают в ампулы, которые запаивают на горелке.

7.4 Приготовление фильтрующего патрона

Для приготовления патрона применяют стеклянную трубку с тремя перетяжками (рис.3, Приложение В). В узкий конец стеклянной трубки диаметром 5 мм вкладывают небольшой ватный тампон длиной 5 мм и через широкий конец трубки, соединенной встык с воронкой, в вертикальном положении при легком и постоянном постукивании штырьком о стенки трубки насыпают до второй перетяжки сорбент для улавливания ароматических углеводородов. Затем до конца последней оливы заполняют сорбент для улавливания непредельных углеводородов, снимают воронку, вкладывают гигроскопическую вату слоем 5 мм и немедленно закрывают заглушками оба конца готового патрона. Фильтрующий патрон хранят в эксикаторе над серной кислотой[1].

---

[1] *Допускается использовать готовые поглотительные порошки от газоанализатора УГ-2.*

7.5 Приготовление наполнителя фильтрующего патрона для улавливания органических примесей, относящихся к классу альдегидов, кетонов, спиртов, карбоновых кислот и других кислородсодержащих соединений

Кристаллогидрат $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ нагревают в сушильном шкафу в фарфоровой чашке до температуры 150-160°С. При этой температуре кристаллы плавятся в кристаллизационной воде, по мере удаления воды жидкость затвердевает в пористую массу $Mg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$. Во время затвердевания препарат необходимо перемешивать стеклянной палочкой. Затем температуру повышают до 200°С (но не выше 230°С) и расплавленную соль при этой температуре выдерживают 2 часа. После охлаждения наполнитель измельчают в фарфоровой ступке, отсеивают фракцию 0,25-0,50 мм и заполняют фильтрующий патрон (рис.2, Приложение Б).

7.6 Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую колонку промывают последовательно водой, этанолом, гексаном, высушивают в токе воздуха и заполняют сорбентом. Подготовленную колонку подсоединяют к хроматографу и кондиционируют в токе газа-носителя при температуре 100°С в течение одного часа и далее при температуре 200°С в течение 6 часов. После этого колонку подсоединяют к детектору и кондиционируют ее при температуре 160°С до стабилизации нулевой линии при максимальной чувствительности прибора.

7.7 Подготовка хроматографа

Подключение хроматографа к сети, проверку на герметичность и вывод на режим выполняют согласно инструкции по монтажу и эксплуатации хроматографа.

Методика предусматривает следующие изменения в газовой схеме хроматографа (рис.5, Приложение Д):

-установку сопротивления на участке от крана-дозатора до хроматографической колонки для предотвращения влияния перепада давления на горение пламени при вводе пробы в хроматограф;

-установку каталитического реактора для очистки газа-носителя (воздуха) от органических примесей перед блоком подготовки газов;

-исключение фильтра в линии газа-носителя во избежание накопления органических примесей на нем, дающих фоновое загрязнение;

-применение крана-дозатора с тефлоновыми уплотнительными элементами;

-введение фильтрующего патрона для улавливания органических примесей, относящихся к классу альдегидов, кетонов, спиртов, карбоновых кислот, простых и сложных эфиров (т.е. кислородсодержащих соединений);

-введение фильтрующего патрона для улавливания непредельных и ароматических углеводородов.

7.8 Градуировка хроматографа

Градуировку хроматографа проводят методом абсолютной калибровки, используя серию градуировочных смесей с различной концентрацией метана (ПГС из п.2).

Для нахождения градуировочного коэффициента необходимо хроматографировать 5 градуировочных смесей с различной концентрацией метана, равномерно распределенных по диапазону измерений.

Градуировочную смесь не менее 5 раз подают в хроматографическую колонку и на полученных хроматограммах определяют значения площадей пиков в $мм^2$ или ед.сч.

Данная операция повторяется для всех взятых смесей. Полученные градуировочные данные заносят в таблицу, аналогичную приведенной ниже.

Таблица 4

Массовая концентрация метана (при 20°С и 101,3 кПа), $мг/м^3$	Измеренное значение площади, $мм^2$	Среднее значение площади, $мм^2$	Приведенное значение площади, $мм^2$
C_1	S_{11}; S_{12};... S_{1n}	$\overline{S_1}$	$S_{пр1}$
Ci	Si_1; Si_2;... Si_n	$\overline{S_2}$	$S_{прi}$
.			
.			
C_m	S_{m1}; S_{m2};... S_{mn}	$\overline{S_i}$	$S_{прm}$

При анализе каждой градуировочной смеси проверяют выполнение следующего условия:

$$\frac{S_{i\,max} - S_{i\,min}}{\overline{S_i}} 100\% \le 10\%, \qquad (4)$$

где $S_{i\,max}$ - максимальная площадь хроматографического пика, мм^2 или ед.сч;

$S_{i\,min}$ - минимальная площадь хроматографического пика, мм^2 или ед.сч;

$\overline{S_i}$ - среднее арифметическое площадей пиков.

При невыполнении условия (4) анализ градуировочной смеси повторяют. При повторном невыполнении условия (4) выясняют и устраняют причины, приводящие к невыполнению этого условия.

Приведенное значение площади (S_{np}) рассчитывают по формуле:

$$S_{npi} = \overline{Si} \cdot M\ , \qquad (5)$$

где $\overline{S_i}$ - среднее значение площади пика, мм^2;

M - масштаб ослабления выходного сигнала.

По полученным данным определяют градуировочный коэффициент (K) по формуле:

$$K = \frac{\sum_{i=1}^{m} C_i \cdot S_{.pi}}{\sum_{i=1}^{m} S^2_{npi}} \qquad (6)$$

В процессе градуировки измеряют атмосферное давление (P_{ip}).

Градуировочную характеристику признают удовлетворительной при выполнении следующего условия:

$$((K_{max} - K_{min}) / K)\,100\% \le 15\%, \qquad (7)$$

где K_{max} - максимальный из m градуировочных коэффициентов;

K_{min} - минимальный из m градуировочных коэффициентов;

m – число градуировочных коэффициентов;

К – средневзвешенное значение градуировочных коэффициентов, рассчитанное по формуле:

$$K = m/(\sum_{i=1}^{m} 1/K_i). \qquad (8)$$

При невыполнении условия (7) выясняют и устраняют причины, приводящие к невыполнению этого условия. После чего повторяют процедуру построения градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в день, используя одну из газовых смесей, применяемых при градуировке хроматографа.

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении следующего условия:

$$\frac{\left|(S_{пр})_к z - (S_{пр})_{гр}\right|}{(S_{пр})_{гр}} 100\% \le 12\%, \qquad (9)$$

где $(S_{пр})_к$ - значение приведенной площади пика, рассчитанное при контроле стабильности градуировочной характеристики, мм^2 или ед.сч.;

$(S_{пр})_{гр}$ - значение приведенной площади пика, рассчитанное при построении градуировочной характеристики, мм^2 или ед.сч.;

z – поправочный коэффициент (см. раздел 10).

При невыполнении условия (9) выясняют и устраняют причины, приводящие к нестабильности градуировочной характеристики, и повторяют процедуру контроля стабильности градуировочной характеристики. При повторном невыполнении условия (9) строят новую градуировочную характеристику.

8 ОТБОР ПРОБ

Отбор проб атмосферного воздуха производится в соответствии с РД-52-186-89, ПНД Ф 12.1.1-99 «Методические рекомендации по отбору проб при определении концентрации вредных веществ (газов и паров) в выбросах промышленных предприятий».

Для проб воздуха рабочей зоны - ГОСТ 12.1.005-88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны» при установившемся технологическом режиме работы обследуемого источника выделения загрязняющих веществ в атмосферу. Каждую пробу анализируют в соответствии с настоящей методикой.

Анализируемый газ отбирают в стеклянные газовые пипетки на 250-500 $см^3$ с зажимами на концах или в цельностеклянные шприцы на 50-100 $см^3$ с зажимом. Анализируемым газом промывают пипетку в течение 2-3 мин со скоростью 0,5-2 $дм^3$/мин, в объеме равном 7-10 кратному объему газовой пипетки, перекрывают оба зажима одновременно, выключают аспиратор и отсоединяют пипетку от системы. При отборе проб промвыбросов, находящихся под разрежением, необходимо следить за тем, чтобы в отобранную пробу не попал воздух. В процессе отбора измеряется температура и давление (разрежение) газовой пробы у пипетки или шприца.

Срок хранения проб не более 5 ч.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Газовые пипетки или цельностеклянные шприцы с анализируемыми пробами предварительно выдерживают в помещении до комнатной температуры.

Ввод пробы в хроматограф осуществляют краном-дозатором не менее 3 раз. Кран-дозатор переводят в положение «отбор», подсоединяют шприц или газовую пипетку и вытесняют пробу (в объеме 20-30 $см^3$) в дозу. Вытеснение проб из пипеток осуществляют насыщенным раствором хлористого натрия. Затем отсоединяют шприц или газовую пипетку от крана-дозатора для выравнивания в нём давления и через 1-2 сек. переводят кран-дозатор в положение «анализ». Подсоединение и отсоединение шприца (пипетки) необходимо осуществлять таким образом, чтобы в пробу не попал воздух. Для этого в шприце (пипетке) с помощью поршня (раствора хлористого натрия) следует поддерживать избыточное давление пробы.

В процессе анализа измеряют атмосферное давление (P_a).

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Для каждой пробы вычисляют среднее значение площади пика для каждого компонента (В) по формуле:

$$\bar{S}_B = \frac{1}{3}\sum_{j=1}^{3} S_{Bj}\ , \text{мм}^2 \text{ или ед. сч.}, \qquad (10)$$

где S_{Bj} - площади хроматографических пиков, для которых выполняется условие (4). При невыполнении условия (4) выясняют и устраняют причины, приводящие к невыполнению условия (4). После чего процедуру, описанную в разделе 9, повторяют.

Для каждой пробы вычисляют значение приведенной площади пика $S_{B_{пр}}$ (мм^2 или ед. сч.) по формуле (4) раздела 7.8.

(При записи результатов вместо индекса "В" указывают химический символ и название конкретного определяемого углеводорода).

Массовую концентрацию определяемого углеводорода вычисляют по формуле:

$$X_B = S_{B\,пр} \cdot A_B \cdot K \cdot z \cdot f \qquad (11)$$

где: К - градуировочный коэффициент, мг/м^3/мм^2 или мг/м^3/ед.сч.;

A_B - коэффициент относительной чувствительности для вещества "В";

z - поправочный коэффициент, учитывающий различия в параметрах состояния вводимых в хроматограф газовых смесей при градуировке и при анализе. Коэффициент вычисляется по формуле:

$$Z = \frac{P_{гр}}{P_a}, \qquad (12)$$

где $P_{гр}$ и P_a - атмосферное давление при градуировке и при анализе, кПа;

f - коэффициент для приведения значений массовой концентрации к температуре, соответствующей принятым нормальным условиям.

При анализе воздуха рабочей зоны f=1,00; результат измерений приведён к температуре 20°С (293 К) и давлению 101,3 кПа. При анализе атмосферного воздуха и выбросов f=293/273=1,07; результат измерений приведён к температуре 0°С (273 К) и давлению 101,3 кПа.

Коэффициенты относительной чувствительности для пламенно-ионизационного детектора приведены в табл.5.

Таблица 5 - Коэффициенты относительной чувствительности для пламенно-ионизационного детектора

Углеводороды	Коэффициенты чувствительности
Метан	1,00
Гексан	0,90
Гептан	0,89
Октан	0,89
Нонан	0,89
Декан	0,89

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости.

При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерения, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 6.

Таблица 6 - Значение предела воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/м^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в разных лабораториях), R, %
От 1,0 до 1000 вкл.	29

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов измерений согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm \Delta$, P=0,95,

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0{,}23X$.

Допустимо результат измерения в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$,

где X – результат измерения, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры 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).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с применением образцов для контроля

Образцами для контроля являются эталоны сравнения - газовые смеси гексан-азот (воздух).

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | X_к - j\Phi_к | \qquad (13)$$

где $X_к$ - результат измерений массовой концентрации определяемого компонента в образце для контроля, мг/м^3, рассчитанный по формуле (11) методики;

$\Phi_к$ – объемная или молярная доля в образце для контроля, млн$^{-1}$;

j – коэффициент пересчета значений объемной (молярной) доли (млн$^{-1}$) в значения массовой концентрации (мг/м^3) при 20°С и 101,3 кПа. Для для гексана j= 3,24.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_л,$$

где ± $\Delta_л$ - характеристика погрешности результатов измерений, соответствующая аттестованному значению образца для контроля. $\Delta_л = 0{,}01\,\delta_л\,j\Phi_к$. $\delta_л$ - относительное значение характеристики погрешности результатов измерений.

Примечание - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л$ = 0,84 Δ, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (14)$$

При невыполнении условия (14) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (14) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Периодичность оперативного контроля процедуры измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

РЕАКТОР КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ

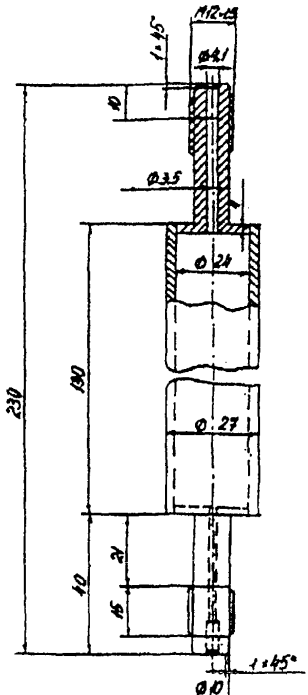
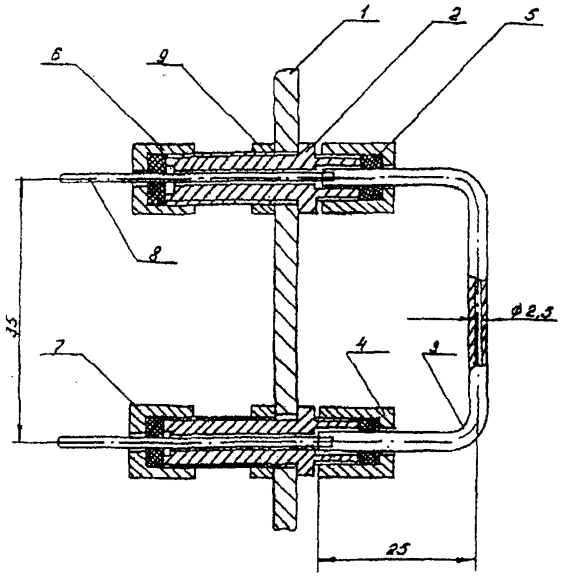


Рис. 1

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

УСТАНОВКА ФИЛЬТРУЮЩЕГО ПАТРОНА ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ



1 – стенка термостата; 2 – переходник; 3 – стеклянный патрон; 4 – гайка; 5 – прокладка; 6 – гайка; 7 – прокладка; 8 – соединительная трубка; 9 – гайка

Рис. 2

ПРИЛОЖЕНИЕ В

ФИЛЬТРУЮЩИЙ ПАТРОН ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ И АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

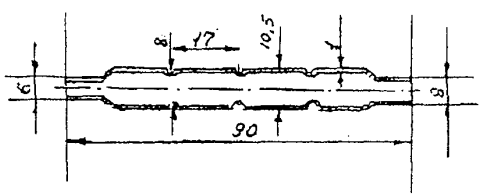
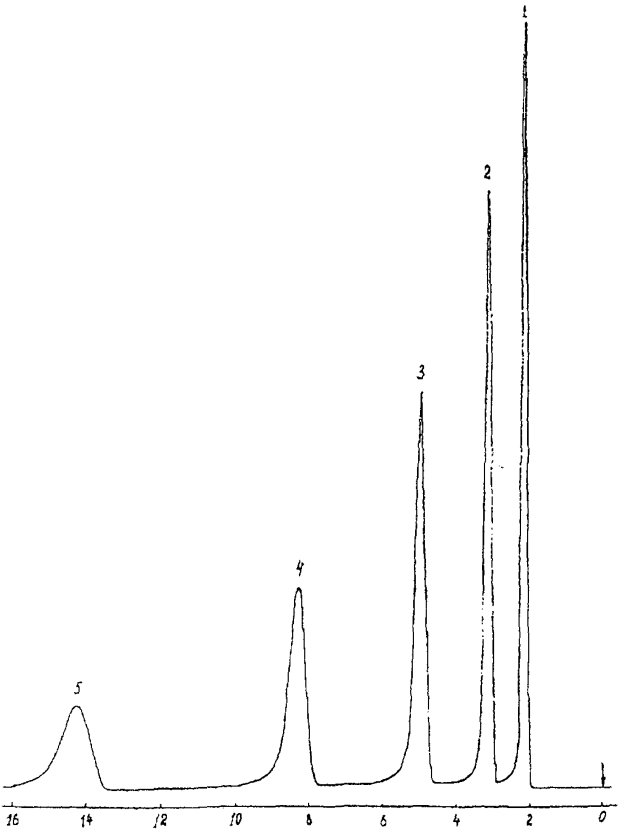


Рис. 3

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

ТИПОВАЯ ХРОМАТОГРАММА



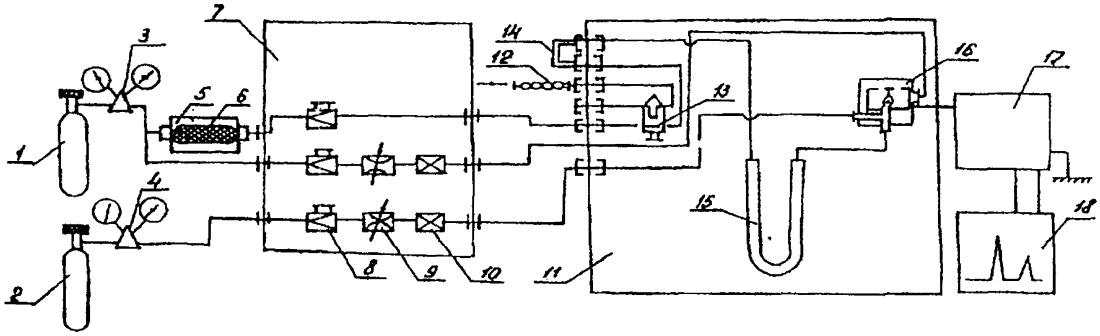
Время, мин.

1 – гексан; 2 – гептан; 3 – октан; 4 – нонан; 5 – декан.

Рис. 4

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА ГАЗОВОЙ ОБВЯЗКИ ХРОМАТОГРАФА



1,2 – баллоны со сжатым воздухом и водородом соответственно; 3,4 – редукторы; 5 – печь прибора ГХЛ-1; 6 – реактор; 7 – блок подготовки газов; 8 – регулятор давления; 9 –дроссель; 10 – фильтр; 11 – блок анализатора; 12 – фильтрующий патрон для улавливания непредельных и ароматических углеводородов; 13 – кран-дозатор; 14 – фильтрующий патрон для улавливания кислородсодержащих соединений; 15 – хроматографическая колонка; 16 – детектор; 17 - усилитель; 18 – регистратор.

Рис. 5

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР		«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY» - STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE	
620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4, лаб. 224	Факс: (343) 3502-117 Телефон: (343) 3502-295 E-mail: metod224@uniim.ru	Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia	Fax: (343) 3502-117 Phone: (343) 3502-295 E-mail: metod224@uniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.02.11.046 / 2005

CERTIFICATE

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовых концентраций гексана, гептана, октана, нонана и декана в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах методами газовой хроматографии,*

разработанная *Казанским ПНУ «Оргнефтехимзаводы» (г. Казань), ЗАО «ЛЮБЭКОП» (г. Москва), МП «БЕЛИНЭКОМП» (г. Новополоцк),*

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.*

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1. Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta$, %
От 1 до 1000 вкл.	4	10.5	9	23

2. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры 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).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

3. Дата выдачи свидетельства 12.04.2005

Зам. директора по научной работе С.В. Медведевских

gost.e-ecolog.ru