

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

**УТВЕРЖДАЮ**

**Заместитель Председателя  
Государственного комитета РФ  
по охране окружающей среды**

*А.А.Соловьев*  
**А.А.Соловьев**

*шарта* 1999 г.



**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ**

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ  
МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПРЕДЕЛЬНЫХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ  $C_1 - C_5$ ,  $C_6$  И ВЫШЕ  
(СУММАРНО) В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ И  
ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ  
МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

**ПНД Ф 13.1:2.26-99**

**Методика допущена для целей государственного экологического  
контроля**

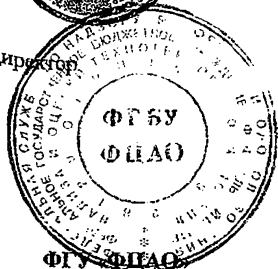
**Москва 1999 г.  
(издание 2005 г.)**

Право тиражирования и реализация принадлежит ФГУ «ФЦАО»

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



Директор



2 заседания НТС ФГУ «ФЦАО» от 4 мая 2005 г.

Г.М. Цветков

ФГУ «ФЦАО»

Адрес: 125080, г. Москва, п/о № 80, а/я 86

Телефон/факс: (495) 229-50-38;

E-mail: [metod-pnd@fcao.ru](mailto:metod-pnd@fcao.ru)

**Разработчики:**

Казанское ПНУ «Оргнефтехимзаводы»

Адрес: 420039, г. Казань, ул. Коломенская, д. 12

Телефон: (843 2) 42 10 60

Факс: (843 2) 42 10 80

ЗАО «ЛЮБЭКОН»

Адрес: 109429, г. Москва, Капотня, 2-квартал

Телефон: (095) 355 03 11

Факс: (095) 355 61 11

МП «БЕЛИНЭКОМП»

Адрес: 211440, г. Новополюк, ул. Я.Колоса, 66 А

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ**

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

620219, Екатеринбург, ГСП 824,  
ул. Красноармейская, 4, каб. 224

Факс: (343) 3502-117  
Телефон: (343) 3502-295  
E-mail: metod224@niiim.ru

«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY» - STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE

Dept. 224, 4, Krasnoarmeyckaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia

Fax: (343) 3502-117  
Phone: (343) 3502-295  
E-mail: metod224@niiim.ru

**СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.02.11.047 / 2005  
CERTIFICATE**

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовых концентраций предельных углеводородов C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> и выше (суммарно) в воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах методом газовой хроматографии.*

разработанная Казанским ПНУ «Оргнефтехимзаводы» (г. Казань), ЗАО «ЛЮБЭКОЛ» (г. Москва), МП «БЕЛИНЭКОМП» (г. Новополюк).

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

Диапазон измерений, мг/м <sup>3</sup>	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_p$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta_c$ , %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta_c$ , %
От 1 до 1500 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);

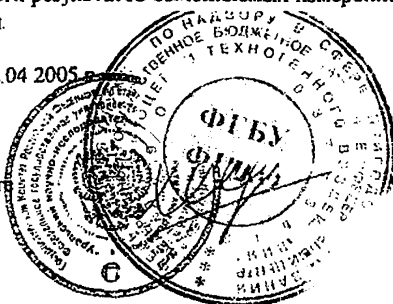
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутривлабораторной прецизионности, погрешности).

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 г.

Зам. директора по научной работе



С.В. Медведевских

В соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 + ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и на основании свидетельства о метрологической аттестации № 224.02.11.047/2005 в МВИ внесены изменения (*Протокол № 2 заседания НТС ФГУ «ФЦАО» от 04.05.2005*).

Настоящая методика предназначена для измерения массовой концентрации предельных углеводородов  $C_1$ - $C_5$ , а также  $C_6$  и выше (суммарно) в воздухе рабочей зоны и в источниках промышленных выбросов.

Диапазон измеряемых концентраций от 1 до 1500 мг/м<sup>3</sup>.

Определению не мешают непредельные и ароматические углеводороды.

### 1 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

Т а б л и ц а 1 - Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/м <sup>3</sup>	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности $P=0,95$ ), $\pm\delta_s$ , %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$ ), $\pm\delta$ , %
От 1 до 1500 вкл.	4	10,5	9	23

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлению 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  $2,5 \times 10^{-11}$  г/с).

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

Комплект поверочных газовых смесей метан/воздух, ТУ 6-16-2356-92  
- для градуировки хроматографа (табл. 2):

Т а б л и ц а 2

№ смеси п/п	Номер по реестру ГСО	Номинальное значение и допускаемые отклонения объемной доли масс. концентрации метана,		Пределы допускаемой абсолютной погрешности, $\pm \Delta$
		млн <sup>-1</sup> (%)	мг/м <sup>3</sup>	
1	3896-87	$7.5 \pm 1,0$ млн <sup>-1</sup>	$5,0 \pm 0,7$	0,5 0,4
2	3901-87	$36,0 \pm 4,0$ млн <sup>-1</sup>	$24,0 \pm 3,0$	1,5 1,0
3	3903-87	$120 \pm 10$ млн <sup>-1</sup>	$80 \pm 7$	6 4
4	4445-88	$(0,08 \pm 0,01)\%$	$530 \pm 70$	0,002 13
5	4446-88	$(0,20 \pm 0,02)\%$	$1330 \pm 140$	0,004 30

### П р и м е ч а н и я.

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

2. Значения объемной доли метана, выраженные в млн<sup>-1</sup>, пересчитаны в значения массовой концентрации метана в мг/м<sup>3</sup> (при 20°C и 101,3 кПа) путем умножения на 0,667.

Эталон сравнения ВНИИМ ЭС 23 пропан/азот (воздух) или ЭС 29 гексан/азот (воздух) с молярной долей определяемого компонента от 25 до 45 млн<sup>-1</sup>, относительная погрешность не более  $\pm 3\%$ .

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

Микрокалькулятор.

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

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

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

Пипетки газовые, вместимостью 250-500 см<sup>3</sup>.

Шприцы цельностеклянные, вместимостью 50-100 см<sup>3</sup>, ТУ 64-1-1279-75.

Колба круглодонная типа КГП-3, вместимостью 250 см<sup>3</sup>, ГОСТ 25336-82.

Печь муфельная, обеспечивающая нагрев до 1000 °С.

Термомара хромель-алюмель с мультивольтметром, ГОСТ 9736-91 с пределом измерений до 1000 °С.

Шкаф сушильный, ТУ 61-1-909-80.

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<sup>3</sup> (Приложение Б, рис. 1).

Фильтрующий патрон для улавливания непредельных и ароматических углеводородов (Приложение В, рис. 2).

Набор сит "Физприбор" или сита аналогичного типа.

Баня водяная, ТУ-64-1-2850-76.

Стекловолокно, ГОСТ 10727-74.

Вата гигроскопическая, ГОСТ 5556-81.

Эксикатор, ГОСТ 25336-82.

Посуда лабораторная фарфоровая, ГОСТ 9147-80.

Цветохром ЗК, фр. 0,14-0,25 мм и 0,315-0,46 мм, ТУ 6-09-26-219-75.

Дибутилфталат для хроматографии.

Соляная кислота, х.ч., ГОСТ 3118-77.

Серная кислота, ГОСТ 4204-77.  
Азотнокислый никель 6-водный, ГОСТ 4055-78.  
Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.  
Шамот, фр. 0,86-1,6 мм, ТУ 390-83.  
Сульфат закиси ртути.  
Нитрат серебра, ГОСТ 1277-75.  
Ацетон для хроматографии, ТУ 6-09-1707-77.  
Гексан для хроматографии, ТУ 6-09-3375-78.  
Натрий хлористый, ГОСТ 6709-72.  
Этанол для хроматографии, ТУ 6-09-1710-77.  
Водород технический. ГОСТ 3022-80, сортность Б.  
Воздух, ГОСТ 17433-80.

**П р и м е ч а н и е.** Допускается использование иных средств измерений, вспомогательного оборудования и реактивов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже, чем у приведенных выше.

### **3 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ**

Измерение концентрации предельных углеводородов  $C_1 - C_5$ , а также  $C_6$  и выше в газовой пробе основано на газохроматографическом разделении компонентов на насадочной колонке, заполненной 10 % дибутилфталата на цветохроме ЗК, 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 12.4.007-76.

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

**4.3** Организация обучения работников 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 выполнению измерений и обработке результатов допускают лиц, имеющих опыт работы на газовом хроматографе и в химической лаборатории, прошедших инструктаж по технике безопасности, освоивших метод в процессе тренировки и уложившихся в нормативы оперативного контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

## 6 УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	$20 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ;
атмосферное давление	84,0-106,7 кПа (630-800 мм рт.ст.);
влажность воздуха	не более 80% при температуре $25^{\circ}\text{C}$ ;
напряжение в сети	$220 \pm 22$ В;
частота переменного тока	$50 \pm 1$ Гц.

При выполнении измерений должны соблюдаться следующие условия хроматографического анализа:

Колонка заполнена сорбентом -10% дибутылфалата на цветохроме ЗК, фр. 0.14-0,16 мм

Наполнитель фильтрующего патрона для улавливания непредельных и ароматических углеводородов	Шамот, обработанный раствором сернистой закиси ртути; шамот, обработанный раствором $\text{AgNO}_3$ в серной кислоте
Катализатор для очистки газа-носителя	12,5% окиси никеля на цветохроме ЗК, фр. 0.315-0.46 мм
Температура термостата колонок, $^{\circ}\text{C}$	комнатная
Температура детектора, $^{\circ}\text{C}$	100
Температура реактора, $^{\circ}\text{C}$	600
Газ-носитель	каталитически очищенный воздух
Расход газа-носителя, $\text{см}^3/\text{мин}$	30



Расход водорода, см <sup>3</sup> /мин	40
Расход воздуха, см <sup>3</sup> /мин	300
Объем вводимой пробы, см <sup>3</sup>	2
Скорость движения ленты потенциометра, мм/ч	600
Отношение выходного сигнала хроматографа к шуму	не менее 10:1 (При отсутствии системы обработки данных минимальная высота пика - 10 % от шкалы показывающего прибора) при минимальном рабочем значении масштаба ослабления выходного сигнала
Время хроматографического анализа, мин	25
Относительные времена удерживания определяемых веществ (ориентировочные)	приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3 - Ориентировочные относительные времена удерживания углеводородов

Углеводороды	Относительные времена удерживания
Метан	0,37 ± 0,02
Этан	0,42 ± 0,02
Пропан	0,55 ± 0,05
Изобутан	0,78 ± 0,07
Бутан	1,00 ± 0,08
2,2- Диметилпропан	1,81 ± 0,10
2-Метилбутан	3,16 ± 0,3
n-Пентан	3,32 ± 0,3
2,2- Диметилбутан	4,47 ± 0,5
2,3- Диметилбутан	5,9 ± 0,6
n-Гексан	6,12 ± 0,8

Типовая хроматограмма разделения углеводородов  $C_1 - C_5$ , а также  $C_6$  и выше приведена на рис.3 (Приложение Г).

Эффективность разделяющей колонки признаётся удовлетворительной, если степень разрешения ( $R_s$ ) для метана и этана не менее 1,5. Степень разрешения вычисляют по формуле:

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

где  $t_1$  и  $t_2$  - времена удерживания метана и этана, с;

$\mu_1$  и  $\mu_2$  - ширина пиков метана и этана на половине их высоты, с.

При наличии системы обработки данных  $\mu_1$  и  $\mu_2$  можно рассчитать по формулам:

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

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

где  $h_1$ ,  $h_2$  и  $S_1$ ,  $S_2$  - высоты и площади пиков метана и этана, соответственно.

При нарушении указанного условия необходимо провести регенерацию хроматографической колонки согласно п.7.5.

**П р и м е ч а н и е.** 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**

Взвешивают с точностью до первого десятичного знака  $70,0 \text{ см}^3$  швехрома ЗК фракции  $0,315-0,46 \text{ мм}$ , помещают в фарфоровую чашку и заливают  $75,0-80,0 \text{ см}^3$  водного раствора азотнокислого никеля из расчета  $12,5 \%$  оксида никеля к весу носителя.

Содержимое чашки выпаривают досуха на электрической плитке при постоянном перемешивании. Высушенный катализатор помещают в муфельную печь, установленную в вытяжном шкафу. В течение 2-х часов постепенно поднимают температуру до 600°C и выдерживают при этой температуре 3 часа до полного удаления оксидов азота. Подготовленный катализатор засыпают в реактор, 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°C, осуществляют через автотрансформатор. Контроль за температурой реактора осуществляют термопарой с милливольтметром.

## **7.2 Приготовление фильтрующего патрона для улавливания непредельных и ароматических углеводородов<sup>1</sup>**

Растворяют 4 г сульфата закиси ртути в 20 см<sup>3</sup> х.ч. серной кислоты при нагревании и перемешивании. После полного растворения навески в фиолетовую 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 припаянной пробкой и оставляют в эксикаторе над серной кислотой. После остывания сорбент пересыпают в ампулы, которые запаивают.

Затем взвешивают 3 г AgNO<sub>3</sub> и растворяют в 54,3 см<sup>3</sup> серной кислоты плот. 1,84 г/см<sup>3</sup>. Обработывают шамот приготовленным 3 %-ным раствором AgNO<sub>3</sub> в серной кислоте из расчета на 1 г сорбента 0,2 см<sup>3</sup> раствора.

Приготовленный таким образом сорбент перемешивают и помещают в ампулы, которые запаивают на горелке.

Приготовленными сорбентами заполняют стеклянный фильтрующий патрон (Приложение В, рис. 2). 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 вертикаль-

<sup>1</sup> Допускается использовать готовые поглотительные порошки от газоанализатора УГ-2.

ном положении при легком и постоянном постукивании штырьком о стенки трубки насыпают до второй перетяжки слой шамота, обработанного раствором  $\text{AgNO}_3$  в серной кислоте, третью и четвертую оливы заполняют шамотом, обработанным раствором сернокислой закиси ртути. Снимают воронку, вкладывают кусочек гигроскопической ваты слоем 5 мм и немедленно закрывают заглушками оба конца патрона.

Фильтрующий патрон и вскрытые ампулы с оставшимися поглотительными поропками должны быстро закрываться заглушками и храниться в эксикаторе над серной кислотой.

### 7.3 Приготовление сорбента

Цветохром ЗК фракции 0,14-0,25 мм обрабатывают концентрированной соляной кислотой в течение 3 часов.

После обработки цветохром отмывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы хлора (контролируют по азотнокислому серебру).

Обработанный носитель сушат при  $200^\circ\text{C}$  в течение 3-х часов, прокалывают при  $1000^\circ\text{C}$  4-5 часов.

### 7.4 Приготовление насадки

Для приготовления насадки взвешивают с точностью до первого десятичного знака  $30,0 \text{ см}^3$  твердого носителя и рассчитанное количество (10% от массы твердого носителя) неподвижной фазы дибутилфталата с точностью до второго десятичного знака. Навеску неподвижной жидкой фазы растворяют в  $35,0-40,0 \text{ см}^3$  ацетона. В круглодонную колбу засыпают носитель и туда же вносят растворенную неподвижную фазу. Объем растворителя должен быть таким, чтобы над поверхностью твердого носителя образовался слой раствора не более 5 мм. Выдерживают в течение часа. Растворитель выпаривают в вытяжном шкафу при осторожном перемешивании содержимого колбы и нагревании на водяной бане до тех пор, пока насадка не станет сыпучей. Окончательно насадку высушивают на воздухе до исчезновения запаха растворителя.

### 7.5 Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую колонку промывают последовательно водой, этанолом, гексаном, высушивают в токе воздуха и заполняют насадкой. Подготовленную колонку подсоединяют к испарителю хроматографа и продувают газом-носителем с расходом  $10 \text{ см}^3/\text{мин}$  при температуре  $90^\circ\text{C}$  в течение 6 часов. После этого колонку подсоединяют к детектору и кондиционируют ее до стабилизации нулевой линии при температуре  $90^\circ\text{C}$  и максимальной чувствительности прибора.

### 7.6 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 (Приложение Д, рис.4):

- установку дополнительного крана для обратной продувки хроматографической колонки, что позволяет при анализе углеводороды  $\text{C}_6$  и выше или  $\text{C}_7$  и выше, в зависимости от поставленной задачи, на хроматограмме получить одним пиком, или осуществить отдувку компонентов выше  $\text{C}_5$  или  $\text{C}_6$ , успевших пройти в колонку;
- 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;
- исключение вентиля тонкой регулировки на линии газа-носителя в блоке подготовки газов для устранения изменения давления в системе при вводе пробы в хроматограф;
- введение фильтрующего патрона перед краном-дозатором для улавливания непредельных и ароматических углеводородов.

### 7.7 Градуировка хроматографа

Градуировку хроматографа для диапазона измеряемых концентраций от 1 до  $1500 \text{ мг}/\text{м}^3$  проводят методом абсолютной калибровки, используя серию градуировочных смесей с различным содержанием метана (см. п.2).

Если измерения предполагается проводить в более узком диапазоне измеряемых концентраций, то количество градуировочных смесей может быть уменьшено до трёх. Например, при измерениях в диапазоне от 1 до 150 мг/м<sup>3</sup> для градуировки могут быть применены смеси №№1-3 из табл.2. Каждую смесь не менее 3 раз подают в хроматографическую колонку и на полученных хроматограммах определяют значения площадей пиков в мм<sup>2</sup> или ед. сч.

Полученные данные заносят в таблицу, аналогичную приведенной ниже.

Т а б л и ц а 4

Массовая концентрация метана (при 20°C и 101,3 кПа), мг/м <sup>3</sup>	Измеренное значение площади, мм <sup>2</sup>	Среднее значение площади, мм <sup>2</sup>	Приведенное значение площади, мм <sup>2</sup>
C <sub>1</sub>	S <sub>11</sub> ; S <sub>12</sub> ;... S <sub>1n</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>пр1</sub>
C <sub>i</sub>	S <sub>i1</sub> ; S <sub>i2</sub> ;... S <sub>in</sub>	S <sub>i</sub>	S <sub>прi</sub>
C <sub>m</sub>	S <sub>m1</sub> ; S <sub>m2</sub> ;... S <sub>mn</sub>	S <sub>m</sub>	S <sub>прm</sub>

При анализе каждой градуировочной смеси проверяют выполнение следующего условия:

$$\frac{S_{i,max} - S_{i,min}}{\bar{S}_i} 100\% \leq 10\%, \quad (4)$$

где S<sub>i,max</sub> - максимальная площадь хроматографического пика, мм<sup>2</sup> или ед.сч;

S<sub>i,min</sub> - минимальная площадь хроматографического пика, мм<sup>2</sup> или ед.сч;

$\bar{S}_i$  - 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 ( $S_{пр}$ ) пика метана в  $i$ -ой смеси рассчитывают по формуле:

$$S_{пр} = \bar{S}_i \cdot M \quad (5),$$

где  $\bar{S}_i$  - среднее значение площади пика метана в  $i$ -ой смеси, мм<sup>2</sup> или ед.сч.;

$M$  - масштаб ослабления выходного сигнала.

По полученным данным определяют градуировочные коэффициенты ( $K_1, \dots, K_i, \dots, K_m$ ) по формуле:

$$K_i = S_{пр} / C_i \quad (6)$$

Градуировочную характеристику признают удовлетворительной при выполнении следующего условия:

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

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

$K_{\min}$  - минимальный из  $m$  градуировочных коэффициентов;

$m$  - число градуировочных коэффициентов;

$K$  - средневзвешенное значение градуировочных коэффициентов, рассчитанное по формуле:

$$K = m / \left( \sum_{i=1}^m 1 / K_i \right) \quad (8)$$

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

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

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:

$$\frac{|(S_{пр})_k - (S_{пр})_p|}{(S_{пр})_p} 100\% \leq 12\%, \quad (9)$$

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

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

$z$  - поправочный коэффициент, (см. раздел 10).

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

## 8 ОТБОР ПРОБ

Отбор проб проводят в соответствии с ПНД Ф 12.1.1-99 «Методические рекомендации по отбору проб при определении концентрации вредных веществ (газов и паров) в выбросах промышленных предприятий». Для проб воздуха рабочей зоны - ГОСТ 12.1.005-88 «ССБТ. Общие санитарные-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны».

Анализируемый газ отбирают в стеклянные газовые пипетки на 250-500 см<sup>3</sup> с зажимами на концах или в цельностеклянные шприцы на 50-100 см<sup>3</sup> с зажимом. Анализируемым газом промывают пипетку со скоростью 0,5-2 дм<sup>3</sup>/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.

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<sup>3</sup>) в дозу.



Объем вводимой в хроматограф пробы - 2 см<sup>3</sup>. 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.

После выхода углеводородов С<sub>5</sub> переключают кран обратной продувки, чтобы углеводороды С<sub>6</sub> и выше получить на хроматограмме одним пиком. При наличии в пробе непредельных и ароматических углеводородов перед краном-дозатором устанавливают фильтрующий патрон.

В процессе анализа измеряют атмосферное давление (P<sub>а</sub>).

При необходимости в процессе анализа можно менять масштаб ослабления выходного сигнала.

## 10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

где S<sub>я</sub> - 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.

Массовую концентрацию определяемого углеводорода вычисляют по формуле:

$$\bar{X}_B = S_B A_B K z f, \quad (11)$$

где: K - градуировочный коэффициент,  $\frac{\text{мг}}{\text{м}^3 \cdot \text{мм}^2}$  или  $\frac{\text{мг}}{\text{м}^3 \cdot \text{ед.сч.}}$ ;

A<sub>B</sub> - коэффициент относительной чувствительности для вещества "В" (табл.5);

z - поправочный коэффициент, учитывающий различия в атмосферном давлении при градуировке и при анализе.

Коэффициент вычисляется по формуле:

$$z = \frac{P_{гр}}{P_a} \quad (12)$$

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°C (293 К) и давлению 101,3 кПа. При анализе выбросов  $f=293/273=1,07$ ; результат измерений приведён к температуре 0°C (273 К) и давлению 101,3 кПа.

Коэффициенты относительной чувствительности ( $A_B$ ) для пламенно-ионизационного детектора приведены в табл. 5.

Т а б л и ц а 5 - Коэффициенты относительной чувствительности для пламенно-ионизационного детектора

Углеводороды	Коэффициенты относительной чувствительности
Метан	1,00
Этан	0,94
Пропан	0,92
Изобутан	0,91
Бутан	0,91
2,2-Диметилпропан	0,90
2-Метилбутан	0,90
н-Пентан	0,90
2,2-Диметилбутан	0,90
2,3-Диметилбутан	0,90
н-Гексан	0,90

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.

Т а б л и ц а 6 - Значение предела воспроизводимости при вероятности  $P=0,95$

Диапазон измерений, мг/м <sup>3</sup>	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в разных лабораториях), R, %
От 1 до 1500 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  $\Delta$  - показатель точности методики.

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

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

$X$  - результат измерения, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_r$  - 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 внутрिलाбораторной прецизионности, погрешности).

### **Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с применением образцов для контроля**

Образцами для контроля являются газовые смеси (эталоны сравнения ВПИИМ) ЭС 23 пропан/азот (воздух) или ЭС 29 гексан/азот (воздух).

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

Результат контрольной процедуры  $K_x$  рассчитывают по формуле:

$$K_x = | X_x - j\Phi_x | \quad (13)$$

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

$\Phi_x$  - объемная или молярная доля компонента ППС в образце для контроля, млн<sup>-1</sup>;

$j$  - коэффициент пересчета значений объемной (молярной) доли (млн<sup>-1</sup>) в значения массовой концентрации (мг/м<sup>3</sup>) при 20°C и 101,3 кПа. Для пропана  $j=1,83$ ; для гексана  $j=3,57$ .

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_x,$$

где  $\pm \Delta_x$  - характеристика погрешности результатов измерений, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.  $\Delta_x = 0,018_x j\Phi_x$ .  $\delta_x$  - относительное значение характеристики погрешности результатов измерений.

**П р и м е ч а н и е** - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения:  $\Delta_x = 0,84 \Delta$ , с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_x \leq K \quad (14)$$

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

## Приготовление ртути (I) сернокислой

(Ю.В.Карякин, И.И.Ангелов. Чистые химические вещества.

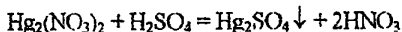
Москва. 1974 г. стр.312)

1 Препарат реактивной чистоты можно получить растворением ртути в концентрированной серной кислоте:



Нагревают (*под тягой*) 1 вес.ч. ртути с 0,5-1 вес.ч.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (пл.  $1,84 \text{ г/см}^3$ ), пока приблизительно половина ртути не перейдет в твердую соль. Неиспользованную ртуть сливают. Соль промывают небольшим количеством холодной воды и сушат.

2 Сернокислую ртуть можно получить, осаждая ее серной кислотой из раствора соли  $\text{Hg}_2^{2+}$ .



В раствор  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  прибавляют разбавленную серную кислоту (1:2) до полного осаждения  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ . Осадок промывают небольшим количеством воды и сушат.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б  
РЕАКТОР КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ

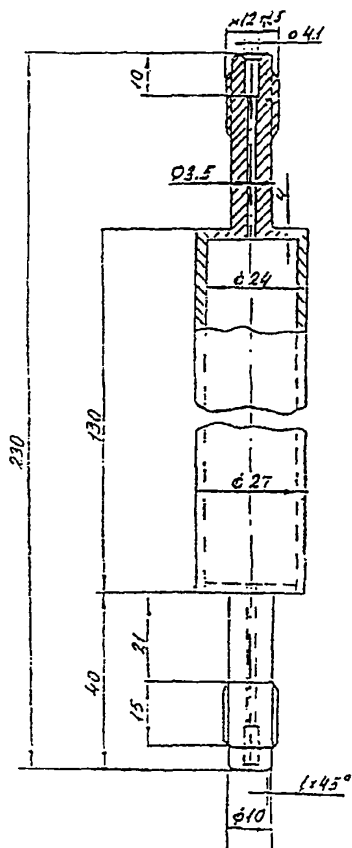


Рис. 1

ПРИЛОЖЕНИЕ В  
ФИЛЬТРУЮЩИЙ ПАТРОН ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬ-  
НЫХ И АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

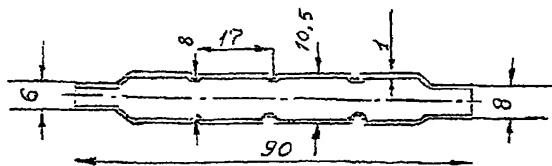
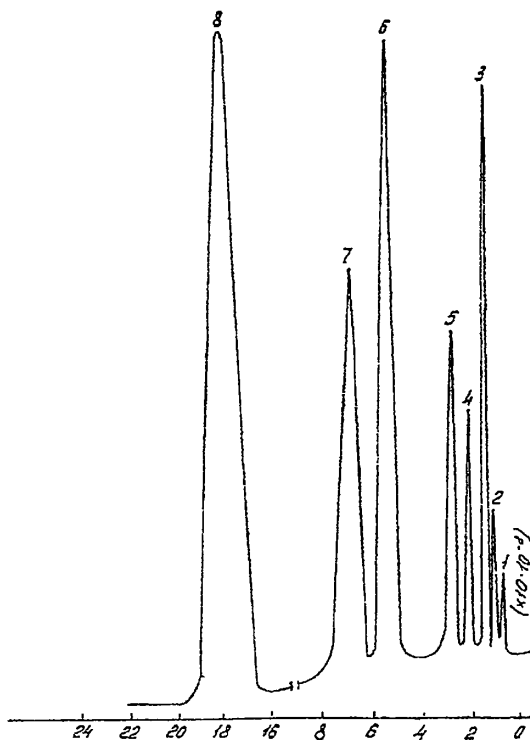


Рис. 2



## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

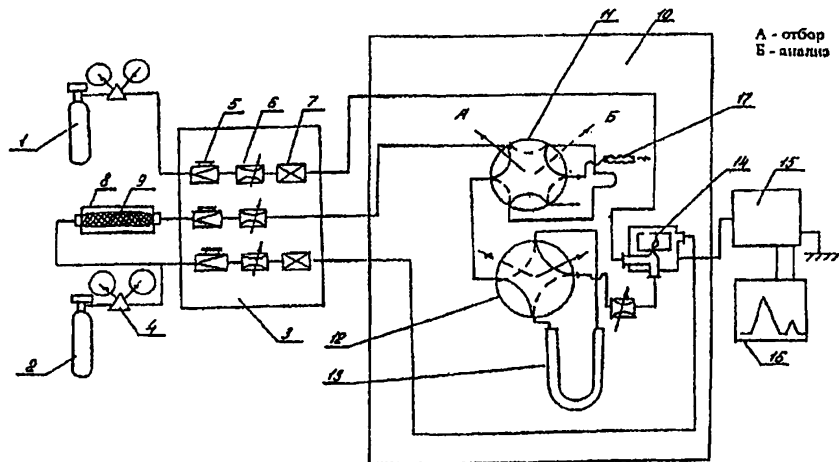
### ТИПОВАЯ ХРОМАТОГРАММА РАЗДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ТОПЛИВНОГО ГАЗА НА КОЛОНКЕ С ДИБУТИЛФТАЛАТОМ



1 – метан; 2 – этан; 3 – пропан; 4 – i-бутан; 5 – n-бутан;  
6 – 2-метилбутан; 7 – n-пентан; 8 – гексан и выше.

Рис. 3

**ПРИЛОЖЕНИЕ Д**  
**ПРИНЦИПАЛЬНАЯ СХЕМА ГАЗОВОЙ ОБВЯЗКИ ХРОМАТОГРАФА**



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

**Рис. 4**