

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОКСИДА УГЛЕРОДА И МЕТАНА В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ, ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ МЕТОДОМ РЕАКЦИОННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Председателя Государственного комитета РФ по охране окружающей среды
А.А.Соловьянов 27 марта 1999 г.

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

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

Протокол N 2 заседания НТС ФГУ "ФЦАО" от 4 мая 2005 г.

Директор Г.М.Цветков

ФГУ "ФЦАО"

Адрес: 125080; г.Москва, п/о N 80, а/я 86

Телефон/факс: (495) 229-50-38; телефон: (495) 158-72-24

E-mail: metod-pnd@fcao.ru

Разработчики:

Казанское ПНУ "Оргнефтехимзаводы"

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

Телефон: (8432) 42-10-60

Факс: (8432) 42-10-80

В соответствии с требованиями [ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002](#)÷ [ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002](#) и на основании свидетельства о метрологической аттестации N 224.02.11.045/2005 в МВИ внесены изменения (Протокол N 2 заседания НТС ФГУ "ФЦАО" от 04.05.2005).

Настоящая методика предназначена для измерений массовой концентрации оксида углерода и метана в атмосферном воздухе, в воздухе рабочей зоны и в источниках промышленных выбросов.

Диапазон измеряемых концентраций от 2,0 до 600 мг/м³.

Определению не мешают другие соединения, присутствующие в пробе.

1 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

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

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности $P = 0,95$), $\pm \delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$), $\pm \delta$, %
от 2 до 600 вкл.	4	10,5	9	23

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

2 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

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

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

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

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

Таблица 2

N смеси п/п	Номер по реестру ГСО	Номинальное значение и допускаемые отклонения объемной доли масс.концентрации,		Пределы допускаемой абсолютной погрешности, $\pm \Delta$
		метана, млн ⁻¹ (%)	метана, мг/м ³	
1	3896-87	5,0 $\pm$ 1,0 млн ⁻¹	3,3 $\pm$ 0,7	0,5 0,3
2	3901-87	36,0 $\pm$ 4,0 млн ⁻¹	24,0 $\pm$ 3,0	1,5 1,0
3	4445-88	0,08 $\pm$ 0,01%	530 $\pm$ 70	0,002 13
		оксида углерода, млн ⁻¹	оксида углерода, мг/м ³	

1	3841-87	$10,0 \pm 2,0 \text{ млн}^{-1}$	$11,7 \pm 2,2$	$1,0$ $1,1$
2	3846-87	$50 \pm 5,0 \text{ млн}^{-1}$	$58 \pm 6,0$	$3,0$ $3,5$
3	3851-87	$430 \pm 35 \text{ млн}^{-1}$	500 ± 40	17 20

Примечания:

1. Допускается применение поверочных газовых смесей с другими значениями объемной доли (массовой концентрации) метана и оксида углерода, установленными с относительной погрешностью не более $\pm 10\%$.

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

3. Значения объемной доли оксида углерода, выраженные в млн^{-1} , пересчитываются в значения массовой концентрации оксида углерода в мг/м^3 (при 20°C и $101,3 \text{ кПа}$) путем умножения на $1,165$.

Секундомер, кл-3, цена деления $0,2 \text{ сек}$.

Печь муфельная, обеспечивающая нагрев до 1000°C .

Весы лабораторные типа ВЛР-200, [ГОСТ 24104-2001](#)*.

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

Шприцы цельностеклянные, вместимостью $50-100 \text{ см}^3$, ТУ 64-1-1279-75.

Пипетки газовые, вместимостью $250-500 \text{ см}^3$.

Кожух испарителя (Приложение А, рис.1).

Реактор (Приложение А, рис.1).

Набор сит "Физприбор" или сита аналогичного типа.

Стекловолокно, ГОСТ 10727-74*.

Вата гигроскопическая, [ГОСТ 5556-81](#).

Эксикатор, [ГОСТ 25336-82](#).

Посуда лабораторная фарфоровая, [ГОСТ 9147-80](#).

Стеклянный фильтрующий патрон размером $0,2 \text{ м} \times 4 \text{ мм}$.

Цеолиты типа СаА.

Нихромовая проволока марки Х20Н80, сечением $0,15-0,25 \text{ мм}$, ГОСТ 12766-67*.

Аскарит, ТУ 6-09-3880-79.

Вода дистиллированная, [ГОСТ 6709-72](#).

Натрий хлористый, [ГОСТ 4233-77](#).

Этанол, для хроматографии, ТУ 6-09-1710-77.

Водород технический, [ГОСТ 3022-80](#), сортность Б.

Воздух, ГОСТ 11882-73*.

Примечание. Допускается использование иных средств измерений, вспомогательного оборудования и реактивов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже, чем у приведенных выше.

3 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Определение содержания оксида углерода и метана в газовой пробе основано на использовании метода реакционной газовой хроматографии, который включает отделение метана и оксида углерода от воздуха в колонке с цеолитами, конверсию оксида углерода до метана на никромовом катализаторе и детектирование 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 высшее или среднее специальное образование или 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 проведении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха 20 ± 5 °С;

атмосферное давление 84,0-106,7 кПа (630-800 мм рт.ст.);

влажность воздуха не более 80% при температуре 25 °С;

напряжение в сети 220 ± 22 В;

частота переменного тока 50 ± 1 Гц.

При выполнении измерений должны соблюдаться следующие условия хроматографического анализа:

Длина колонки, м	3
Диаметр колонки, мм	3
Сорбент	цеолиты CaA, фр.0,25-0,50 мм
Реактор	
длина, м	0,3
диаметр, мм	3
Катализатор для конверсии оксида углерода	нихромовая проволока марки Х20Н80
Наполнитель фильтрующего патрона	аскарит
Температура детектора, °C	100
Температура реактора, °C	325
Температура термостата, °C	90
Газ-носитель	водород
Расход газа-носителя, см ³ /мин	40
Расход воздуха, см ³ /мин	300
Вместимость крана-дозатора, см ³	2
Скорость движения ленты потенциометра, мм/ч	240
Отношение выходного сигнала хроматографа к шуму	Не менее 10:1 (При отсутствии системы обработки данных минимальная высота пика - 10% от шкалы показывающего прибора)
Время хроматографического анализа, мин	7

Типовая хроматограмма разделения метана и оксида углерода приведена на рис.2 (Приложение Б).

Эффективность разделительной колонки признаётся удовлетворительной, если степень разрешения (R_s) для метана и оксида углерода 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 оксида углерода, с;

μ_1 и μ_2 - ширина пиков метана и оксида углерода на половине их высоты, с.

При наличии системы обработки данных μ_1 и μ_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 оксида углерода.

При нарушении указанного условия необходимо провести регенерацию хроматографической колонки согласно п.7.3.

7 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1 Приготовление катализатора для конверсии оксида углерода

Нихромовую проволоку диаметром 0,15-0,25 мм нарезают длиной 1-3 мм, прокаливают в муфельной печи при температуре 1000 °С в течение 2-х часов, после чего засыпают в реактор из нержавеющей стали, концы которого закрывают пробками из стекловолна.

Реактор устанавливают в испаритель (Приложение А, рис.1), собирают газовую схему (Приложение В, рис.3), выставляют параметры согласно условиям анализа и проводят процесс восстановления катализатора в течение 5-6 часов в токе газа-носителя - водорода. Срок службы катализатора не менее 1000 часов.

7.2 Приготовление сорбента

Цеолиты измельчают в фарфоровой чашке, отсеивают фракцию 0,25-0,50 мм, прокаливают в муфельной печи при 350 °С в течение 3-4 часов и охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры.

7.3 Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую колонку промывают последовательно водой, этанолом, гексаном, высушивают в токе воздуха и заполняют сорбентом. Подготовленную колонку подсоединяют к испарителю хроматографа и продувают газом-носителем с расходом $10 \text{ см}^3/\text{мин}$ при температуре 80 °С в течение 6 часов. После этого колонку подсоединяют к детектору и кондиционируют её до стабилизации нулевой линии при температуре 90 °С и максимальной чувствительности прибора.

7.4 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 В, рис.3):

- установку реактора для конверсии оксида углерода;
- применение водорода в качестве газа-носителя;
- введение перед краном-дозатором фильтрующего патрона с аскаритом для улавливания кислых газов.

7.5 Градуировка хроматографа

Градуировку хроматографа проводят методом абсолютной калибровки, используя серию градуировочных смесей с различной концентрацией метана и оксида углерода (п.2, табл.2).

Для нахождения градуировочного коэффициента необходимо хроматографировать 3 градуировочных смеси с различной концентрацией метана и оксида углерода.

Градуировочную смесь не менее 5 раз подают в хроматографическую колонку и на полученных хроматограммах определяют значения высот пиков в мм (или ед.сч.).

Данная операция повторяется для всех взятых смесей.

Полученные градуировочные данные заносят в таблицу, аналогичную приведенной ниже.

Таблица 3

N п/п	Массовая концентрация метана и оксида углерода (при 20 °С и 101,3 кПа), мг/м ³	Измеренное значение высоты пика, мм	Среднее значение высоты пика, мм	Приведенное значение высоты пика, мм
1	C ₁	h ₁₁ , h ₁₂ , h ₁₃ , h ₁₄ , h ₁₅	$\overline{h_1}$	h _{1пр}
2	C ₂	h ₂₁ , h ₂₂ , h ₂₃ , h ₂₄ , h ₂₅	$\overline{h_2}$	h _{2пр}
3	C ₃	h ₃₁ , h ₃₂ , h ₃₃ , h ₃₄ , h ₃₅	$\overline{h_3}$	h _{3пр}

При анализе каждой градуировочной смеси проверяют выполнение следующего условия:

$$\frac{h_{i\max} - h_{i\min}}{\overline{h_i}} 100\% \leq 10\% \quad (4)$$

где $h_{i\max}$ - максимальная высота хроматографического пика, мм или ед.сч;
 $h_{i\min}$ - минимальная высота хроматографического пика, мм или ед.сч;

$\overline{h_i}$ - среднее арифметическое высот 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 высоты ($h_{\text{пр}}$) рассчитывают по формуле:

$$h_{\text{пр}} = \overline{h_i} \cdot M_i \quad (5)$$

где M_i - масштаб ослабления выходного сигнала для i -ой смеси.

По полученным данным определяют градуировочные коэффициенты (K) для каждого компонента по формуле:

$$K = \frac{\sum_{i=1}^m C_i \cdot \varpi_i \cdot h_{\text{пр}}}{\sum_{i=1}^m h_{\text{пр}}^2 \cdot \varpi_i} \quad (6)$$

где ϖ_i - коэффициент, учитывающий неравноточность измерений и применяемых для градуировки смесей; ϖ_i принимают равным $(1/\Delta C_i)^2$, где ΔC_i - предел допускаемой абсолютной погрешности установления значения массовой концентрации компонента в i -ой газовой смеси, мг/м³ (принимается согласно паспорту на смесь).

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 ($P_{гр}$, кПа) и температуру пробы ($t_{гр}$, °C).

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

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении следующего условия:

$$\frac{\left| (h_{пр})_z - (h_{пр})_{гр} \right|}{(h_{пр})_{гр}} 100\% \leq 12\% \quad (9)$$

где $(h_{пр})_z$ - значение приведенной высоты пика, рассчитанное при контроле стабильности градуировочной характеристики, мм или ед.сч.;

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

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

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

8 ОТБОР ПРОБ

Отбор проб следует проводить в соответствии с РД-52-186-89 для атмосферного воздуха, [ПНД Ф 12.1.1-99](#) "Методические рекомендации по отбору проб при определении концентрации вредных веществ (газов и паров) в выбросах промышленных предприятий". Для проб воздуха рабочей зоны - [ГОСТ 12.1.005-88](#) "ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны" при установившемся технологическом режиме работы обследуемого источника выделения загрязняющих веществ в атмосферу.

Анализируемый газ отбирают в стеклянные газовые пипетки на 250-500 см³ с зажимами на концах или в цельностеклянные шприцы на 50-100 см³ с зажимом. Анализируемым газом промывают пипетку со скоростью 0,5-2 дм³/мин в объеме, равном 7-10-кратному объему газовой пипетки, перекрывают оба зажима одновременно, выключают аспиратор и отсоединяют пипетку от системы. При отборе проб промвыбросов, находящихся под разрежением, необходимо следить за тем, чтобы в отобранную пробу не попал воздух. В процессе отбора измеряется температура и давление (разрежение) газовой пробы у пипетки или шприца.

Срок хранения проб не более 5 ч.

Допускается отбор проб в резиновые камеры.

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 см³) в дозу. Объем вводимой в хроматограф пробы - 2 см³. Вытеснение проб из пипеток осуществляют насыщенным раствором хлористого натрия. Затем отсоединяют шприц или газовую пипетку от крана-дозатора для выравнивания в нём давления и через 1-2 сек переводят кран-дозатор в положение "анализ". Подсоединение и отсоединение шприца (пипетки) необходимо осуществлять таким образом, чтобы в пробу не попал воздух. Для этого в шприце (пипетке) с помощью поршня (раствора хлористого натрия) следует поддерживать избыточное давление пробы.

В процессе анализа измеряют атмосферное давление (P_a , кПа) и температуру дозы (t_a , °C).

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Для каждой пробы вычисляют среднее значение площади пика для каждого компонента ($\bar{h}_B$) по формуле:

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

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

Для каждой пробы вычисляют значение приведенной высоты пика $h_{Bпр}$ (мм или ед.сч.) по формуле (5) раздела 7.5.

Массовую концентрацию метана или оксида углерода вычисляют по формуле:

$$\bar{X} = h_{пр} K z f, \quad (11)$$

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

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

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 4.

Таблица 4 - Значение предела воспроизводимости при вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений, мг/м ³	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в разных лабораториях), R , %
От 2,0 до 600 вкл.	29

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

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

где Δ - показатель точности методики.

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

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

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

$\pm \Delta_{\text{п}}$ - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

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

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с применением образцов для контроля

Образцами для контроля являются поверочные газовые смеси.

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

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = |X_k - j\Phi_k|, \quad (13)$$

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

Φ_k - объемная или молярная доля в образце для контроля, млн^{-1} ;

j - коэффициент пересчета значений объемной (молярной) доли (млн^{-1}) в значения массовой концентрации (мг/м^3) при 20°C и $101,3 \text{ кПа}$. Для метана $j = 0,667$; для оксида углерода $j = 1,165$.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_{\text{п}},$$

где $\pm \Delta_{\text{п}}$ - характеристика погрешности результатов измерений, соответствующая аттестованному значению образца для контроля. $\Delta_{\text{п}} = 0,01\delta_{\text{п}}j\Phi_k$, $\delta_{\text{п}}$ - относительное значение характеристики погрешности результатов измерений.

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

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

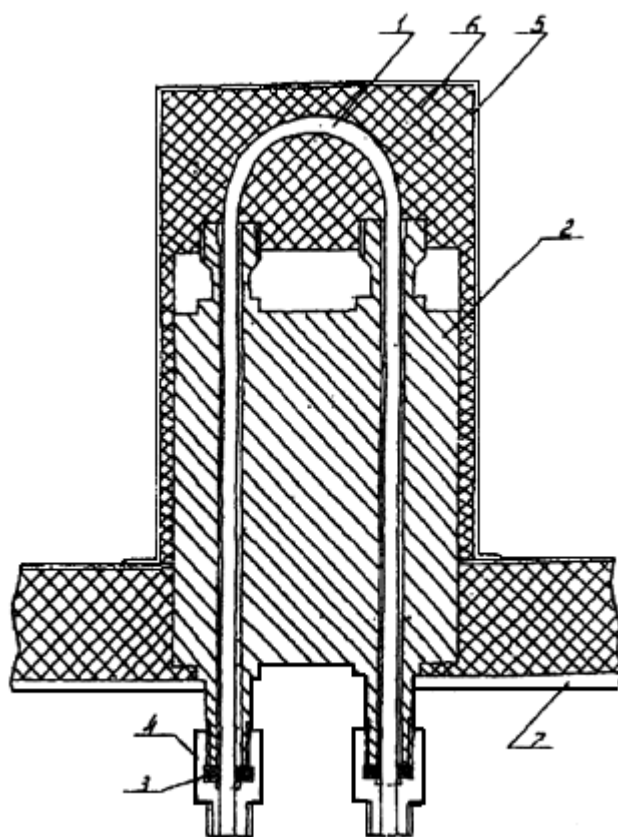
$$K_k \leq K. \quad (14)$$

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

УСТАНОВКА РЕАКТОРА В ИСПАРИТЕЛЕ ХРОМАТОГРАФА



1 - реактор; 2 - испаритель; 3 - бусса; 4 - штуцер; 5 - кожух испарителя; 6 - шлаковата; 7 - крышка блока-анализатора.

Рис.1

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

ТИПОВАЯ ХРОМАТОГРАММА РАЗДЕЛЕНИЯ МЕТАНА И ОКСИДА УГЛЕРОДА В ВОЗДУХЕ

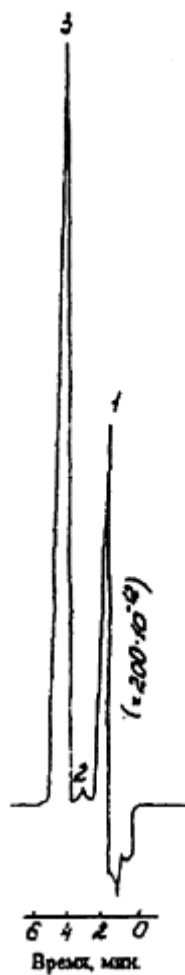
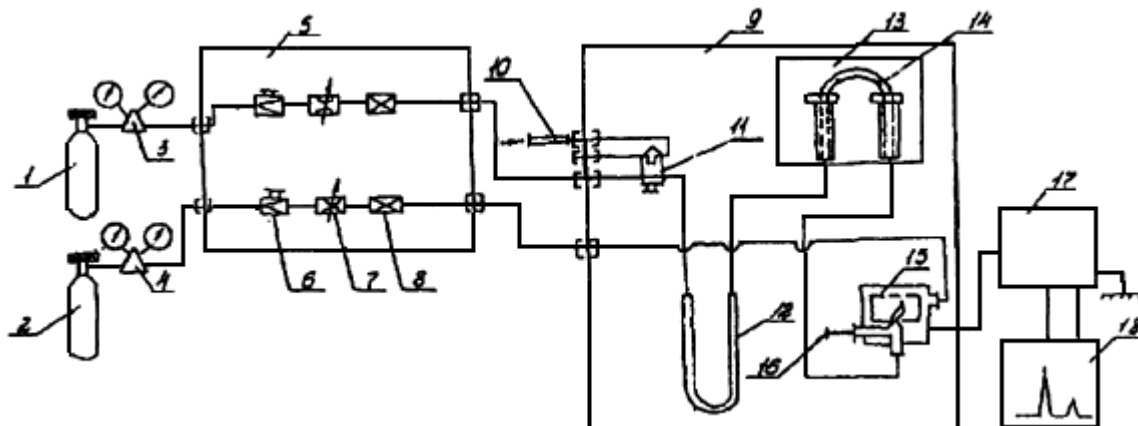


Рис.2

ПРИЛОЖЕНИЕ В

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА ГАЗОВОЙ ОБВЯЗКИ ХРОМАТОГРАФА



1, 2 - баллоны с водородом и сжатым воздухом соответственно; 3, 4 - редукторы; 5 - блок подготовки газов; 6 - регулятор давления; 7 - дроссель; 8 - фильтр; 9 - блок анализатора; 10 - патрон с аскаритом;

11 - кран-дозатор; 12 - хроматографическая колонка; 13 - испаритель; 14 - реактор; 15 - детектор; 16 - заглушка; 17 - усилитель; 18 - регистратор.

Рис.3

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

ФГУП "УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ".	"THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY".
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР	STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE
620219, Екатеринбург, Факс: (343) 3502-117	Dept.244, 4, Fax: (343) 3502-117
ГСП-824, Телефон: (343) 3502-295	Krasnoarmeyская Sir., Phone: (343) 3502-295
ул.Красноармейская, 4, E-mail: metod224@uniim.ru	620219, GSP-824, E-mail: metod224@uniim.ru
каб.224	Ekaterinburg, Russia

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 224.02.11.045/2005

CERTIFICATE

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений массовых концентраций оксида углерода и метана в атмосферном

воздухе, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах методом реакционной газовой

хроматографии,

разработанная Казанским ПНУ "Оргнефтехимзаводы" (г.Казань),

аттестована в соответствии с [ГОСТ Р 8.563-96](#).

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по

разработке методики выполнения измерений.

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

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

Диапазон измерений, мг/м ³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадра- тическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроиз- водимости (относительное среднеквадра- тическое отклонение воспроиз- водимости), σ_R , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности $P = 0,95$), $\pm \delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$), $\pm \delta$, %
от 2 до 600 вкл.	4	10,5	9	23

2. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

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

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

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

3. Дата выдачи свидетельства 12.04.2005 г.
Зам.директора по научной работе

С.В.Медведевских