

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФБУ

**«Федеральный центр анализа и
оценки техногенного воздействия»**



В.И. Пуканов

2012 г.

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

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ
МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ (СУММАРНО)
В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ, ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ,
ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ
МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ
С ПРИМЕНЕНИЕМ КОНЦЕНТРАТОМЕРОВ СЕРИИ КН
(МР СЭП-09-11)**

ПНД Ф 13.1:2.3.74-2012

(ФР.1.31.2008.05169)

**Методика допущена для целей
государственного экологического контроля**

МОСКВА 2012 г.

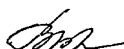
С.2 ПНД Ф 13.1:2:3.74-2012

Право тиражирования и реализации методики измерений принадлежит
ООО «Производственно-экологическое предприятие «СИБЭКОПРИБОР».

Методика рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением
«Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»
(ФБУ «ФЦАО»).

Настоящее издание методики действует до выхода нового издания.

Главный инженер ФБУ «ФЦАО», к.х.н.

 В.С. Талисманов

Разработчики:

ООО «Производственно-экологическое предприятие «СИБЭКОПРИБОР»

Адрес: 630058, г. Новосибирск, ул. Русская, д. 41

Телефон: (383) 306-58-67, 306-62-14, 306-62-31

Факс: (383) 306-58-67, 306-62-14

E-mail: sep@sibecopribor.ru

Сайт: www.sibecopribor.ru (сибэкоприбор.рф)

Директор

ООО «ПЭП «СИБЭКОПРИБОР»



Ю.Г. Василенко

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации углеводов (суммарно) в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах методом ИК-спектрофотометрии с применением концентраторов серни КН.

Диапазон измерений от 1 до 500 мг/м³.

Методика предназначена для контроля выбросов углеводов в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах.

Углеводы в воздухе находятся в виде паров и газа.

ЦДК суммы углеводов в воздухе рабочей зоны (в пересчёте на углерод) – 300 мг/м³.

Мешающее влияние веществ, присутствующих в пробе воздуха, устраняется в процессе пробоподготовки.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие документы по стандартизации:

ГОСТ 12.0.004-90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.005-88 Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.4.009-83 Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 7328-2001 Гири. Общие технические условия

ГОСТ 14919-83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 51945-2002 Аспираторы. Общие технические условия

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 20288-74 Реактивы. Углерод четырёххлористый. Технические условия

С. 4 ПНД Ф 13.1:2.3.74-2012

ГОСТ 8136-85 Реактивы. Оксид алюминия активный. Технические условия

ГОСТ 3956-76 Реактивы. Силикагель технический. Технические условия

ГОСТ 4166-76 Реактивы. Натрий серноокислый. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 6217-74 Уголь активный древесный дроблёный. Технические условия

ГОСТ 10727-91 Нити стеклянные однонаправленные. Технические условия

ГОСТ Р 12.1.019-2009 Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

РД 52-186-89 Руководство по контролю загрязнения атмосферы. Загрязнение атмосферы в городах и других населенных пунктах

ПНД Ф 12.1.1-99 Методические рекомендации по отбору проб при определении концентрации вредных веществ (газов и паров) в выбросах промышленных предприятий

ТУ 2631-027-4449317-98 Углерод четырёххлористый химически чистый для экстракции из водных сред

ТУ 6-09-3916-76 Оксид алюминия для хроматографии

ТУ 79-337-72 Печь муфельная ПМ-8

ИШВЖ.004 ТУ Концентратор КН-2. Технические условия

ТУ 4215-010-39120772-2009 Концентратор КН-2м. Технические условия

ТУ 4215-011-39120772-2009 Концентратор КН-3. Технические условия

Примечание – При использовании настоящего документа целесообразно проверить действие ссылочных стандартов на территории Российской Федерации по соответствующему указателю стандартов, составленному на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменён (изменён), то при пользовании настоящим документом следует руководствоваться заменяющим (изменённым) стандартом. Если ссылочный стандарт отменён без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

3.1 Погрешность измерений соответствует характеристикам, приведённым в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения показателя точности при вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений, мг/м ³	Показатель точности ¹⁾ (границы относительной погрешности), $\pm \delta$, %
от 1 до 5 включ.	25
св. 5 до 50 включ.	20
св. 50 до 500 включ.	14

3.2 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 измерений в лаборатории.

4 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

При выполнении измерений массовой концентрации углеводов применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

4.1 Средства измерений

Концентратомер серии КН: концентратомер КН-3 ТУ 4215-011-39120772 (№ 44670-10 по госреестру) или концентратомер КН-2м ТУ 4215-010-39120772 (№ 44669-10 по госреестру) или концентратомер КН-2 ИШВЖ.004 ТУ (№ 17664-98 по госреестру)

Весы аналитические электронные ЛВ-210-А класса точности 1 (специальный), с наибольшим пределом взвешивания 210 г по ГОСТ Р 53228

¹⁾ Соответствует расширенной относительной неопределенности с коэффициентом охвата $k=2$

С. 6 ПНД Ф 13.1:2:3.74-2012

Гиря для калибровки с номинальным значением массы 200 г Е₂ по ГОСТ 7328

Пипетки 2-2-5, 2-2-10, 2-2-25 по ГОСТ 29227

Колбы мерные 2-50-2 по ГОСТ 1770

Колбы с притёртой пробкой вместимостью 100 см³ по ГОСТ 1770

Шприц гамильтоновский жидкостной вместимостью от 50 до 500 мкл

Аспиратор для отбора проб по ГОСТ 51945

4.2 Стандартные образцы

Государственный стандартный образец состава раствора нефтепродуктов (углеводородов) в четырёххлористом углероде ГСО 7822-2000

4.3 Вспомогательные устройства

Сорбционная трубка из молибденового стекла или кварца

Силиконовая трубка длиной 3 см и диаметром 4 мм

Штатив для сорбционной трубки

Шкаф сушильный общелaborаторный, обеспечивающий поддержание температуры от 105 до 110 °С

Печь муфельная ПМ-8 по ТУ 79-337

Экстрактор лабораторный ЭЛ-1 по ИШВЖ.002 ПС

Стаканы химические вместимостью 50 см³ по ГОСТ 25336

Стаканчик для взвешивания (бюкс) высокий по ГОСТ 25336

Сито с диаметром отверстий 0,20; 0,25; 0,50 мм

Эксикатор по ГОСТ 25336

Чашка фарфоровая по ГОСТ 9147

Шпатель

4.4 Реактивы и материалы

Четырёххлористый углерод, х.ч. по ГОСТ 20288 или для экстракции из водных сред, х.ч. по ТУ 2631-027-44493179

Уголь активированный АГ-3 (БАУ) с удельной поверхностью (600 – 800) м²/г по ГОСТ 6217

Оксид алюминия с удельной поверхностью (200 – 300) м²/г для хроматографии по ТУ 6-09-3916, ч.д.а. по ГОСТ 8136

Натрий серноокислый безводный, ч. по ГОСТ 4166

Кислота серная, х.ч. по ГОСТ 4204

Кислота азотная, х.ч. по ГОСТ 4461

Стекловолокно или стекловата по ГОСТ 10727

Силикагель марки КСК по ГОСТ 3956

Примечания

1 Допускается использование ГСО состава раствора нефтепродуктов (углеводородов) в четырёххлористом углероде другого типа с аналогичными метрологическими характеристиками.

В этом случае приготовление основного раствора следует проводить в соответствии с инструкцией по применению данного ГСО, погрешность по процедуре приготовления не должна превышать 1 %.

2 Допускается использование другого оборудования, материалов и реактивов с метрологическими и техническими характеристиками, аналогичными указанным.

5 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод измерения массовой концентрации углеводородов (суммарно) в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах основан на зависимости интенсивности поглощения С-Н связей в инфракрасной области спектра от массовой концентрации углеводородов в растворе четырёххлористого углерода.

Определяемые углеводороды улавливают в сорбционной трубке, заполненной активированным углем АГ-3 (БАУ) и оксидом алюминия, десорбируют их четырёххлористым углеродом в герметичный приёмный сосуд. Отделение углеводородов от сопутствующих полярных органических соединений других классов происходит как на оксиде алюминия, так и на активированном угле АГ-3 (БАУ).

Измеряют массовую концентрацию углеводородов в элюате в инфракрасной области спектра при длине волны $(2930 \pm 70) \text{ см}^{-1}$.

6 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

6.1 При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

6.2 Электробезопасность при работе с электроустановками соблюдается по ГОСТ 12.1.019.

6.3 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ не должно превышать допустимых концентраций по ГОСТ 12.1.005.

6.4 Организация обучения работающих безопасности труда проводится по ГОСТ 12.0.004.

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалиста с квалификацией инженера-химика или техника-химика, имеющего опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод в процессе тренировки и получившего удовлетворительные результаты оперативного контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

8 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °C (20 ± 5) ;
- атмосферное давление, кПа (мм рт.ст.) $(84,0 - 106,7) (630 - 800)$;
- относительная влажность воздуха при $t = 25$ °C, %, не более 80;
- частота переменного тока, Гц (50 ± 1) ;
- напряжение питания электросети, В (220 ± 22) ;
- окружающая среда невзрывоопасная.

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Отбор проб

Отбор проб атмосферного воздуха проводят в соответствии с РД 52-186-89, ГОСТ 17.2.3.01-86; воздуха рабочей зоны – в соответствии с ГОСТ 12.1.005-76; промышленных выбросов – в соответствии с ПНДФ 12.1.1-99.

Анализируемый воздух отбирают в подготовленные по 9.2.7 сорбционные трубки. Для этого воздух с объёмным расходом $(1,0 - 1,5)$ л/мин прокачивают через сорбционную трубку. Для определения 0,5 ПДК следует отобрать 40 дм³. После окончания отбора пробы концы трубки закрывают полиэтиленовыми или стеклянными заглушками и отправляют в лабораторию для анализа. Пробы анализируют в день отбора.

9.2 Подготовка посуды, реактивов и материалов

9.2.1 Подготовка посуды и измерительной кюветы

При выполнении измерений массовой концентрации углеводов необходимо тщательно соблюдать чистоту химической посуды.

Для мытья химической посуды разрешается использовать концентрированные серную и азотную кислоты.

Запрещается использовать для мытья все виды синтетических моющих средств.

Кювету промыть не менее трёх раз четырёххлористым углеродом, подготовленным по 9.2.3.

Посуду, предназначенную для приготовления растворов, сбора экстракта и элюата, тщательно вымыть, ополоснуть не менее двух раз дистиллированной водой, высушить и затем ополоснуть четырёххлористым углеродом, подготовленным по 9.2.3, объёмом, достаточным для заполнения измерительной кюветы. Для контроля чистоты указанной посуды четырёххлористый углерод, собранный после ополаскивания, заливают в кювету и измеряют массовую концентрацию нефтепродуктов (углеводородов) в соответствии с 10.2. Если измеренное значение массовой концентрации нефтепродуктов (углеводородов) не превышает $0,6 \text{ мг/дм}^3$, то посуда и кювета пригодны для работы. При превышении указанного значения подготовку посуды и кюветы необходимо повторить.

Рекомендуется иметь отдельный набор посуды, который используется только для определения углеводородов.

Категорически запрещается смазывать шлифы и краны делительных воронок всеми видами смазок!

9.2.2 Подготовка безводного сульфата натрия

Перед употреблением безводный сульфат натрия высушивают при температуре $105 - 110^\circ\text{C}$ в течение 8 часов в сушильном шкафу, охлаждают и хранят в эксикаторе. Срок хранения составляет 1 месяц.

9.2.3 Подготовка четырёххлористого углерода

Проверяют чистоту каждой партии четырёххлористого углерода в соответствии с руководством по эксплуатации используемого концентратора.

Если показание не превышает $20,0 \text{ мг/дм}^3$, то четырёххлористый углерод пригоден для работы. В противном случае выполняют очистку четырёххлористого углерода следующим образом.

В делительную воронку экстрактора ЭЛ-1 вместимостью 1 дм^3 помещают $0,4 \text{ дм}^3$ четырёххлористого углерода, добавляют $0,5 \text{ дм}^3$ дистиллированной воды и перемешивают в течение 1 минуты. Слой четырёххлористого углерода сливают в колбу. Процедуру повторяют с новой порцией дистиллированной воды.

К промытому четырёххлористому углероду добавляют около 10 г безводного сульфата натрия, подготовленного по 9.2.2, и периодически перемешивая, выдерживают (10 – 15) минут. Обезвоженный четырёххлористый углерод декантируют в перегонную колбу и перегоняют при температурном интервале от 76 до 78°C , собирая отдельно первые $(50 - 60) \text{ см}^3$ (затем отбрасывают), основную фракцию (собственно

С. 10 ПНД Ф 13.1:2:3.74-2012

очищенный четырёххлористый углерод) и оставляя в перегонной колбе около 50 см³ четырёххлористого углерода.

При проведении очистки четырёххлористого углерода в экстракторе ЭЛ-1 руководствуются паспортом на ЭЛ-1. В случае отсутствия экстрактора ЭЛ-1 допускается проводить очистку в делительной воронке путём встряхивания.

9.2.4 Подготовка активированного угля марки АГ-3 (БАУ)

Активированный уголь АГ-3 (БАУ) просеивают через сито и используют фракцию (0,20 – 0,25) мм, промывают четырёххлористым углеродом, подготовленным по 9.2.3, так, чтобы четырёххлористый углерод закрывал слой активированного угля, далее его высушивают на воздухе в вытяжном шкафу, прокаливают в фарфоровой чашке в муфельной печи при температуре (250 – 300) °С в течение (4 – 6) часов, охлаждают до температуры 150 °С. Затем сорбент переносят в эксикатор и охлаждают до температуры окружающего воздуха.

Срок хранения активированного угля в плотно закрытой таре составляет 1 месяц.

9.2.5 Подготовка оксида алюминия

Оксид алюминия просеивают через сито и используют фракцию (0,20 – 0,25) мм. Затем оксид алюминия промывают четырёххлористым углеродом, подготовленным по 9.2.3, так, чтобы четырёххлористый углерод закрывал слой оксида алюминия, далее его высушивают на воздухе в вытяжном шкафу, прокаливают в фарфоровой чашке в муфельной печи при температуре (550 – 600) °С в течение 4 часов, охлаждают до (100 – 200) °С в печи, после чего помещают в эксикатор и охлаждают до температуры окружающего воздуха.

Если при прокаливании оксид алюминия приобретает жёлтую окраску, то его бракуют. Срок хранения подготовленного таким образом оксида алюминия в плотно закрытой таре составляет 1 месяц.

9.2.6 Подготовка стекловолокна или стекловаты

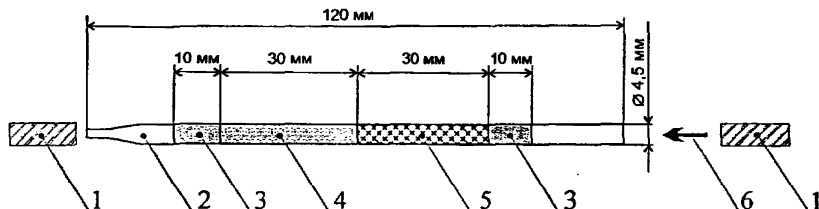
Стекловолокно или стекловату выдерживают в разбавленной (1:1) серной или азотной кислоте в течение 12 часов, промывают водопроводной, затем дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу.

Примечание – Допускается использование ваты медицинской по ГОСТ 5556 (хлопковой, не синтетической!). Перед использованием вату тщательно промывают четырёххлористым углеродом и высушивают при комнатной температуре.

9.2.7 Подготовка сорбционной трубки

Сорбционная трубка, изготовленная из молибденового стекла или кварца, имеет длину 120 мм и внутренний диаметр 4,5 мм.

В нижнюю часть вымытой и просушенной трубки, в соответствии с рисунком 1, помещают слой стекловолна или стекловаты, подготовленных по 9.2.6, и уплотняют на глубину 10 мм. Затем в трубку последовательно засыпают 300 мг прокалённого активированного угля АГ-3 (БАУ), подготовленного по 9.2.4, и 300 мг прокалённого оксида алюминия, подготовленного по 9.2.5. Далее вновь помещают слой стекловолна или стекловаты и уплотняют на глубину 10 мм.



- 1 – заглушка полиэтиленовая или стеклянная;
- 2 – трубка стеклянная со специально оттянутым концом;
- 3 – слой стеклоткани или стекловолна;
- 4 – слой активированного угля;
- 5 – слой оксида алюминия;
- 6 – направление прокачки воздуха и подачи растворителя.

Рисунок 1 – Сорбционная трубка

Для обеспечения равномерной плотности набивки сорбенты засыпают непрерывным потоком и уплотняют при легком постукивании по трубке деревянной палочкой до прекращения движения слоя сорбента.

Через подготовленную сорбционную трубку пропускают (20 – 25) см³ четырёххлористого углерода. Объёмный расход подачи четырёххлористого углерода составляет (3 – 4) см³/мин. После прохождения через сорбционную трубку раствор собирают в колбу с притёртой пробкой, затем его заливают в кювету и измеряют массовую концентрацию углеводородов в соответствии с 10.2.

Сорбционную трубку признают пригодной для выполнения измерений, если измеренное значение массовой концентрации углеводородов в растворе не превышает 0,6 мг/дм³.

При превышении указанного значения сорбционную трубку промывают новыми порциями четырёххлористого углерода.

Активированный уголь и оксид алюминия используют однократно.

По окончании подготовки сорбционную трубку с заглушенными концами помещают для хранения в промытый и тщательно просушенный

эксикатор, на дно которого насыпают слой сухого силикагеля марки КСК, а по бокам располагают марлевые мешочки с активированным углем. Срок хранения сорбционных трубок 1 неделя.

9.3 Приготовление растворов

9.3.1 Приготовление основного раствора нефтепродуктов (углеводородов) массовой концентрации 1000 мг/дм³

Основной раствор готовят из ГСО 7822-2000 (НП-Сиб) состава раствора нефтепродуктов (углеводородов) в четырёххлористом углероде следующим образом. Ампулу вскрывают, раствор из ампулы аккуратно, без потерь переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ через воронку. Затем ампулу тщательно промывают 5 раз четырёххлористым углеродом порциями по 3 см³, сливая в мерную колбу, тщательно обмывая поверхность воронки, и после доводят объём раствора до метки четырёххлористым углеродом. Раствор перемешивают и хранят в холодильнике при температуре (0 – 5) °С не более 6 месяцев. Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 30 минут. Массовая концентрация полученного раствора 1000 мг/дм³.

Основной раствор готовят заново в случае смены партии четырёххлористого углерода.

9.3.2 Приготовление рабочего раствора нефтепродуктов (углеводородов) массовой концентрации 100 мг/дм³

Рабочий раствор готовят разбавлением основного раствора. Для этого в мерную колбу с притёртой пробкой вместимостью 50 см³ вносят пипеткой 5,0 см³ основного раствора и доводят объём раствора в колбе до метки четырёххлористым углеродом. Раствор перемешивают и хранят в холодильнике при температуре (0 – 5) °С не более 3-х месяцев. Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 30 минут. Массовая концентрация полученного раствора 100 мг/дм³.

Рабочий раствор используют для установки исходных значений (калибровки) в соответствии с 9.4.

9.3.3 Приготовление градуировочных растворов нефтепродуктов (углеводородов)

Градуировочные растворы готовят непосредственно перед использованием путём разбавления рабочего раствора. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 см³ вносят пипеткой последовательно 25,0; 10,0; 5,0; 2,5 см³ рабочего раствора и доводят объёмы растворов в колбах до

метки четырёххлористым углеродом. Растворы тщательно перемешивают. Массовая концентрация нефтепродуктов (углеводородов) в полученных растворах составляет 50, 20, 10, 5 мг/дм³ соответственно. Относительная погрешность приготовления не превышает 1,5 %.

Градуировочные растворы используют для контроля работоспособности концентратомера в области измеряемых значений массовых концентраций углеводородов.

9.3.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику признают стабильной при выполнении следующего условия:

$$|X_i - C| \leq K_{ГР}, \quad (1)$$

где $K_{ГР}$ – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики. $K_{ГР} = 0,10 \cdot C$, мг/дм³;

C – установленное по процедуре приготовления значение массовой концентрации нефтепродуктов (углеводородов) в образце для градуировки, мг/дм³;

X_i – измеренное на приборе значение массовой концентрации нефтепродуктов (углеводородов) в образце для градуировки, мг/дм³.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал. При проведении контроля стабильности градуировочной характеристики выбирают образцы для градуировки с массовой концентрацией вблизи верхней и нижней границ, а также середины диапазона измерений прибора.

При невыполнении условия (1) процедуру контроля стабильности повторяют. При повторном невыполнении условия (1) выясняют и устраняют причины, приводящие к нарушению стабильности градуировочной характеристики.

9.4 Подготовка и использование концентратомера

Подготовку к работе, установку исходных значений и контроль работоспособности концентратомера серии КН осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации.

Для установки исходных значений (калибровки) используют чистый четырёххлористый углерод и рабочий раствор нефтепродуктов (углеводородов) массовой концентрации 100 мг/дм³, приготовленный из четырёххлористого углерода, применяемого при проведении анализа.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Десорбция углеводородов

Сорбционную трубку с отобранной пробой закрепляют вертикально в штативе либо в другом приспособлении. На верхний конец сорбционной трубки надевают силиконовую трубку (длина 3 см, внутренний диаметр 4 мм). Затем шприцем отбирают объём четырёххлористого углерода, в соответствии с таблицей 2, и пропускают его через сорбенты с объёмным расходом (3 – 4) см³/мин. Дают раствору протечь через колонку. Раствор собирают в колбу с притёртой пробкой.

Таблица 2 – Объём четырёххлористого углерода для пропускания через сорбционную трубку в зависимости от диапазона измерений

Диапазон измерений, мг/м ³	Объём четырёххлористого углерода, см ³
от 1 до 50 включ.	10
св. 50 до 500 включ.	20

10.2 Проведение измерений

Проведение измерений осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации концентратора. Измерительную кювету, подготовленную по 9.2.1, предварительно ополаскивают небольшим количеством раствора, полученным по 10.1, а затем заполняют им кювету. Устанавливают кювету в прибор и измеряют массовую концентрацию углеводородов в растворе, считывая показания прибора.

В случае если массовая концентрация углеводородов превышает верхнюю границу диапазона измерений прибора, то разбавляют раствор четырёххлористым углеродом, подготовленным по 9.2.3. Затем раствор заливают в кювету, которую предварительно ополаскивают этим раствором, устанавливают в прибор и производят измерение.

Примечание – Раствор разбавляют не более чем в 20 раз. Разбавление раствора проводят четырёххлористым углеродом, который использовался при анализе.

10.3 Определение углеводородов в холостой пробе

10.3.1 Измерение массовой концентрации углеводородов в холостой пробе выполняют одновременно с анализом серии проб. Для этого через подготовленную по 9.2.7 сорбционную трубку пропускают 10 см³ четырёххлористого углерода. Дают раствору протечь через колонку. Раствор собирают в колбу с притёртой пробкой, затем его заливают в кювету и измеряют массовую концентрацию углеводородов в соответствии с 10.2.

10.3.2 Если измеренное значение массовой концентрации углеводородов в холостой пробе превышает $0,6 \text{ мг/дм}^3$, то выполняют определение повторно и, в случае необходимости, выявляют и устраняют причину загрязнения холостой пробы.

Анализ холостой пробы проводят также при использовании новой партии реактивов.

Результаты анализа холостой пробы учитывают при расчёте массовой концентрации углеводородов в пробе.

11 ВЫЧИСЛЕНИЕ (ОБРАБОТКА) РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Массовую концентрацию углеводородов X_i , мг/м^3 , в пробе воздуха рассчитывают по формуле

$$X_i = \frac{X_{\text{изм}} \cdot V \cdot K - X_{\text{хол}} \cdot V_{\text{хол}}}{V_0}, \quad (2)$$

где $X_{\text{изм}}$ – результат измерения массовой концентрации углеводородов в растворе на концентратомере, мг/дм^3 ;

V – объём четырёххлористого углерода, пропущенного через сорбционную трубку для рабочей пробы, см^3 ;

K – коэффициент разбавления, т.е. соотношение объёмов мерной колбы и аликвоты элюата (учитывается при разбавлении по 10.2);

$X_{\text{хол}}$ – результат измерения массовой концентрации углеводородов в растворе холостой пробы, мг/дм^3 ;

$V_{\text{хол}}$ – объём четырёххлористого углерода, пропущенного через сорбционную трубку для холостой пробы, см^3 , ($V_{\text{хол}} = 10 \text{ см}^3$);

V_0 – объём воздуха, прокаченного через сорбционную трубку, приведённый к нормальным условиям (в соответствии с ГОСТ 12.1.016-79), по формуле (3), м^3 .

Примечание – Коэффициент K рассчитывают и учитывают в случае, если проводят разбавление раствора согласно 10.2.

При сорбционном способе отбора проб V_0 вычисляют по формуле

$$V_0 = \frac{V_t \cdot 293 \cdot P}{(273 + t) \cdot 101,3}, \quad (3)$$

где V_t – объём воздуха при температуре t в месте отбора проб, дм^3 ;

P – атмосферное давление, кПа ;

t – температура воздуха в месте отбора пробы, $^{\circ}\text{C}$.

11.2 За окончательный результат анализа принимают результат единичного измерения массовой концентрации углеводородов в рабочей пробе.

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

12.1 Результат измерения X_i , мг/м³, в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде

$$X_i \pm \Delta, \quad P = 0,95, \quad (4)$$

где $\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X_i$, мг/м³, (X_i – массовая концентрация углеводородов в пробе, мг/м³), значения δ приведены в таблице 1.

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

Результаты измерений оформляют записью в журнале.

13 ПРОЦЕДУРЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДОСТОВЕРНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

13.1 Обеспечение достоверности измерений организуют и проводят путём проведения проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости, внутрिलाбораторной прецизионности, воспроизводимости, оперативного контроля процедуры измерений и контроля стабильности результатов измерений в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6.

13.2 Проверка приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости

13.2.1 Проверку приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости, проводят по результатам измерений массовой концентрации нефтепродуктов (углеводородов) в образцах для контроля.

Образцы для контроля готовят на основе стандартных образцов состава раствора нефтепродуктов или основного раствора в зависимости от диапазона измеряемых массовых концентраций нефтепродуктов (углеводородов) в пробе.

Образец для контроля гамильтоновским шприцем вносят в сорбционную трубку, подготовленную по 9.2.7. Затем через сорбционную трубку, пропускают четырёххлористый углерод. Раствор собирают в колбу с притёртой пробкой. Объём четырёххлористого углерода в зависимости от диапазона измерений приведён в таблице 2.

13.2.2 Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия

$$\frac{|X_1 - X_2|}{(X_1 + X_2)/2} \cdot 100\% \leq r, \quad (5)$$

где X_1 и X_2 – результаты измерений массовой концентрации нефтепродуктов (углеводородов), полученные в условиях повторяемости, мг/м³;

r – предел повторяемости, %. Значения предела повторяемости приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Диапазон измерений, значения предела повторяемости при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений, мг/м ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях повторяемости), r , %
от 1 до 5 включ.	17
св. 5 до 50 включ.	11
св. 50 до 500 включ.	8

13.2.3 Если условие (5) не выполнено, эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (5) необходимо выяснить и исключить причины появления неприемлемых результатов измерений массовой концентрации нефтепродуктов (углеводородов) в условиях повторяемости.

13.3 Проверка приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях внутрилабораторной прецизионности

13.3.1 Проверку приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях внутрилабораторной прецизионности, проводят по результатам измерений массовой концентрации нефтепродуктов (углеводородов) в образцах для контроля.

Образцы для контроля готовят на основе стандартных образцов состава раствора нефтепродуктов или основного раствора в зависимости от диапазона измеряемых массовых концентраций нефтепродуктов (углеводородов) в пробе.

Образец для контроля гамильтоновским шприцем вносят в сорбционную трубку, подготовленную по 9.2.7. Затем через сорбционную трубку, пропускают четырёххлористый углерод. Раствор собирают в колбу с притёртой пробкой. Объём четырёххлористого углерода в зависимости от диапазона измерений приведён в таблице 2.

13.3.2 Расхождение между единичными результатами измерений, полученными в одной лаборатории в разных условиях, не должно превышать предела внутрилабораторной прецизионности

$$\frac{|X_1 - X_2|}{(X_1 + X_2)/2} \cdot 100\% \leq R_L, \quad (6)$$

где X_1 и X_2 – результаты измерений массовой концентрации нефтепродуктов (углеводородов), полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, мг/м³;

R_L – предел внутрилабораторной прецизионности, %. Значения предела внутрилабораторной прецизионности приведены в таблице 4.

При выполнении условия (6) приемлемы оба результата измерений.

13.3.3 При невыполнении условия (6) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (6) выясняют и устраняют причины, приводящие к невыполнению условия (6).

Таблица 4 – Диапазон измерений, значения предела внутрилабораторной прецизионности при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений, мг/м ³	Предел внутрилабораторной прецизионности (относительное значение допускаемого расхождения между двумя единичными результатами измерений, полученными в одной лаборатории), R_L , %
от 1 до 5 включ.	28
св. 5 до 50 включ.	18
св. 50 до 500 включ.	12

13.4 Проверка приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости

13.4.1 Проверку приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости, проводят по результатам измерений массовой концентрации нефтепродуктов (углеводородов) в образцах для контроля.

Образцы для контроля готовят на основе стандартных образцов состава раствора нефтепродуктов или основного раствора в зависимости от диапазона измеряемых массовых концентраций нефтепродуктов (углеводородов) в пробе.

Образец для контроля гамильтоновским шприцем вносят в сорбционную трубку, подготовленную по 9.2.7. Затем через сорбционную трубку, пропускают четырёххлористый углерод. Раствор собирают в колбу с притёртой пробкой. Объём четырёххлористого углерода в зависимости от диапазона измерений приведён в таблице 2.

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

$$\frac{|X_1 - X_2|}{(X_1 + X_2)/2} \cdot 100\% \leq R, \quad (7)$$

где X_1 и X_2 – результаты измерений массовой концентрации нефтепродуктов (углеводородов), полученные в условиях воспроизводимости, мг/м³;

R – предел воспроизводимости, %. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений, мг/м ³	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя единичными результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R , %
от 1 до 5 включ.	33
св. 5 до 50 включ.	22
св. 50 до 500 включ.	14

При выполнении условия (7) приемлемы оба результата измерений.

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

13.5 Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с использованием образцов для контроля

Оперативный контроль процедуры измерений осуществляется с использованием ГСО 7822-2000 (НП-Сиб) состава нефтепродуктов (углеводородов).

Образцы для контроля готовят на основе стандартных образцов состава раствора нефтепродуктов или основного раствора в зависимости от диапазона измеряемых массовых концентраций нефтепродуктов (углеводородов) в пробе.

Образец для контроля гамильтоновским шприцем вносят в сорбционную трубку, подготовленную по 9.2.7. Затем через сорбционную трубку, пропускают четырёххлористый углерод. Раствор собирают в колбу с притёртой пробкой. Объём четырёххлористого углерода в зависимости от диапазона измерений приведён в таблице 2.

Анализ образца для контроля проводят в соответствии с прописью методики измерений. Массовую концентрацию нефтепродуктов (углеводородов) в образце для контроля измеряют на концентратомере в соответствии с 10.2.

13.5.1 Оперативный контроль процедуры выполнения измерений проводят путём сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_K с нормативом контроля точности K .

13.5.2 Результат контрольной процедуры K_K рассчитывают по формуле

$$K_K = |X_i - C|, \quad (8)$$

где X_i – результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого компонента в образце для контроля, мг/м^3 ;

C – аттестованное значение образца для контроля, мг/м^3 .

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta'_L, \quad (9)$$

где Δ'_L – значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное в лаборатории при реализации методики, соответствующее аттестованному значению образца для контроля без учёта процедуры отбора пробы, мг/м^3 .

Значение характеристики погрешности рассчитывают по формуле

$$\Delta'_L = 0,01 \cdot \delta'_L \cdot C, \quad (10)$$

где δ'_L – относительное значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное в лаборатории при реализации методики, %.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия

$$K_K \leq K. \quad (11)$$

При невыполнении условия (11) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (11) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

Примечание – Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения (13), с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

$$\delta'_L = 0,84 \cdot \delta', \quad (12)$$

где δ' – характеристика погрешности без учета процедуры отбора пробы, %, определяется по формуле

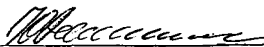
$$\delta' = \sqrt{\delta^2 - \Theta_{\text{отб}}^2}, \quad (13)$$

где $\Theta_{\text{отб}}$ – погрешность используемого средства отбора пробы. Значения δ приведены в таблице 1.

13.5.3 Периодичность оперативного контроля процедуры измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в документах лаборатории.

Ключевые слова: атмосферный воздух, воздух рабочей зоны, промышленные выбросы, нефтепродукты, углеводороды, массовая концентрация, ИК-спектрофотометрия.

Руководитель разработки: Директор ООО «ПЭП «СИБЭКОПРИБОР»
Должность наименование предприятия-разработчика

 Ю.Г. Василенко
личная подпись инициалы, фамилия

Исполнители: Главный метролог  Г.Н. Орнаткая
должность личная подпись инициалы, фамилия

Утверждена Методика измерений массовой концентрации углеводородов
наименование документа об утверждении методики измерений
(суммарно) в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны, промышленных
выбросах методом ИК-спектрофотометрии с применением
концентраторов серии КН
ПНД Ф 13.1:2:3.74-2012 (ФР.1.31.2008.05169) 7.12.2011г.
номер документа дата принятия документа

Количество листов: 21



000720

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
(Росстандарт)

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»)

Государственный научный метрологический институт

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 222.0568/01.00258/2012

Методика измерений массовой концентрации углеводородов (суммарно) в
наименование методики, включая наименование измеряемой величины, и, при необходимости,
атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны, промышленных выбросах методом
объекта измерений, дополнительных параметров и реализуемый способ измерений
ИК-спектрофотометрии с применением концентраторов серии КН.

предназначенная для измерения состава атмосферного воздуха, воздуха рабочей зоны,
область использования
промышленных выбросов.

разработанная ООО "ПЭП "СИБЭКОПРИБОР", 630058, г. Новосибирск, ул. Русская, д. 41.
наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику

и содержащаяся в методических рекомендациях МР СЭП-09-11 "Методика измерений
обозначение и наименование документа, содержащего методику, год утверждения, число страниц
массовой концентрации углеводородов (суммарно) в атмосферном воздухе, воздухе

рабочей зоны, промышленных выбросах методом ИК-спектрофотометрии с применением
концентраторов серии КН". 2012 г., на 21 листе.

Методика аттестована в соответствии с ФЗ № 102 "Об обеспечении единства измерений"
и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по
теоретических и (или) экспериментальных исследований
разработке методики измерений и экспериментальных исследований.

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений
нормативно-правовой документ в области обеспечения единства измерений (при наличии) и ГОСТ Р 8.563
соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 л.

Зам. директора по научной работе

С.В.Медведевских

Зав. лабораторией

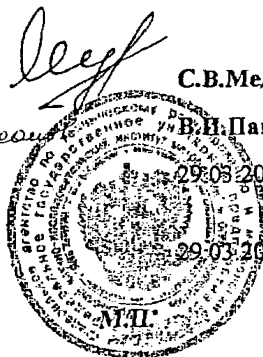
В.В.Панева

Дата выдачи

29.03.2012

Рекомендуемый срок пересмотра
методики измерений:

29.03.2017



ПРИЛОЖЕНИЕ
к свидетельству № 222.0568/01.00258/2011 об аттестации
распределительной сети

методики измерений массовой концентрации углеводородов (суммарно) в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны, промышленных выбросах методом ИК-спектрофотометрии с применением концентраторов серии КН
на 1 листе

Значения показателя точности измерений приведены в таблице 1, нормативы для процедур обеспечения достоверности измерений приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 1 - Диапазоны измерений, значения показателя точности при вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений, мг/м ³	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm \delta$. %
от 1 до 5 включ.	25
св. 5 до 50 включ.	20
св. 50 до 500 включ.	14

Т а б л и ц а 2 - Нормативы для процедур обеспечения достоверности измерений

Наименование операции	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Норматив при доверительной вероятности $P=0,95$
1 Контроль процедуры измерений	Модуль отклонения результата измерений массовой концентрации углеводородов (суммарно) в образце для контроля от заданного значения	K , мг/дм ³ п. 13.5 методики измерений
2 Проверка стабильности градуировочной характеристики	Модуль отклонения результата измерений массовой концентрации углеводородов (суммарно) в образце для градуировки от заданного значения	K_p , мг/дм ³ п. 9.5 методики измерений
3 Проверка приемлемости результатов измерений массовой концентрации углеводородов (суммарно) в образце для контроля, полученных в условиях повторяемости	Модуль разности двух результатов измерений, отнесенный к среднему арифметическому	r , % табл.3 п. 13.2 методики измерений
4 Проверка приемлемости результатов измерений массовой концентрации углеводородов (суммарно) в образце для контроля, полученных в разных лабораториях	Модуль разности двух результатов измерений, отнесенный к среднему арифметическому	R , % табл.5 п. 13.4 методики измерений

С.н.с. ФГУП «УНИИМ», эксперт метролог



О.Б. Пономарева

Дата выдачи: 29.03.2012г.

*Результаты измерений, полученные двумя лабораториями для используемого образца для контроля будут различаться с превышением предела воспроизводимости (R) в среднем не чаще одного раза на 20 случаев при нормальном и правильном использовании методики измерений. Это проверено по экспериментальным данным, полученным в пяти лабораториях, при разработке данной методики.