ООО "НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ И ПРОЕКТНАЯ ФИРМА

«Э К О С И С Т Е М А»

УТВЕРЖДАЮ:

Директор: _____ П.А.Богоявленский

М Е Т О Д И К А

определения хлорсодержащих органических соединений (метиленхлорида, хлороформа, дихлорэтана, четыреххлористого углерода, эпихлоргидрина, трихлорэтилена, тетрахлорэтилена), а также ацетальдегида и акрилонитрила в промышленных выбросах в атмосферу методом газовой хроматографии с использованием универсального многоразового пробоотборника

М - 10

Исполнитель: Гл. специалист ООО НППФ «Экосистема» Н.А.Анисенкова

Ведущий инженер-химик Л.Д.Туркова

Санкт-Петербург
1999 г.

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Методика предназначена для измерения массовой концентрации органических соединений (табл.1) в промышленных выбросах в следующих производствах: изготовление и переработка пластмасс, каучуков; нанесение фоторезиста; обезжиривание изделий; химчистка; хлебопекарное производство.

2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТЕЙ ИЗМЕРЕНИЙ

Таблица 1.

Границы относительной суммарной погрешности измерений массовой концентрации ацетальдегида, акрилонитрила, дихлорэтана, тетрахлорэтилена, трихлорэтилена, хлористого метилена, хлороформа, четыреххлористого углерода, эпихлоргидрина при принятой вероятности 0,95 для указанного диапазона концентраций приведены в таблице 1.

Таблица 1

№	Название компонента	Формула	Температура кипения, ^{0}C	Молекулярная масса	Диапазон измеряемых массовых концентраций компонентов, мг/м^3	Границы относительной погрешности измерений, %, ± Δ (при р-0,95)
1.	Ацетальдегид	CH_3-CHO	20,2	44,05	0,1-50	25
2.	Акрилонитрил	CH_2 = CH-C N	78	53,06	0,03-100	25
3.	Дихлорэтан	$ClCH_2$-CH_2Cl	83,7	98,97	0,05-300	23
4.	Тетрахлорэтилен	CCl_2 = CCl_2	120,85	165,82	0,1-900	25
5.	Трихлорэтилен	CHCl = CCl_2	87,2	131,38	1-500	22
6.	Метиленхлорид	CH_2Cl_2	40,1	84,93	1,5-300	22
7.	Хлороформ	$CHCl_3$	61,26	119,37	1-300	22
8.	Четыреххлористый углерод	CCl_4	76,8	153,81	0,2-500	23
9.	Эпихлоргидрин	CH_2-CH-CH_2Cl O	117	92,53	0,05-300	25

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерений:

3.1.1. Газовый хроматограф модель 3700 или аналогичный, оснащенный пламенно- ионизационным детектором с чувствительностью по пропану не менее 1 x 10^{-11} г/с — ТУ 25-0585. 110-86

3.1.2. Весы аналитические, пределы допускаемой погрешности ± 0,0002 г. — ГОСТ 24104-88 Е

3.1.3. Набор гирь Г-2-210, 2 кл. — ГОСТ 7328-82 Е

3.1.4. Секундомер, класс 3, цена деления 0,2 с. — ГОСТ 5072-79 Е

3.1.5. Термометр ТЛ-31-А, пределы измерения 0-250^0 С — ГОСТ 27544-87

3.1.6. Бюретка газовая 2-1000-5 — ГОСТ 18954-73 Е

3.1.7. Микрошприц МШ-1, вместимостью 1 мкл или «Газохром-101», предел допускаемой относительной погрешности действительного значения дозируемого объёма ± 2,5%	ТУ-2833.104 ТУ 25-05.2152-76
3.1.8. Микрошприц МШ-10М, вместимостью 10 мкл, предел допускаемой относительной погрешности действительного значения дозируемого объёма ± 2,5%	ТУ 2.833.106
3.1.9. Посуда мерная, стеклянная	ГОСТ 1770-74 Е
3.1.10. Пипетки (1,0; 5,0; 10,0 $см^3$)	ГОСТ 20292-74 Е
3.1.11. Установка динамическая «Микрогаз»	ТУ 2.966.057
3.1.12. Шприц медицинский, стеклянный вместимостью 100 $см^3$	ТУ 64-1-295-77
3.1.13. Аспиратор АМ-5	
3.1.14. Лупа измерительная	ГОСТ 8309-75
3.1.15. Линейка измерительная	ГОСТ 17435-72

3.2. Вспомогательные устройства:

3.2.1. Колонка стальная для газовой хроматографии длиной 3 м. и внутренним диаметром 3 мм., заполненная насадкой 5% OV-101 на хроматоне N-AW-DMCS, фракция 100/120 меш.

3.2.2. Трубки из нержавеющей стали, длиной 76 мм., внутренним диаметром 3 мм, наружным диаметром 4 мм. (Приложение I).

3.2.3. Микрокомпрессор МК-Л-1, производительность 45 $дм^3$/час	ГОСТ 14087-80
3.2.5. Шкаф сушильный типа 2-В-151	ТУ 64-1-14-11-76 (или СНОЛ-6 ГОСТ 13474-79)
3.2.6. Баллон стальной, ёмкость 40 $дм^3$ (2 штуки)	ГОСТ 9731-79
3.2.7. Генератор водорода (или баллон с водородом)	ТУ 6-09-1.550.044-72
3.2.8. Редуктор гелиевый баллонный	ГОСТ 16162-85
3.2.9. Редуктор воздушный, баллонный	ГОСТ 13861-89 Е
3.2.10. Редуктор водородный, баллонный	ТУ 26-05-463-76
3.2.11. Эксикатор	ГОСТ 23932-90 Е
3.2.12. Вакуумный насос типа 3НВР-1Д	ТУ 2604-591-85

3.3. Материалы:

3.3.1. Трубка фторопластовая диаметр 4 мм	ТУ 95765-80
3.3.2. Стекловолокно	ГОСТ 10146-74
3.3.3. Гелий газообразный марки А	ТУ 51-940-80
3.3.4. Водород технический марки А	ГОСТ 3022-80
3.3.5. Воздух технический, класс загрязненности 1 или воздух из магистрали с очисткой, обеспечивающей получение параметров согласно требованиям класса загрязненности 1	ГОСТ 17433-80 ГОСТ 11888-73
3.3.6. Азот технический I сорта	ГОСТ 9293-74

3.4. Реактивы:

3.4.1. Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-77
3.4.2. Полисорб 1, фракция 0,25-0,50 мм.	ГОСТ 6-09-3602-74
3.4.3. Полисорб 10, фракция 0,25-0,50 мм.	ТУ 6-09-10-432-77
3.4.4. Ацетальдегид	ТУ 6-09-5708-68
3.4.5. Акрилонитрил	МРТУ 6-09-2487-68
3.4.6. Бензол хч.	ГОСТ 5955-75
3.4.7. Метиленхлорид	ТУ 6-09-2662-77

3.4.8. Хлороформ	ТУ 6-09-4263-76
3.4.9. Дихлорэтан	ТУ 6-09-2661-78 или ГСО 6411-92
3.4.10. Эпихлоргидрин	МРТУ 6-09-4225-67
3.4.11. Четыреххлористый углерод	ГОСТ 20288-74 или ГСО 3305-85
3.4.12. Трихлорэтилен	ГОСТ 9976-83
3.4.13. Тетрахлорэтилен	ТУ 6-09-2274-81
3.4.14. Гексан	ТУ 6-09-06-657-75
3.4.15. Ацетон	ГОСТ 2768-84
3.4.16. Этанол	ТУ 6-09-1710-77
3.4.17. Ксилол	ТУ 6-09-3825-78
3.4.18. Сорбент: хроматон N-AW-DMCS с 5% OV-101 фракция 100-120 меш	
3.4.19. Активированный уголь АГ-3	ТУ 20464-75
3.4.20. Молекулярные сита 13Х.	

** Примечание.*

Перечисленные средства измерений, реактивы могут быть заменены любыми другими, обеспечивающими требуемую точность измерений.

4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения концентраций органических веществ выполняют газохроматографическим методом. Метод основан на одновременном улавливании широкого круга органических веществ из газовых выбросов в сорбционные трубки-концентраторы с полимерным сорбентом (полисорб-1, полисорб-10, полидифенилфталид) и последующей их термодесорбцией.

Термодесорбцию сконцентрированных органических соединений производят в испарителе хроматографа непосредственно в хроматографическую колонку, на которой происходит разделение десорбированных веществ. Элюируемые из колонки вещества детектируются пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и регистрируются на самописце в виде хроматограммы.

5. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

5.1. Работы при анализе проб газа должны выполняться с соблюдением правил техники безопасности, регламентируемых «Основными правилами безопасной работы в химической лаборатории».

5.2. Необходимо соблюдать правила электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 2.1.019.

5.3. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5.4. При работе на хроматографе должны быть выполнены правила техники безопасности работы со сжатыми и взрывоопасными газами, а также раздел инструкции по эксплуатации хроматографа «Меры предосторожности и техника безопасности».

5.5. При работе с реактивами соблюдать требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005-88, ГОСТ 2.1.019.

5.6. Работы, связанные с отбором проб на высоте, допускается проводить только при наличии прочных и устойчивых площадок, огражденных перилами.

5.7. Отбор проб производственных газо-воздушных смесей производят с учетом инструкций по технике безопасности, действующих на каждом предприятии.

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, отвечающих квалификации техника или инженера-химика, имеющих опыт работы в газовой хроматографии, ознакомившихся с техническим описанием и инструкцией по эксплуатации газового хроматографа, а также с настоящей методикой выполнения измерений и допущенных к работе с токсичными газами.

7. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1. При отборе проб в газоходе *(ГОСТ 12.2.6.01-86)*:

Температура	от 2^0С до 100^0С
Давление	от 82,5 кПа до 106,7 кПа
Относительная влажность	от 30 до 80%

7.2. При выполнении измерений в лаборатории *(ГОСТ 15150-89)*:

Температура	20^0С ± 5^0С
Давление	101,3 кПа ± 3 кПа
Относительная влажность	(80 ± 5) %

8. ПОДГОТОВКА АППАРАТУРЫ И ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка сорбционных трубок-концентраторов

8.1.1. Сорбционные трубки из нержавеющей стали длиной 76 мм и внутренним диаметром 3 мм завальцовывают с одного конца так, чтобы диаметр входного отверстия был 1,5-2 мм (Прил. 1 (а)).

Трубки промывают гексаном, дистиллированной водой, этанолом, ацетоном и высушивают в термостате при t = 200^0С. В завальцованный конец помещают тампон из стекловолокна, предварительно обработанного гексаном, этанолом, дихлорэтаном и высушенного. Затем трубку заполняют сорбентом в количестве 1,5 $см^3$, в качестве которого используют Полисорб 1 (или Полисорб 10), предварительно обработанный дихлорэтаном и высушенный. (Сорбент, фракция 0,5-0,25 мм, высушивают в термостате при 120^0 в течение 4-х часов, охлаждают в эксикаторе, заливают дихлорэтаном, интенсивно перемешивают, выдерживают в течение 2-х часов, после чего дихлорэтан испаряют в ротационном испарителе или в колбонагревателе, при 120^0). Сорбент уплотняют постукиванием или на вибраторе и фиксируют тампоном из того же стекловолокна.

8.1.2. С целью очистки пробоотборников от примесей свежезаполненные концентраторы продувают в токе азота или другого инертного газа при t = 190^0С в течение 1 часа или вакуумируют в течение 8-12 часов при 2 х 10^{-2} кПа и температуре 170^0С. Каждый концентратор проверяют на отсутствие примесей на максимальной чувствительности прибора. В случае необходимости концентратор подвергают повторной очистке и повторно проводят контрольный анализ фона.

Подготовленные к отбору проб концентраторы плотно закрывают с двух сторон фторопластовыми заглушками и хранят их в эксикаторе над активированным углем или молекулярными ситами. Чистые концентраторы можно хранить в течение 2-х недель. Перед отбором проб проводят выборочную проверку на чистоту 1; 2-х концентраторов из всей партии.

В дальнейшем, для регенерации концентраторов после анализа их достаточно отдуть в течение 30 минут при t = 180^{0}C.

8.2. Подготовка хроматографической колонки

8.2.1. Подготовка колонки

Колонка с насадкой 5% OV-101 на хроматоне N-AW-DMCS поставляется с прибором или покупается дополнительно. Если колонки с такой насадкой нет, то её можно приготовить следующим образом:

Колонку из нержавеющей стали длиной 3 м и внутренним диаметром 3 мм промывают 10% соляной кислотой, дистиллированной водой, гексаном, этанолом, ацетоном или серным эфиром и высушивают в термостате при t = 200^{0}C. Подготовленную таким образом колонку заполняют насадкой 5% OV-101 на хроматоне N-AW-DMCS.

8.2.2. При отсутствии готовой насадки её можно приготовить.

50 см^3 хроматона N-AW-DMCS фр. 100/120 меш. высушивают в термостате при t = 150^{0}C в течение 2-х часов, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Затем в стаканчике взвешивают неподвижную фазу OV-101 в количестве 5% от веса хроматона и растворяют в хлороформе. В раствор вносят при перемешивании хроматон. Через полчаса растворитель удаляют в ротационном испарителе или в колбонагревателе при t = 100^{0}C. Приготовленной насадкой заполняют колонку, используя водоструйный насос. Набивку уплотняют на вибраторе. В оба конца колонки помещают тампоны из кварцевой ваты или стекловолокна для фиксации насадки.

8.2.3. Подготовка колонки к анализу

Заполненную колонку подсоединяют к испарителю, оставляя свободным один конец и кондиционируют в токе газа-носителя при t = 150^{0}C в течение 6-ти часов; после чего колонку охлаждают, устанавливают скорость газа-носителя 30 см^3/мин, подсоединяют второй конец колонки к детектору и выводят хроматограф на рабочий режим. Устанавливают потоки водорода и воздуха в соотношении 1 : 10 и поджигают детектор. Затем проверяют уровень шума. Если он не превышает 0,1% от всей шкалы самописца на максимальной чувствительности (1 x 10^{-14} А), колонка готова к анализам.

8.3. Подготовка измерительной аппаратуры

Подготовку хроматографа к работе проводят согласно инструкции по эксплуатации.

Условия хроматографического анализа:

Температура колонки -	50^0 C
Температура испарителя -	170^{0}C
Расход газа-носителя -	30 см^3/мин
Расход водорода -	30 см^3/мин
Расход воздуха -	300 см^3/мин

Рабочая шкала детектора 10^{-11} А

Рабочая шкала самописца - 20 мv

(при диапазоне переключений от 1 мv до 5 v)

Продолжительность термодесорбции из сорбционной трубки до конца анализа 15 мин.

8.4. Градуировка прибора

8.4.1. Качественная градуировка прибора, то есть определение параметров удерживания определяемых веществ, проводится по временам удерживания индивидуальных компонентов.

В процессе работы допускается изменение времени удерживания на ± 5%.

8.4.2. Количественная градуировка прибора проводится либо по градуировочным растворам, либо по газовым градуировочным смесям.

8.5. Приготовление градуировочных растворов

8.5.1. *Основной градуировочный раствор № 1* смеси определяемых компонентов с концентрацией от 2 до 5 мг/см^3 каждого готовят следующим образом:

В мерную колбу объёмом 50 см^3 вносят ≈ 25 см^3 растворителя (о-ксилол). Колбу закрывают и взвешивают с точностью не менее 0,2 мг. (M_1). Затем добавляют по 0,1 см^3 тетрахлорэтилена, эпихлоргидрина, дихлорэтана, хлороформа и по 0,2 см^3 четыреххлористого углерода и метиленхлорида. После внесения каждого ингредиента колбу взвешивают и фиксируют массу (M_2, M_3 ..... M_n). После внесения последнего ингредиента доводят объём раствора о-ксилолом до метки. Аналогичным методом готовят растворы акрилонитрила, трихлорэтилена и ацетальдегида. При приготовлении раствора ацетальдегида в качестве растворителя используют дистиллированную воду.

Концентрацию каждого компонента рассчитывают по формуле:

$$X_i = \frac{M_i}{U} \qquad (1)$$

где:

X_i - концентрация i-го компонента, мг/см^3;

U - объём раствора (50 см^3);

M_i - масса компонента, мг;

$M_i = M_n - M_{n-1}$;

50 - объём раствора, см^3.

Основной градуировочный раствор (СГР) хранят в холодильнике в течение 3-х месяцев.

8.5.2. *Рабочие градуировочные растворы* готовят из основного градуировочного раствора путем разбавления тем же растворителем в 2,5, 10, 50, 100 раз, для чего берут 1 см^3 СГР и добавляют в него 1, 4, 9, 49 и 99 см^3 растворителя.

Рабочие градуировочные растворы (РГР) хранят не более 5 суток.

8.6. Приготовление градуировочных газовых смесей

Градуировочные газовые смеси заданного состава готовят в установке типа «Микрогаз». Концентрации дозируемых веществ в градуировочных смесях, полученных в динамической установке «Микрогаз» рассчитывают по формуле:

$$C_i = \frac{\Delta G_i}{W_i} \qquad (2)$$

где:

C_i - концентрация дозируемого вещества, мкг/дм^3 или мг/м^3;

ΔG - производительность источника по аттестату, мкг/мин;

W_i - объёмный расход воздуха через установку, дм^3/мин (измерение объёмного расхода и отбор пробы в концентратор проводят при одних и тех же температуре и давлении).

8.7. Установление градуировочной характеристики

Градуировку проводят методом абсолютной калибровки, используя серию градуировочных растворов, или по газовым смесям, полученным в динамической установке типа «Микрогаз».

8.7.1. **Вариант 1.** *Дозирование градуировочных растворов.*

Сорбционную трубку-концентратор освобождают от заглушек и дозируют микрошприцем от 1 до 10 мм^3 одного из вышеуказанных градуировочных растворов для последующего газохроматографического анализа.

Для получения градуировочных данных используют не менее 5-ти градуировочных растворов во всем диапазоне определяемых концентраций. Каждый градуировочный раствор анализируют не менее 3 раз. В полученных хроматограммах обсчитывается площадь пика:

$$S = h \cdot \omega \qquad (3)$$

где:

S - площадь пика,см^2;

h - высота пика, см.;

ω - ширина пика на половине высоты, см.

Зависимость между массой вещества и площадью пика выражается уравнением:

$$q = k \cdot S \qquad (4)$$

где:

q - масса дозируемого вещества, мкг.;

S - площадь пика, см^2;

k - градуировочный коэффициент, мкг/см^2.

Вычисляют значение градуировочного коэффициента каждого компонента *i*-го раствора по формуле:

$$k_i = \frac{q_i}{S_{i\text{ср}}} \qquad (5)$$

где:

$$S_{i\text{ср.}} = \frac{S_1 + S_2 + S_3}{3} \qquad (6)$$

где:

S_1, S_2, S_3 - площади хроматографических пиков трех параллельных проб *i* -го раствора, см^2.

Из полученных значений k_i рассчитывают среднее значение k по формуле:

$$k = \frac{\sum_{i=1}^{n} \cdot k_i}{n} \qquad (7)$$

где:

n - количество градуировочных растворов.

8.7.2. **Вариант 2.** *Дозирование градуировочных газовых смесей*

Сорбционную трубку-концентратор освобождают от заглушек, завальцованный конец ее подсоединяют к месту отбора пробы из динамической установки типа «Микрогаз», а незавольцованный конец присоединяют к медицинскому шприцу или другому аспирационному прибору.

Отбирают 5-200 см^3 градуировочной смеси с объемной скоростью не более 50 см^3/мин. и помещают концентратор в испаритель хроматографа для последующего ГХ анализа отобранной пробы.

Массу определяемого вещества в пробе (q мкг) рассчитывают по формуле:

$$q = C_i \cdot V \qquad (8)$$

где:

C_i - массовая концентрация определяемого вещества, рассчитанная по формуле (2), мкг/дм^3;

V - объём отобранной пробы, дм^3.

Значения градуировочных коэффициентов рассчитывают в соответствии с формулами 5, 6, 7.

Примеры полученных абсолютных времен удерживания определяемых веществ и градуировочные коэффициенты приведены в приложении 3.

8.8. Отбор проб

Отбор проб на промышленных предприятиях проводят на прямолинейном участке воздуховода через отверстие, в которое плотно вставляется концентратор, чтобы не было подсоса воздуха извне. Проба отбирается из центра воздуховода. Если необходимо, то концентратор удлиняют с помощью металлической трубки, другой конец которой присоединен к аспиратору или шприцу. Отбор проб проводят со скоростью не более 50 см^3/мин. Одновременно отбирают две параллельные пробы (Прил. 1 (б)). За результат измерения принимается среднее арифметическое 2-х определений (см. формулу 16). После отбора концентратор отсоединяют, концы его герметично закрывают фторопластовыми заглушками и помещают в водонепроницаемый пакет. В процессе отбора измеряют температуру и разрежение газа у аспиратора. При необходимости получения осредненных результатов рекомендуется отобрать не менее 3-х проб (по 2 параллельным в каждой) соответствующего объёма из каждого источника в течение 20-минутного отрезка времени. Пробы могут храниться в холодильнике в течение двух недель. Исключение составляют концентраторы с ацетальдегидом. Их рекомендуется сразу помещать в охлажденный контейнер и хранить не более 2-х суток.

В зависимости от концентрации вещества отбирают от 100 до 500 см^3 газо-воздушной пробы, а для определения содержания ацетальдегида отбирают не более 100 см^3 газо-воздушной пробы.

8.9. Выполнение измерений

В аналитической лаборатории пробу, отобранную на концентратор, анализируют на хроматографе, выведенном на рабочий режим. Предварительно получают контрольную хроматограмму по градуировочному раствору, по которой проверяют времена удерживания определяемых веществ.

После проведения анализа концентратор извлекают из испарителя и регенерируют (п. 8.1.2.).

8.10. Определение критерия разделения

Степень разделения пиков определяют по критерию разделения R, который находят по формуле:

$$R = \frac{\Delta\lambda}{(\omega_{0,5_{(1)}} + \omega_{0,5_{(2)}})} \qquad (9)$$

где:

$\Delta\lambda$ - расстояние между вершинами пиков на хроматограмме, см;

$\omega_{0,5}$ - полуширина пика, см;

индексы 1 и 2 при символах $\omega_{0,5}$ относятся к двум последовательным пикам.

Анализ можно проводить при $R \geq 1,2$.

Высота измеряемого пика должна быть не менее 0,5 см.

9. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Обработку результатов измерений выполняют следующим образом: по хроматограммам проводят качественную идентификацию пиков веществ, сопоставляя время удерживания пиков, полученное в результате анализа пробы и время удерживания для определяемых веществ, полученное при проведении анализов градуировочных растворов.

9.1. Массовую концентрацию определяемого вещества в пробе С мг/м^3 вычисляют по формуле:

$$C = \frac{k \cdot S}{V_н} \qquad (10)$$

где:

С- массовая концентрация определяемого вещества, мкг/дм^3 или мг/м^3;

k - градуировочный коэффициент вещества, мкг/см^2;

S - площадь пика определяемого вещества, см^2;

Vн - объём газо-воздушной пробы, приведенной к нормальным условиям, дм^3.

Объём отобранной пробы приводят к нормальным условиям (0^{0}С, 101,33 кПа) по формуле:

$$V_н = \frac{V_p \cdot 273(P_i - \Delta P)}{(273 + t) \cdot 101{,}33} \qquad (11)$$

где:

Vр - объём газо-воздушной пробы, пропущенный через концентратор, дм^3;

P_i - атмосферное давление во время отбора пробы, кПа;

ΔP - разрежение у реометра, кПа;

t - температура воздуха у реометра во время отбора пробы, ^{0}С.

9.2. За результат измерения массовой концентрации вещества принимается среднее арифметическое двух определений:

$$C = \frac{C_1 + C_2}{2} \qquad (12)$$

где C_1 и C_2 - результаты, полученные в параллельных пробах, мг/м^3.

10. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1. Контроль размаха значений выходных сигналов хроматографа осуществляется при проведении градуировки по следующему условию:

$$\frac{S_i\,\max - S_i\,\min}{S_i\,ср.} \cdot 100 \le R_{раз} \qquad (13)$$

где:

S_i max и S_i min - максимальное и минимальное значение площадей хроматографических пиков 3-х параллельных проб i-го градуировочного раствора, см^2;

S_i ср. - среднее арифметическое значение площадей пиков, полученных для параллельных проб, см^2;

R раз - норматив контроля;

R раз = 15 %.

10.2. Контроль погрешности градуировки проводится при построении градуировочной характеристики.

Контролируемым параметром является размах градуировочных коэффициентов, отнесенный к среднему арифметическому (k) для n-растворов:

$$\frac{k_{max} - k_{min}}{k} \cdot 100 \le R_{гр} \qquad (14)$$

где:

k_{max} и k_{min} - максимальное и минимальное значения градуировочных коэффициентов для n-растворов;

R гр - норматив контроля;

R гр = 15 %.

10.3. Периодический контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводится не реже 1-го раза в квартал, а также при смене реактивов, колонки, промывке детектора. Контроль проводится по растворам или газовым смесям, соответствующим началу и середине диапазона градуировочной характеристики. Каждый раствор или смесь анализируется 2 раза.

Таким же образом, но по одной концентрации, значение которой приближается к определяемым величинам, проводится контроль перед каждой серией рабочих проб. Результат контроля признается положительным при выполнении условия:

$$\frac{|k^* - k|}{k} \cdot 100 \le R_{ст} \qquad (15)$$

где:

k - ранее установленное значение градуировочного коэффициента;

k * - полученное значение градуировочного коэффициента (значение вычисляется как среднее из 2-х определений, расхождение между которыми не может превышать 20%);

$R_{ст}$ - норматив контроля;

$R_{ст}$ = 15 %.

10.4. Контроль погрешности результатов измерения

Осуществляется на этапе освоения методики, а также по требованию организации, осуществляющей надзор за аттестованными МВИ. Данная операция проводится при проведении градуировки по растворам. Контроль осуществляется путем анализа модельной смеси, приготовленной на установке «Микрогаз» при использовании источников микропотоков рабочих эталонов 1-го разряда.

При контроле проводится отбор и анализ 2-х параллельных проб. Результаты контроля считаются положительными при выполнении условия:

$$\frac{\left|C_k - \overline{C}\right|}{C_k} \cdot 100 \le \Delta \qquad (16)$$

где:

C_k - массовая концентрация определяемого вещества в контрольной газовой смеси, мг/м^3;

$\overline{C}$ - среднее значение массовой концентрации определяемых веществ для 2-х параллельных определений, мг/м^3.

Δ - границы относительной погрешности результата измерения (таблица 1), %.

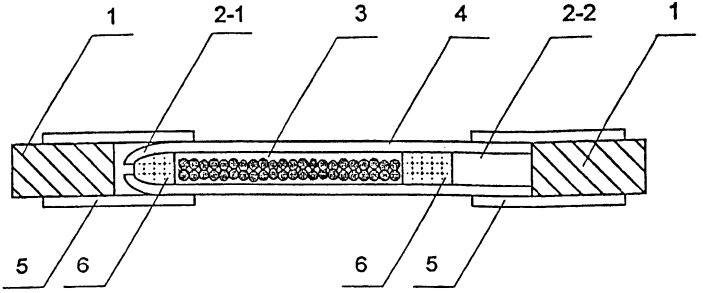
11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

Результат измерения округляется до 2-х, 3-х значащих цифр и записывается в виде:

$$(C \pm 0{,}01 \cdot \Delta \cdot C) \text{ мг/м}^3 \qquad (17)$$

СОРБЦИОННАЯ ТРУБКА

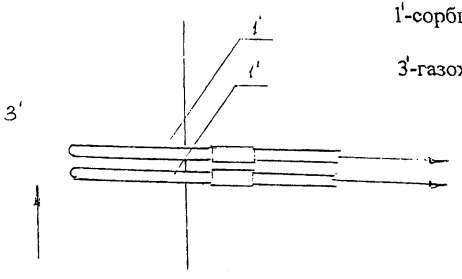
а



1 - заглушка
2-1 - завальцованный конец сорбционной трубки
2-2 - незавальцованный конец сорбционной трубки
3 - сорбент
4 - трубка из нержавеющей стали
5 - трубка фторопластовая
6 - стекловолокно

Схема параллельного отбора проб воздуха.

б

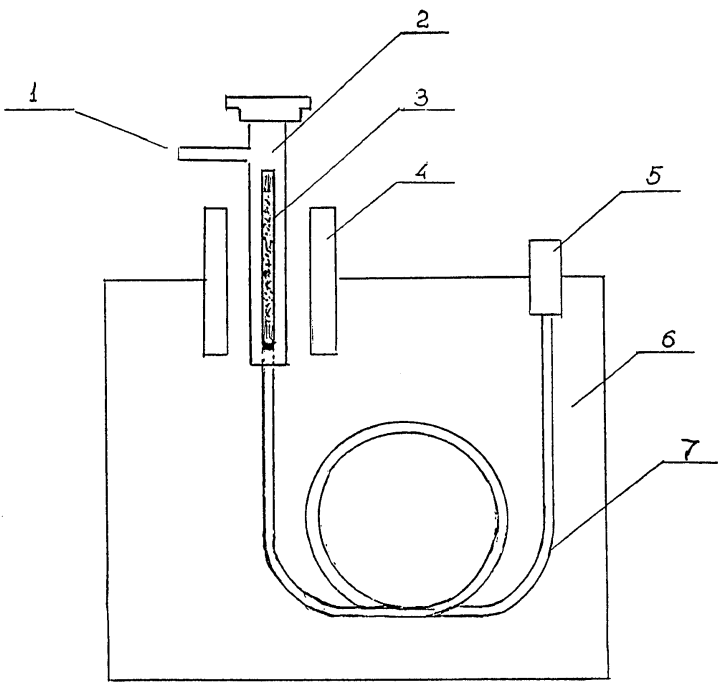


1'-сорбционные трубки

3'-газоход

Приложение 2

СХЕМА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСОРБЦИИ ПРИМЕСЕЙ ИЗ КОНЦЕНТРАТОРА



1 - вход газа-носителя

2 - корпус испарителя

3 - концентратор

4 - нагреватель испарителя

5 - детектор

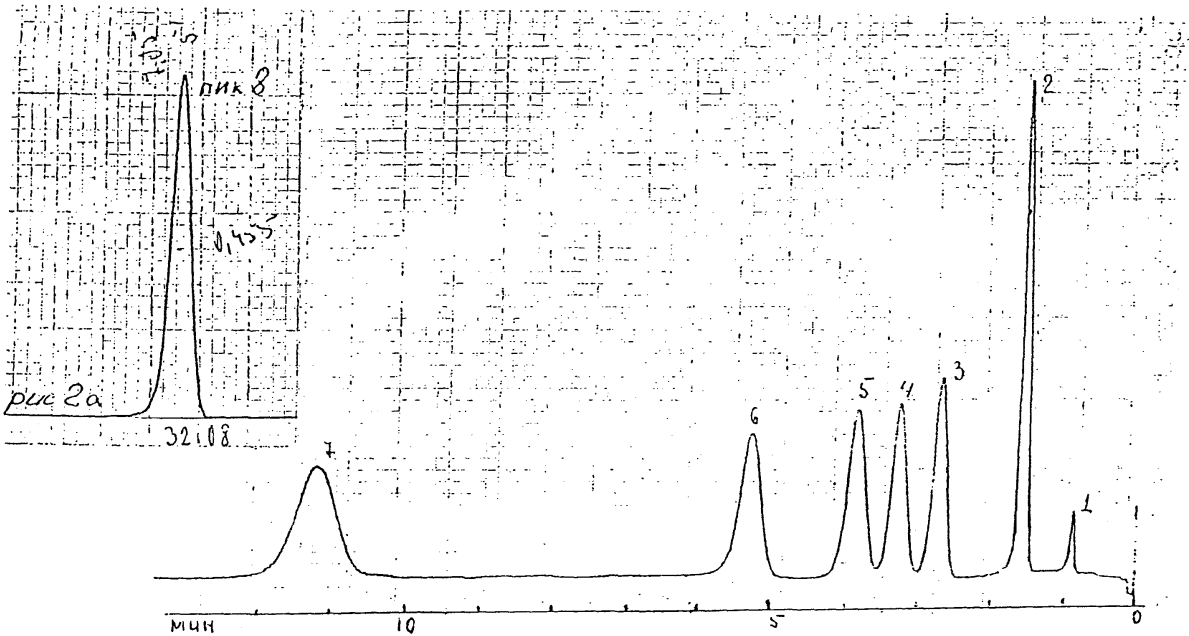
6 - термостат колонки

7 - колонка

Приложение 3

Примеры абсолютных времен удерживания и градуировочные коэффициенты, полученные на хроматографе 3700, оснащенном ПИД и набивной колонкой, длиной 3 м. с неподвижной фазой 5% OV-101 на хроматроне N-FW-DMCS при t = 50^{0}C и скорости газа-носителя 30 мл/мин. Реальные значения времен удерживания и градуировочных коэффициентов могут отличаться от приведенных в таблице.

№ п/п	Наименование вещества	Абсолютные времена удерживания, сек.	Усредненный градуировочный коэффициент, мг/м^3
1.	Ацетальдегид	58"	
2.	Акрилонитрил	1'35"	
3.	Метиленхлорид	1'45"	
4.	Хлороформ	2'50"	
5.	Дихлорэтан	3'30"	
6.	Четыреххлористый углерод	4'5"	
7.	Трихлорэтилен	5'	
8.	Эпихлоргидрин	5'30"	
9.	Тетрахлорэтилен	11'58"	



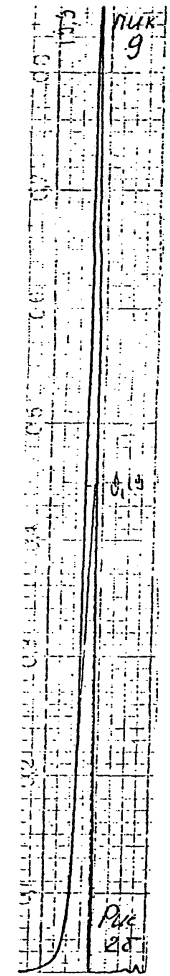


Рис. 2. ***Хроматограмма смеси на колонке 5% OV-101 на хроматоне N-AW-DMCS.***

1 пик - Ацетальдегид

2 пик - Метиленхлорид

3 пик - Хлороформ

4 пик - Дихлорэтан

5 пик - Четыреххлористый углерод

6 пик - Эпихлоргидрин

7 пик - Тетрахлорэтилен

Рис. 2а **8 пик** - трихлорэтилен

Рис. 2б **9 пик** - акрилонитрил

КОМИТЕТ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ

D.I.MENDELEYEV INSTITUTE FOR METROLOGY (VNIIM)

State Centre for Measuring Instrument Testing and Certification

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"

Государственный сертификационный испытательный центр средств измерений

19 Moskovsky pr. St.Petersburg 198005, Russia
Fax (812) 113 01 14
Phone (812) 251 76 01
(812) 259 97 59
E-mail hal@onti.vniim.spb.su

198005 Санкт-Петербург Московский пр., 19
Факс (812) 113 01 14
Телефон (812) 251 76 01
(812) 259 97 59
Телетайп 821 788
E-mail hal@onti.vniim.spb.su

СВИДЕТЕЛЬСТВО
CERTIFICATE
OF COMPLIANCE

№ _____

ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

2420/50-99 от 5 августа 1999 г.

Методика выполнения измерений массовой концентрации органических соединений в промышленных выбросах, разработанная ООО НППФ «Экосистема», 199155, г. Санкт-Петербург, ул. Уральская, д. 17, и регламентированная в № М-10 "Методика определения хлорсодержащих органических соединений (метиленхлорида, хлороформа, дихлорэтана, четыреххлористого углерода, эпихлоргидрина, трихлорэтилена, тетрахлорэтилена), а также ацетальдегида и акрилонитрила в промышленных выбросах в атмосферу методом газовой хроматографии с использованием универсального многоразового пробоотборника, аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

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

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

Методика прошла экспертизу в НИИ «Атмосфера». Экспертное заключение № 100/33-09Ц от 26.06.1999 г.

Руководитель лаборатории Государственных эталонов в области аналитических измерений Л.А.Конопелько

тел. 315-11-45

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МВИ

№ п/п	Наименование компонента	Диапазоны измерений массовой концентрации компонента, мг/м^3	Границы относительной погрешности измерений (Δ), % (при P=0,95)
1	Ацетальдегид	0,1 - 50	± 25
2	Акрилонитрил	0,03 - 100	± 25
3	Дихлорэтан	0,05 - 300	± 23
4	Тетрахлорэтилен	0,1 - 900	± 25
5	Трихлорэтилен	1 - 500	± 22
6	Метиленхлорид	1,5 - 300	± 22
7	Хлороформ	1 - 300	± 22
8	Четыреххлористый углерод	0,2 - 500	± 23
9	Эпихлоргидрин	0,05 - 300	± 25

НОРМАТИВЫ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

1.Норматив контроля сходимости выходных сигналов хроматографа (п. 10.1. МВИ):

допускаемый размах выходных сигналов хроматографа относительно среднего значения: 15 % (n=3, P=0,95).

2. Норматив контроля погрешности градуировки (п.10.2. МВИ):

допускаемый размах градуировочных коэффициентов относительно среднего значения: 15 %.

3. Норматив контроля стабильности градуировочной характеристики (п. 10.3. МВИ):

допускаемое относительное отклонение полученного значения градуировочного коэффициента от ранее установленного: ± 15 %.

4. Норматив контроля погрешности результатов измерений (п. 10.4 МВИ):

модуль допускаемого относительного отклонения результата измерения массовой концентрации определяемого компонента в контрольной газовой смеси от заданного значения равен относительной погрешности (Δ).

Ведущий инженер Г.Н.Котов

ООО "Научно-производственная и проектная фирма "ЭКОСИСТЕМА"

СОГЛАСОВАНО:
Директор ФСНИМ
НИИ Атмосфера

Б.Б. Миляев

10 августа 2005

УТВЕРЖДАЮ:
Директор
ООО НППФ «Экосистема»

П.А. Богоявленский

8 августа 2005 г.

Дополнения и изменения

к «Методике определения хлорсодержащих органических соединений (метиленхлорида, хлороформа, дихлорэтана, четыреххлористого углерода, эпихлоргидрина, трихлорэтилена, тетрахлорэтилена), а также ацетальдегида и акрилонитрила в промышленных выбросах в атмосферу методом газовой хроматографии с использованием универсального многоразового пробоотборника» М - 10

В соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725 - 2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений» ниже перечисленные разделы методики читать в следующей редакции:

2. Характеристики погрешности измерений

Расширенные неопределенности измерений (при коэффициенте охвата 2) **(0,22-0,25)С** (приведены в таблице 1), где **С** – результат измерений массовой концентрации определяемого компонента, мг/м^3.

Примечание: указанная неопределенность измерений соответствует границам относительной погрешности ± (22-25)% (для соответствующего компонента) при доверительной вероятности 0,95.

Таблица 1

№	Название компонента	Формула	Температура кипения, ^{0}C	Молекулярная масса	Диапазон измеряемых массовых концентраций компонентов, мг/м^3	Расширенная неопределенность измерений (при р-0,95)
1.	Ацетальдегид	CH_3-CHO	20,2	44,05	0,1-50	0,25С
2.	Акрилонитрил	CH_2 = CH-C N	78	53,06	0,03-100	0,25С
3.	Дихлорэтан	$ClCH_2$-CH_2Cl	83,7	98,97	0,05-300	0,23С
4.	Тетрахлорэтилен	CCl_2 = CCl_2	120,85	165,82	0,1-900	0,25С
5.	Трихлорэтилен	CHCl = CCl_2	87,2	131,38	1-500	0,22С
6.	Метиленхлорид	CH_2Cl_2	40,1	84,93	1,5-300	0,22С
7.	Хлороформ	$CHCl_3$	61,26	119,37	1-300	0,22С
8.	Четыреххлористый углерод	CCl_4	76,8	153,81	0,2-500	0,23С
9.	Эпихлоргидрин	CH_2-CH-CH_2Cl (O)	117	92,53	0,05-300	0,25С

10. Контроль точности результатов измерений

10.1 Проверка приемлемости выходных сигналов хроматографа, полученных в условиях повторяемости

Контроль размаха значений выходных сигналов хроматографа осуществляется при проведении градуировки по следующему условию:

$$\frac{S_i\,max - S_i\,min}{S_{i\,ср.}} \cdot 100 \le R_{раз} \qquad (13)$$

где:

$S_i max$ и $S_i min$ - максимальное и минимальное значения площадей хроматографических пиков 3-х параллельных проб i-го градуировочного раствора, $см^2$;

$S_{i\,ср.}$ - среднее арифметическое значение площадей пиков, полученных для параллельных проб, $см^2$;

R раз - норматив контроля;

R раз = 15 %.

10.2 Проверка правильности построения градуировочной характеристики, полученной в условиях повторяемости

Контролируемым параметром является размах градуировочных коэффициентов. отнесенный к среднему арифметическому (k) для n-растворов:

$$\frac{k_{max} - k_{min}}{k} \cdot 100 \le R_{гр} \qquad (14)$$

где:

k_{max} и k_{min} - максимальное и минимальное значения градуировочных коэффициентов для n-растворов;

R гр - норматив контроля;

R гр = 15 %.

10.3 Периодический контроль градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводится не реже 1-го раза в квартал, а также при смене реактивов, колонки, промывке детектора. Контроль проводится по растворам или газовым смесям, соответствующим началу и середине диапазона градуировочной характеристики. Каждый раствор или смесь анализируется 2 раза.

Таким же образом, но по одной концентрации, значение которой приближается к определяемым величинам, проводится контроль перед каждой серией рабочих проб. Результат контроля признается положительным при выполнении условия:

$$\frac{|k^* - k|}{k} \cdot 100 \le R_{ст} \qquad (15)$$

где:

k - ранее установленное значение градуировочного коэффициента;

k^* - полученное значение градуировочного коэффициента (значение вычисляется как среднее из 2-х определений, расхождение между которыми не может превышать 20%);

$R_{ст}$ - норматив контроля;

$R_{ст}$ = 15 %.

10.4 Проверка приемлемости и правильности результатов измерений массовой концентрации определяемых веществ

Осуществляется на этапе освоения методики, а также по требованию организации, осуществляющей надзор за аттестованными МВИ. Данная операция проводится при проведении градуировки по растворам. Контроль осуществляется путем анализа модельной смеси, приготовленной на установке «Микрогаз» при использовании источников микропотоков рабочих эталонов 1-го разряда.

При контроле проводится отбор и анализ 2-х параллельных проб. Результаты контроля считаются положительными при выполнении условия:

$$\frac{\left|C_k - \bar{C}\right|}{C_k} \cdot 100 \le \Delta \qquad (16)$$

где:

C_k - массовая концентрация определяемого вещества в контрольной газовой смеси, мг/м^3;

$\bar{C}$ - среднее значение массовой концентрации определяемых веществ для 2-х параллельных определений, мг/м^3;

Δ - границы относительной погрешности результата измерения (таблица 1), %.

При постоянной работе рекомендуется регистрировать результаты контроля на контрольных картах, руководствуясь ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. В этом случае нормативы, указанные в методике, используют в качестве первоначальных пределов действия, которые затем корректируют по накопленным в лаборатории данным.

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ
РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**Научно-исследовательский
институт охраны
атмосферного воздуха
НИИ Атмосфера**

194021, С-Петербург,
ул.Карбышева, д.7
Тел.: (812) 2478662
Факс: (812) 2478661

RUSSIAN FEDERATION
MINISTRY OF NATURAL RESOURCES

**Scientific Research Institute
for Atmospheric Air
Protection
SRI Atmosphere**

194021, St.Petersburg, Russia
Karbyshev st., 7.
Phone: (812) 2478662
Fax: (812) 2478661

Исх. №535/33-09 от 4.08.04

На №168 от 4.08.04

О продлении срока действия
экспертного заключения на МВИ

Директору ООО НПФ «Экосистема»
П.А. Богоявленскому

197342 г. Санкт-Петербург,
наб. Черной речки, д. 41

Настоящим письмом срок действия экспертного заключения НИИ Атмосфера №100/33-09Ц от 26.06.1999 на «Методику определения концентрации хлорсодержащих органических соединений (метиленхлорида, хлороформа, дихлорэтана, четыреххлористого углерода, эпихлоргидрина, трихлорэтилена, тетрахлорэтилена), а также ацетальдегида и акрилонитрила в промышленных выбросах в атмосферу методом газовой хроматографии с использованием универсального многоразового пробоотборника» (М-10), представленную ООО "Экосистема", продлен на 5 лет до 26.06.2009 года.

Директор В.Б. Миляев

Исп. Цибульский В.В.
т. (812) 2473618

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

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

194021, г.Санкт-Петербург,
ул.Карбышева, 7
тел.: (812) 297-8662
факс: (812) 297-8662
E-mail: info@nii-atmosphere.ru
ОКПО: 23126426 ОКОГУ: 13376
ОГРН: 1027801575724 ИНН: 7802038234

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

194021, St.Petersburg, Russia,
Karbyshev st. 7.
Phone.: (812) 297-8662
Fax: (812) 297-8662
E-mail: info@nii-atmosphere.ru

Исх. № 09-2-374/09-0 от 20.05.09

На №141 от 27.04.09

О продлении срока действия экспертного заключения на МВИ

Директору
ООО НППФ «Экосистема»
П.А. Богоявленскому

197342, Санкт-Петербург,
наб. Черной речки, 41.

Настоящим письмом срок действия экспертного заключения НИИ Атмосфера №100/33-09 от 26.06.1999 года на «Методику определения концентраций **хлорсодержащих органических соединений** (метиленхлорида, хлороформа, дихлорэтана, четыреххлористого углерода, эпихлоргидрина, трихлорэтилена, тетрахлорэтилена), а также ацетальдегида и акрилонитрила в промышленных выбросах в атмосферу методом газовой хроматографии с использованием универсального многоразового пробоотборника (М-10)» продлен до **26.06.2014** года.

И.о. директора А.Ю. Недре

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ * ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ОХРАНЫ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА * ОГРН 1027801575724 (ФГУП "НИИ АТМОСФЕРА")

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ Научно-производственная и проектная фирма «ЭКОСИСТЕМА» САНКТ-ПЕТЕРБУРГ