Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Вятский государственный университет»

З. Л. Баскин

НЕПРЕРЫВНЫЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Киров
2017

УДК 543.544
ББК 24.471
Б273

Печатается по рекомендации Научного совета
Вятского государственного университета

Рецензенты:
В. А. Крылов, профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой аналитической химии химического факультета ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского»;
Я. И. Яшин, профессор, доктор химических наук, лауреат государственных премий СССР и Российской Федерации

Баскин, З. Л.
Б273 Непрерывные хроматографические методы анализа: монография / З. Л. Баскин. – Киров : Научное изд-во ВятГУ, 2017. – 230 с.

ISBN 978-5-98228-124-1

В монографии представлена новая концепция промышленного контроля загрязнения воздуха, основанная на непрерывном сорбционном пробоотборе анализируемых примесей, периодическом хроматографическом анализе их и динамических методах метрологического обеспечения измерений в условиях, соответствующих рабочим.

УДК 543.544
ББК 24.471

ISBN 978-5-98228-124-1

© Вятский государственный университет (ВятГУ), 2017

ПРЕДИСЛОВИЕ

Монография посвящена концепции непрерывного хроматографического контроля примесей загрязняющих веществ (ЗВ) в динамических объектах воздушной среды. Эта концепция основана на применении непрерывных хроматографических методов анализа (НХМА) и специализированных промышленных хроматографов, названных нами «искусственный нос» (электронный нос, по современной терминологии).

Действующие в Российской Федерации нормативные документы регламентируют периодический отбор и анализ непредставительных разовых проб, не связанных с особенностями функционирования контролируемых объектов. При этом остается неизвестным их загрязнение в периоды между отборами проб. Выполняемые анализы недостоверны. Но по полученным данным рассчитываются среднесуточные, среднемесячные и среднегодовые значения загрязнения воздуха и принимаются неверные технические и управленческие решения. Такой контроль недопустим.

Показано, что аналитический контроль динамических объектов должен производиться динамическими методами. Он должен начинаться с изучения объектов контроля и выявления источников и причин появления в них ЗВ. Отбираемые пробы должны быть представительными и должны характеризовать загрязнение объектов за циклы контроля – периоды между отборами двух последовательных проб. Если загрязнение воздуха носит случайный характер, пробоотбор должен быть непрерывным.

На примере непрерывного определения примесей HF в воздухе рабочих зон и выбросных технологических газах показаны достоинства НХМА при анализе примесей агрессивных сред.

НХМА – наилучшая доступная технология (НДТ) промышленного газоаналитического контроля ЗВ в динамических техногенных и природных объектах воздушной среды.

ВВЕДЕНИЕ

Обеспечение безопасности динамических объектов окружающей природной и техногенной среды начинается с измерения степени их загрязнения. От периодического анализа не представительных разовых проб необходимо переходить к непрерывному контролю процессов загрязнения воздушной среды.

Концепция непрерывного промышленного эколого-аналитического контроля загрязнения воздуха и выбросов на основе НХМА, разработанная и внедренная в производство на Кирово-Чепецком химическом комбинате в связи с острой необходимостью обеспечения надежной производственной и экологической безопасности основных технологических процессов, позволила решить поставленную задачу и дала большой технический, экономический и социальный эффекты.

В монографии рассмотрены техногенные и природные объекты технолого-аналитического, эколого-аналитического и токсиколого-аналитического контроля (ТеАК, ЭАК и ТоАК) воздушной среды как сложные открытые динамические системы, которые характеризуются случайными изменениями параметров и режимов функционирования.

Контроль ЗВ в этих системах следует начинать с изучения объектов контроля и выявления источников и причин их загрязнения. Это позволяет выбирать параметры наиболее представительного непрерывного сорбционного пробоотбора (НСП), автоматического или автоматизированного хроматографического измерения концентрации анализируемых ЗВ и динамические методы метрологического обеспечения измерений.

Классифицированы и охарактеризованы способы отбора проб и пробоотборные устройства. Введены понятия *представительность, факторы и критерии пробоотбора*. Их необходимо учитывать при разработке приборов и методик выполнения измерений.

Разработанные системы непрерывного промышленного ЭАК, ТоАК и ТеАК обеспечивали достоверный статистический учет и оперативный контроль ЗВ. В них впервые были применены непрерывные хроматографические методы анализа (НХМА) и специализированные промышленные хроматографы «ПАФОС», «МИКРОФТОР» и «ТОКСИГАЗ» разных моделей. Выполнявшиеся измерения были корректны. Их метрологическое обеспечение выполнялось с помощью впервые разработанных фторопластовых стабильных источников микропотоков газов, паров и аэрозолей СИМГПА «Микрогаз» и динамических установок «МИКРОГАЗ».

Большое внимание в монографии уделено исследованию основных операций НХМА: непрерывному сорбционному пробоотбору, хроматографическому анализу отбираемых проб и метрологическому обеспечению измерений динамическими методами в условиях, соответствующих рабочим. Впервые хроматогафическим методом была изучена динамическая сорбционная емкость большого числа твердых селективных сорбентов и выбраны

сорбенты, наиболее пригодные для короткоцикловой многократной сорбции, импульсной термической десорбции сконцентрированных примесей анализируемых веществ и регенерации сорбентов.

Проведенные исследования позволили правильно выбирать параметры пробоотборных сорбционных трубок, режимы сорбции, десорбции и регенерации сорбентов при НСП в диапазоне микроконцентраций ЗВ.

НХМА – это пример наилучшей доступной технологии (НДТ) в эколого-аналитическом контроле воздушной среды.

Монография предназначена для студентов и преподавателей университетов, а также для инженеров и ученых экоаналитических производственных и исследовательских лабораторий промышленных предприятий, организаций и конструкторских бюро аналитических приборов Минпромторга, Минздрава, Минприроды РФ и других министерств и ведомств России и зарубежных стран [1–7].

ГЛАВА 1
КОНЦЕПЦИИ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ДИНАМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

1.1. Статические и динамические объекты контроля

Все объекты аналитического контроля (АК) делятся на статические и динамические. Статические объекты стабильны во времени, характеризующем цикл их анализа, работы или службы. Это вещества, материалы, изделия, технологическое оборудование, здания, сооружения. Главное в аналитическом контроле статических объектов – определение состава отобранной пробы, введенной в аналитический прибор.

Динамические – изменяют свои параметры в течение цикла анализа, работы или службы. Часто эти изменения носят случайный характер. Главное в АК динамических объектов – получение достоверной оперативной и статистической информации о появлении и изменении концентрации анализируемых веществ в контролируемом объекте. Такая информация необходима для принятия правильных научных, технических и управленческих решений. Во всех случаях АК совершенно необходим отбор представительных проб и метрологическое обеспечение измерений в рабочих условиях [3].

Техногенные и природные объекты техноаналитического, экоаналитического и токсианалитического контроля – это сложные открытые динамические системы. Многие из них характеризуются случайными изменениями параметров и режимов функционирования. Охрана этих систем от загрязняющих веществ (ЗВ) должна начинаться с изучения объектов контроля, выявления причин их загрязнения и контроля его появления и изменения.

ТеАК, ЭАК и ТоАК динамических объектов должен быть потоковым, промышленным: автоматическим или автоматизированным. Периодический лабораторный контроль допустим, но с частотой, не менее чем вдвое превышающей ожидаемую частоту изменения контролируемых параметров (постоянную времени объектов контроля). Современный технический уровень аналитического приборостроения и системное мышление позволяют устанавливать истинные причины проблем загрязнения воздушной среды и находить пути их решения.

1.2. Системный подход к ТеАК, ЭАК и ТоАК

Система – это безразмерная совокупность элементов, в которой целостные свойства определяются взаимодействием и взаимосвязью между ее элементами. Многие природные и техногенные объекты – это открытые динамические системы, в которых между элементами и окружающей средой происходит перенос вещества, энергии и информации. Техногенные и ан-

тропогенные системы могут быть изолированными (никакой обмен невозможен), замкнутыми (невозможен обмен, например, веществом) и открытыми (происходит перенос вещества, энергии и информации). Все природные системы устойчивые. Многие технические, экономические и социальные системы неустойчивые. Деградация природных и антропогенных систем ускоряется, несмотря на растущие усилия по ее предотвращению. Она порождается самой структурой систем. Чтобы устранять эту деградацию, необходимо изменять их структуру и способы управления системами [7–9].

Воздух рабочих, селитебных и природных зон, выбросные технологические газы, поверхностные, сточные и подземные воды, почвы, твердые бытовые и промышленные отходы – это динамические системы, загрязнение которых носит случайный характер. Такими системами нельзя управлять периодически статическими методами с не гибкой стратегией [3].

Человек создал и постоянно совершенствует теорию управления техническими, экономическими и социальными системами. Она основана на системном анализе объекта управления и синтезе алгоритма автоматического или автоматизированного управления объектом, обеспечивающего оптимизацию и наибольшую эффективность функционирования системы. Методы системного анализа обязательно следует использовать для решения проблем ЭАК, ТоАК и ТеАК [3, 7]. Тот факт, что эти исследования ещё очень мало повлияли на оздоровление среды обитания человека, является в большой мере результатом несовершенства используемых моделей и методологии контроля.

Многочисленные ошибки в хозяйственной деятельности поставили человечество на грань глобального экологического кризиса. Системный подход к ЭАК, ТоАК и ТеАК динамических объектов предусматривает:

– изучение технических характеристик и особенностей функционирования контролируемых объектов;

– применение специализированных промышленных автоматических и автоматизированных методов и средств аналитического контроля, в соответствии с техническими требованиями к контролируемым объектам;

– использование при решении различных аналитических задач общего алгоритма;

– организацию разработки, производства и применения специализированных аналитических приборов и систем и динамических методов и средств метрологического обеспечения измерений в рабочих условиях [3, 6].

1.3. Значение и функции контроля

Контроль – слово французское. Означает проверку исполнения принятых решений, а также наблюдение за объектом. В современном техническом английском языке слово *контроль* означает и управление, и измерение.

В русской технической литературе термин *контроль* употребляется как в значении управления объектами, так и в значении измерения их параметров, состава и свойств.

В ТеАК, ЭАК и ТоАК также можно выделить две основные функции. Первая – проверка исполнения законов, норм, правил, режимов работы контролируемого объекта. Это управленческий контроль (УК). Вторая – измерение параметров, состава и свойств контролируемого объекта. Это аналитический контроль (АК).

УК осуществляют надзорные органы государственной власти: специальные службы министерств природных ресурсов и экологии, здравоохранения, промышленности и торговли и ряда других ведомств. АК – специализированные аналитические лаборатории и службы этих министерств и ведомств, а также промышленных предприятий и общественных организаций. УК регламентирует основные операции менеджмента – науки управления любыми техногенными объектами: формирование целей, планирование, организацию, руководство работой, контроль выполнения принятых решений на всех этапах работы, отчет о ее выполнении.

АК, применяемый при решении технологических, экологических и токсикологиеских задач, должен основываться на объективных достоверных (правильных) результатах измерений на объектах ТеАК, ЭАК и ТоАК.

1.4. Основные задачи ТеАК, ЭАК и ТоАК

АК динамических объектов должен обеспечивать:

– измерение экологически значимых параметров технологических процессов, прежде всего контроль организованных выбросов и сбросов. Такой контроль позволяет прогнозиовать нарушения процессов, несчастные случаи, аварии и катастрофы;

– измерение количества неорганизованных выбросов и сбросов: утечек из технологиеского оборудования, газовыделений из химических веществ, материалов и изделий. Такой контроль необходим, чтобы оперативно устранять аварийные ситуации;

– измерение концентрации загрязняющих веществ в рабочих, селитебных и природых зонах и индивидуальный химический дозиметрический контроль. Такой контроль должен обеспечивать экологическую безопасность каждого работника на производстве и в быту;

– токсикологический контроль химических веществ, материалов и изделий производственного и бытового назначения, обеспечивающий их безопасность [3].

Одной из важных задач ТеАК, ЭАК и ТоАК является мониторинг – слежение за параметрами, составом и свойствами контролируемого объекта в течение длительного времени, превышающего цикл его работы.

1.5. Алгоритм разработки систем ТеАК, ЭАК и ТоАК

При разработке систем ТеАК, ЭАК и ТоАК необходимо последовательно:

– изучить технические характеристики и особенности функционирования объектов контроля;

– определить методы, способы, устройства и методики измерений на каждом объекте и выбирать их в соответствии с требованиями к объекту;

– выбрать представительные способы и устройства пробоотбора, характеризующие каждый контролируемый объект за цикл анализа;

– обеспечить достоверный анализ отобираемых проб;

– произвести обработку результатов анализов и получить информацию для принятия правильных научных, технических и управленческих решений;

– осуществить метрологическое обеспечение измерительных комплексов динамическими методами в условиях, соответствующих рабочим.

Методики ТеАК, ЭАК и ТоАК обязательно должны включать в себя описания всех операций представительного пробоотбора, анализа отобранных проб, обработки полученных результатов и метрологического обеспечения измерений.

Общий алгоритм ТеАК, ЭАК и ТоАК: пробоотбор, анализ отобранных проб, обработка результатов анализов, метрологическое обеспечение измерений.

1.6. Действующие концепции ЭАК

Современные концепции ЭАК должны характеризоваться системным подходом к применяемым в них методам и средствам контроля. Действующие в РФ системы государственных стандартов «Охрана природы. Атмосфера» и «Безопасность труда», а также стандарты ИСО и АСТМ по контролю качества воздуха, Руководство по контролю загрязнения атмосферы и Методики выполнения измерений регламентируют периодический отбор и анализ непредставительных разовых проб, не связанных с особенностями функционирования контролируемых объектов [3, 10]. При этом остается неизвестным загрязнение объекта в периоды между отбором проб. Но по полученным данным рассчитываются среднесуточные, среднемесячные и среднегодовые значения загрязнения воздуха, и принимаются неверные технические и управленческие решения. Средства периодического ЭАК, применяемые на динамических объектах, не могут обеспечить получение достоверной информации из-за непредставительности отбираемых на анализ часто так называемых «максимальных», а по существу случайных разовых проб. Если в моменты появления загрязняющих веществ (ЗВ) в воздухе, воде или почве, также носящие случайный характер, пробы не отбираются, то пробоотбор в другое время будет непредставительным. И никакими самыми совершенны-

ми аналитическими приборами и способами обработки данных не удастся определить действительное содержание ЗВ в контролируемой зоне за это время. Поэтому неправомерно по результатам таких периодических анализов рассчитывать среднесуточные и среднемесячные концентрации ЗВ, интерполировать и экстраполировать полученные данные, использовать их для прогноза экологических нарушений.

Динамические объекты, которые характеризуются случайным изменением параметров и режимов функционирования, должны контролироваться непрерывно.

Рассмотрим действующие концепции ЭАК, ТеАК и ТоАК.

1.6.1. Концепция ЭАК Госкомгидромета и Минздрава РФ

Действующая в РФ концепция ЭАК, разработанная Государственным комитетом по гидрометеорологии и Министерством здравоохранения РФ, регламентирует организацию и проведение наблюдений за загрязнением атмосферы в городах, регионах всей территории РФ, методики химического анализа загрязняющих веществ в атмосферном воздухе, методы сбора, обработки и статистического анализа результатов наблюдений.

В основу этой концепции положены принципы построения сети метеорологического контроля, стационарные, маршрутные и передвижные подфакельные посты наблюдений, периодический отбор разовых проб, их лабораторный анализ. Таким способом уже более 50 лет получают информацию о содержании ЗВ и динамике экологической обстановки на контролируемых объектах по всей территории страны. Но эта информация часто оказывается недостоверной. Нормативными документами [16–18] в этой концепции регламентируется отбор непредставительных разовых проб по графикам, не связанным с характером технологических процессов, особенностями работы оборудования и транспорта на предприятиях и в жилых зонах. Не учитываются токсикологические свойства анализируемых веществ, особенно токсичных веществ кумулятивного действия, кратность воздухообмена в контролируемых зонах и другие значимые факторы, учет которых только декларируется.

Контроль ЗВ в атмосферном воздухе осуществляют лаборатории Госкомгидромета. Лаборатории службы санитарно-эпидемиологического надзора Минздрава РФ анализируют атмосферный воздух, воздух рабочих и жилых помещений. Контроль выбросных газов производят лаборатории Министерства природных ресурсов РФ. Анализ воздуха рабочих и производственных зон и контроль выбросных газов на промплощадках выполняют лаборатории промышленных предприятий. Многие из этих лабораторий оснащены устаревшими метрологически не обеспеченными средствами пробоотбора, аналитическими приборами и методиками анализа. Многие токсичные вещества в этих условиях не определяются. Методы анализа и аппаратура разрабатываются и выпускаются многочисленными не связанными друг с другом предприятиями, фирмами, у которых нет единой методологической базы. Ведомственная разобщенность разработчиков, производителей и потребите-

лей методов и средств ЭАК мешает обеспечению единства и правильности измерений. Эта концепция ЭАК устарела, не удовлетворяет требованиям экологической безопасности и нуждается в коренном усовершенствовании.

1.6.2. Концепция ЭАК НПО «Химавтоматика», МГУ, ГЕОХИ РАН, ИХФ РАН и Минприроды РФ

Концепция универсальной системы химического анализа, соответствующая мировому уровню, была разработана в НПО «Химавтоматика», ГЕОХИ РАН, МГУ, ИХФ РАН и специиальной аналитической инспекции Минприроды РФ в начале 90-х годов XX века [3]. Она получила название многоцелевой автоматизированной системы молекулярного анализа (МАСМА) и заключалась в оснащении промышленных объектов, городов, регионов компьютеризированными многоцелевыми эколого-аналитическими комплексами. В них использовались высокочувствительные и избирательные методы анализа, унифицированые стандартизированные устройства пробоотбора, универсальные хроматографические и спектрометрические анализаторы и системы экспрессного контроля на основе химических сенсоров. Комплексы были оснащены средствами метрологического обеспечения измерений, базами данных для идентификации анализируемых веществ, вычислительными комплексами для обработки, хранения и передачи полученной информации. Эта концепция, почти не затрагивая существующей организации ЭАК, коренным образом изменяла его технику и технологию. Все ЗВ в ней были разделены на три группы.

К первой группе были отнесены оксиды углерода, азота, серы, аммиак, неорганические хлориды и фториды, низкомолекулярные углеводороды, их галогенпроизводные и серопроизводные, а также металлы, используемые в гальванических процессах. Вещества этой группы наиболее широко распространены. Многие из них относятся к общепромышленным ЗВ 3-го и 4-го классов опасности. Анализ этих веществ не представляет затруднений, и для них достаточно легко достигаются требуемые пределы обнаружения: $10^3 – 10^{-1}$ мг/м^3 – в воздухе; $10^1 – 10^{-3}$ мг/л – в воде.

Ко второй группе были отнесены органические и неорганические ЗВ, относящиеся к первому и второму классам опасности, а также тяжелые металлы, цианиды, арсины, фосфины, силаны и их производные. Это группа специфических ЗВ. Диапазоны измерения их концентраций в воздухе $10^{1-}10^{-4}$ мг/м^3; в воде $10^{-3} – 10^{-7}$ мг/л. Важной аналитической характеристикой этой группы ЗВ являются требования высокой избирательности и низких пределов обнаружения анализируемых компонентов в сложных многокомпонентных смесях.

К третьей группе ЗВ отнесены немногочисленные супертоксиканты: фосфорорганические соединения, диоксины, 3, 4-бензпирен, нитрозамины и др. К этой группе следует отнести и неизвестные еще супертоксиканты, образующиеся, например, в результате, химических взаимодействий технических отходов с компонентами окружающей среды. Требуемые пределы

обнаружения веществ этой группы: $10^{-5} – 10^{-8}$ мг/м$^{3-}$ – в воздухе и $10^{-7} – 10^{-10}$ мг/л – в воде.

Рассматриваемая концепция была рассчитана на определение многих токсичных веществ. Но эта концепция требует таких капитальных и эксплуатационных затрат, которые делают её практически неосуществимой в настоящее время в системе Госкомгидромета. Образцы МАСМА внедрены на отдельных крупных промышленных предприятиях и в некоторых промышленных городах.

1.6.3. Концепция ЭАК РОСАТОМА РФ

Лучшей среди известных концепций по организации ЭАК следует признать концепцию экологической безопасности, разработанную РОСАТОМОМ РФ [3]. Она включает в себя локальные, территориальные и региональные системы радиационного контроля вокруг АЭС, в Москве, в Северо-Западном и других регионах страны. Они объединены в Единую государственную автоматизированную систему контроля радиационной обстановки. Объектами радиационного и химического мониторинга стали:

– потенциальные источники радиоактивного загрязнения (в первую очередь, радиационно-опасные и радиационно-чувствительные предприятия);

– объекты среды обитания человека в природных и в селитебных зонах (промышленная и сельскохозяйственная продукция, пища, вода, воздух);

– сам человек (контроль внешнего облучения и поступления в организм радиоактивных веществ, интегральная оценка качества среды обитания по радиационному фактору).

Подсистемы производственного (объектового) экомониторинга, функционирующие на всех радиационно опасных и радиационно чувствительных объектах, предусматривают:

– входной контроль сырья и материалов и выходной контроль готовой продукции,

– контроль безопасности технологических процессов и оборудования;

– радиационный контроль безопасности людей в рабочих, производственных, санитарно-защитных и жилых зонах.

Комплексы технических средств систем экомониторинга, созданные в НИЦ «СНИИП» РОСАТОМА РФ, включают в себя:

– системы автоматического и автоматизированного управления экологически значимыми параметрами технологических процессов;

– автоматизированные системы непрерывного территориального радиационного контроля;

– автоматизированные системы непрерывного контроля радиоактивности воды на станциях питьевого водоснабжения, в поверхностных и подземных водах;

– системы контроля радиационного и химического загрязнения воздуха рабочих и жилых зон;

– стационарные посты контроля несанкционированных радиоактивных веществ;

– широкий ассортимент дозиметрических, радиометрических и спектрометрических приборов для промышленного и лабораторного, инспекционного и индивидуального контроля производственных и жилых помещений, объектов окружающей среды, продуктов питания;

– передвижные лаборатории комплексного радиационного и химического контроля;

– передвижные информационные пункты контроля радиационной обстановки;

– бытовые индивидуальные радиационные дозиметры.

Системы ЭАК РОСАТОМА РФ обеспечивают непрерывный контроль ЗВ на контролируемых объектах. Их достоинство – представительный пробоотбор и достоверный анализ отобранных проб. В РОСАТОМЕ РФ создана подотрасль приборостроения. Эколого-аналитическое приборостроение со своей научной, производственной и нормативной базой – одно из основных ее направлений. ЭАК в РОСАТОМЕ регламентируется отраслевым стандартом «Нормы радиационной безопасности» НРБ-87 и НРБ-96 [21, 22], которые способствуют обеспечению единства и правильности измерений.

1.6.4. Концепция непрерывного промышленного ЭАК, ТеАК и ТоАК

Опыт организации надежного радиационного и химического контроля безопасности на промышленных предприятиях РОСАТОМА РФ и в прилегающих к ним санитарно-защитных и жилых зонах наряду с полезным опытом предприятий химической промышленности был использован на КЧХК при разработке концепции непрерывного ЭАК ЗВ в воздухе. Она не является альтернативой действующим, а дополняет и развивает их [3].

Обеспечение безопасности химических производств и людей, работающих на них и живущих в промышленных зонах, должно начинаться с диагностики нарушения режимов экологически значимых технологических процессов и измерения степени загрязнения воздуха, воды, почвы. Если загрязнение почвы и воды, носящее часто локальный характер, еще допустимо определять периодически и исключать использование этих объектов без очистки, то загрязнение воздуха необходимо анализировать непрерывно, так как оно не знает границ, носит случайный или стихийный характер. Поэтому практически трудно исключить воздействие загрязненного воздуха на человека, но необходимо предупреждать и уменьшать его.

АК воздуха рабочих и жилых зон и выбросных технологических газов – наиболее сложное направление ЭАК, ТеАК и ТоАК. Необходим мониторинг – слежение за изменением концентрации и количества ЗВ на этих объектах. Он должен проводиться с учетом воздействия на них физических природных и техногенных параметров: температуры, давления, влажности, электромагнитных полей, ультрафиолетового и инфракрасного излучения солнца.

Известными инструментальными методами ЭАК в настоящее время определяют менее 10% ЗВ в воздухе. Поэтому все более широкое примене-

ние в мониторинге воздушной среды получают биологические методы и средства исследования: биоиндикаторы и биоанализаторы. Биомониторинг необходимо начинать с изучения их технических и метрологических характеристик в условиях, соответствующих рабочим [3, 7, 8].

1.6.5. Особенности концепции непрерывного контроля процессов ТеАК, ЭАК и ТоАК на динамических объектах

Предложенная концепция заключается в непрерывном статистическом учете концентраций или количества ЗВ в контролируемых зонах, оперативной индикации недопустимого повышения содержания приоритетных ЗВ или их суммы в них и динамических методах метрологического обеспечения измерений. Эта концепция основана на использовании современных достижений аналитической техники. Статистический учет осуществляется путем непрерывного сорбционного пробоотбора (НСП) ЗВ на твердых селективных сорбентах, периодической замены через заданное время (смену, сутки), отработанных пробоотборных сорбционных трубок (ПСТ) и аэрозольных фильтров (АФ) новыми. Определение сконцентрированных примесей производится хроматографическими, спектрометрическими, гравиметрическими и другими инструментальными методами или путем автоматического газохроматографического анализа концентрируемых ЗВ с использованием ПСТ в режиме короткоцикловой сорбции, десорбции и регенерации.

Оперативная индикация концентраций приоритетных ЗВ или суммарного их содержания в контролируемых зонах производится с помощью химических сенсоров.

Метрологическое обеспечение измерений основано на непрерывных динамических методах приготовления поверочных газовых смесей: смешивании газовых потоков, диффузионном и экспоненциально-сорбционном способах дозирования микропотоков анализируемых веществ при калибровке аналитических приборов в комплекте со средствами пробоотбора в условиях, соответствующих рабочим.

НСП необходим прежде всего для получения представительной пробы, отражающей действительное содержание анализируемых ЗВ в контролируемой зоне за цикл контроля, а не только для того, чтобы накопить достаточное для анализа количество ЗВ, поскольку результаты самого чувствительного и избирательного анализа окажутся недостоверными, если не представительна отобранная проба.

В новой концепции были решены три основные задачи ЭАК:

– контроль экологически значимых параметров технологических процессов в действующих производствах, прежде всего контроль концентрации и количества ЗВ в организованных выбросах;

– контроль неорганизованных выбросов: утечек ЗВ из технологического оборудования, газовыделений из химических веществ, материалов и изделий,

– непрерывный контроль концентраций ЗВ в воздухе рабочих и жилых зон.

Разработанная концепция позволяет осуществить индивидуальный химический дозиметрический контроль. Она обеспечила возможность решения конкретных задач ЭАК в опасных химических производствах неорганических и органических фторидов и хлоридов. В ней использованы надежные метрологически обеспеченные методы и средства контроля. Объективные данные о загрязнении жилых и рабочих зон, получаемые путем непрерывного контроля содержания ЗВ в них, позволяют правильно оценивать влияние загрязнения воздуха на здоровье людей и природу, своевременно и эффективно проводить профилактические мероприятия. Оперативная информация о недопустимом загрязнении контролируемых зон позволяет достоверно определять суть, масштабы и причины нарушений и аварийных ситуаций, с меньшими затратами предотвращать и устранять их. Эта концепция предусматривает единую организацию контроля от источников загрязнения до жилых и природоохранных зон. Она позволяет существенно улучшить действующую схему организации ЭАК.

В системе непрерывного промышленного ЭАК на КЧХК были применены следующие технические решения:

– автоматизированные пробоотборники воздуха АПВ и автоматизированные пробоотборные устройства АПУ для непрерывного отбора среднесменных и среднесуточных проб аэрозолей на аэрозольных фильтрах (АФ), неорганических и органических соединений фтора и хлора на пробоотборных сорбционных трубах (ПСТ) в рабочих и жилых зонах;

– специализированные лабораторные газовые и ионные хроматографы с многоканальными десорберами для дозирования в хроматографические колонки сконцентрированных на ПСТ примесей ЗВ, спектрометрические и гравиметрические анализаторы для анализа веществ, сорбированных на АФ;

– специализированные промышленные одноканальные и многоканальные газовые и ионные хроматографы с НСП для обеспечения непрерывного контроля воздуха рабочих зон и выбросных газов;

– химические сенсоры и системы контроля на их основе для оперативной индикации и сигнализации превышения концентраций приоритетных ЗВ или их суммарного содержания в контролируемых зонах;

– активные и пассивные дозиметры химических веществ, необходимые для индивидуального химического дозиметрического контроля;

– непрерывные диффузионные и экспоненциально-сорбционные способы приготовления поверочных газовых смесей (ПГС) на динамических установках «МИКРОГАЗ»;

– аппаратура для динамического приготовления ПГС с использованием фторопластовых стабильных источников микропотоков газов, паров и аэрозолей (СИМГПА) «Микрогаз»;

– автоматизированная обработка результатов измерений с использованием как универсальной вычислительной техники при ручном вводе данных, так и специализированных компьютерных систем обработки данных.

На КЧХК с использованием указанных методов и средств был обеспечен непрерывный промышленный контроль токсичных фторхлорсодержа-

щих веществ в воздухе рабочих зон, градуировка (калибровка), периодическая поверка и повседневная проверка работы приборов в комплекте с устройствами пробоотбора и пробоподготовки в условиях, соответствующих рабочим, исследовались сорбенты для НСП и проверялась работоспособность ПСТ.

Концепция аналитического контроля (АК) каждого контролируемого объекта должна рассматриваться во взаимосвязи с другими окружающими его объектами и характеризоваться системным подходом к применяемым методам и средствам АК.

Заключение

1. В АК динамических объектов необходимо переходить от периодического отбора и анализа разовых проб к непрерывному контролю процессов появления и изменения концентрации определяемых веществ с использованием новых непрерывных способов и средств пробоотбора, анализа отбираемых проб и метрологического обеспечения измерений.

2. В разработке новой концепции непрерывного промышленного ЭАК, ТоАК и ТеАК применен системный подход. Он предусматривает непрерывный статистический учет ЗВ в воздухе контролируемых зон, оперативную индикацию недопустимого повышения содержания приоритетных ЗВ или их суммы и динамические методы метрологического обеспечения средств измерений в условиях, соответствующих рабочим.

3. Для оперативной индикации сверхнормативного повышения концентрации приоритетных загрязнителей в воздухе контролируемых зон предусмотрено использование химических сенсоров.

ГЛАВА 2
МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ПРОБООТБОРА В ПРОМЫШЛЕННОМ ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ

2.1. Роль пробоотбора в аналитическом контроле

Пробоотбор – наиболее трудоемкая и наименее точная операция аналитического контроля. Более 90% основной погрешности измерений может быть связано с пробоотбором [9]. Он определяет достоверность результатов измерения концентрации веществ в химико-технологических процессах, в воздухе, воде, почве, пищевых продуктах и товарах бытового и производственного назначения. От точности пробоотбора зависит правильность принимаемых управленческих решений, обеспечивающих эффективность технологических процессов, требуемое качество выпускаемой продукции и безопасность людей в производственных и жилых зонах. От правильности пробоотбора и пробоподготовки в значительной степени зависит эффективность контроля. Пробоотбор – одна из основных неотъемлемых операций методики выполнения измерений.

Пробоотборное устройство – техническое средство измерений, предназначенное для хранения единицы физической величины и передачи ее в измерительный преобразователь аналитического прибора. Технические характеристики пробоотборного устройства должны обеспечивать представительность пробы и заданную погрешность измерения. Для этого технические и метрологические характеристики пробоотборных устройств должны быть нормированы. Только в этом случае они могут быть техническими средствами измерения и обеспечивать их единство. В практике АК это требование часто нарушается [10].

2.2. Способы пробоотбора

Известные способы пробоотбора газовых, жидких и твердых сред по динамике отбора проб разделяют на активный сорбционный пробоотбор (АСП) и пассивный сорбционный пробоотбор (ПСП).

По времени отбора проб их классифицируют как разовый мгновенный, разовый сорбционный, непрерывный и непрерывный сорбционный пробоотбор (РМП, РСП, НП и НСП) [3].

Эта классификация применима:

– к пробоотбору технологических газовых потоков и сред;

– к воздуху рабочих, санитарно-защитных и жилых зон;

– к газовыделениям из веществ, материалов и изделий промышленного и бытового назначения;

– к хозяйственным, поверхностным и сточным водам;

– к твердым аэрозолям.

Она охватывает как статические объекты контроля, не изменяющие во времени своих характеристик, так и динамические объекты, в том числе такие, изменение параметров которых во времени носит случайный характер.

РМП – это единичный или периодический кратковременный отбор проб газа, жидкости или аэрозольных частиц. Он отличается простотой, быстротой и высокой эффективностью использования проб. Его применяют во многих экспрессных методах анализа загрязняющих веществ (ЗВ) в воздухе, воде, почве, особенно в полевых условиях.

РСП предусматривает концентрирование анализируемых ЗВ из известных количеств газовых, жидких и твердых сред. Его осуществляют с помощью аспираторов, дозаторов и различных сорбционных устройств. Расход контролируемых сред через них определяется их конструктивными особенностями и сорбционными характеристиками применяемых сорбентов. Время пробоотбора нормируется. РСП применяется в лабораторном анализе воздуха и воды, загрязненных токсичными веществами 3-го и 4-го классов опасности, в химических тест-методах анализа объектов окружающей среды, в анализе промышленных и бытовых отходов, пищевых продуктов.

НП предусматривает непрерывное течение контролируемой среды через прибор, непрерывный ее анализ и регистрацию результатов. НП необходим при определении в воздухе рабочих зон токсичных веществ 1-го и 2-го классов опасности. Он использован во многих автоматических анализаторах и сигнализаторах газов.

НСП – это процесс непрерывного предварительного концентрирования примесей определяемых веществ из контролируемого газового потока, потока жидкости или твердого сыпучего материала. Для концентрирования анализируемых примесей из газообразных и жидких сред используют твердые селективные сорбенты, а из твердых сыпучих материалов, например апатитовой и алмазной руды, – рентгенофлюоресцентные и рентгенолюминесцентные сепараторы. Отобранные пробы анализируют периодически с помощью лабораторных автоматических или автоматизированных аналитических приборов, например газовых и ионных хроматографов, рентгенофлюоресцентных анализаторов.

НСП путем адсорбции ЗВ из постоянного газового потока, проходящего через слой твердого селективного сорбента, назван активным сорбционным пробоотбором (АСП) [3, 10, 11]. Он незаменим в промышленном АК воздуха рабочих, производственных, санитарно-защитных зон, атмосферного воздуха в селитебных зонах и выбросных технологических газах.

НСП, осуществляемый за счет диффузии молекул ЗВ из контролируемой среды в слой сорбента под действием градиента его концентрации в среде и сорбенте, назван пассивным сорбционным пробоотбором (ПСП). Он широко используется для контроля статических объектов. Один из первых обзоров методов и средств пассивного сорбционного пробоотбора опублико-

ван Н. Т. Юшкетовой и В. А. Поддубным [12–14]. В нем они пишут, что методы ПСП были разработаны за рубежом в 70-х годах XX века. Это не верно. Еще в 50–60-х годах прошлого века методы и средства ПСП были исследованы и применены, например, на КЧХЗ для индивидуального радиационного дозиметрического контроля среднесменных доз гамма и бета излучения, получаемого персоналом в рабочих зонах радиохимического производства. В датчиках в качестве чувствительных элементов использовалась рентгеновская пленка, помещенная в кассеты, закреплявшиеся на спецодежде персонала. Поглощенную дозу измеряли в лаборатории спектрометрическим методом. Для определения 20-минутных и среднесменных концентраций паров ртути в воздухе рабочих зон хлорного производства в качестве сорбента в датчике использовали диоксид марганца. Частицы MnO_2 наносили тонким слоем на липкую поверхность полиэтиленовой пленки, закрепленной на металлической рамке. Ее экспонировали в воздухе контролируемой рабочей зоны. Отработанные пленки анализировались в лаборатории по методике Полежаева. ПСП был использован также при пробоотборе среднесменных проб примесей HF в воздухе рабочих зон и в водных растворах производства фтористого водорода. В качестве сорбентов были применены волокнистые ионообменные нетканые материалы ВИОН, разработанные в ВНИИВ НПО «Химволокно» под руководством М. П. Зверева на основе сополимеров акрилонитрила с 5-винил-2-метилпиридином. Материалы ВИОН обладают достаточной для аналитических целей сорбционной емкостью по HF и высокой кинетикой сорбции его в диапазоне микроконцентраций благодаря трехмерной структуре волокон [15].

2.3. Представительность пробоотбора

В промышленном АК отобранная проба будет представительна, если она характеризует состав или свойства контролируемого объекта не только за время отбора пробы, но и за цикл анализа, т. е. за время между двумя последовательно отобранными пробами. Цикл пробоотбора в ЭАК, ТоАК и ТеАК должен быть выбран с учетом характера технологического процесса, особенностей работы оборудования, кратности воздухообмена и других факторов, значимых для каждой контролируемой зоны.

РМП наименее представителен при определении примесей загрязняющих веществ (ЗВ) в воздухе рабочих и жилых зон, в выбросных технологических и бытовых газах. Действующими нормативными документами [16–18] цикл РМП установлен в пределах от 2 до 720 ч. Пробу отбирают в случайные или заданные моменты времени в течение от нескольких секунд до нескольких минут без учета особенностей функционирования контролируемого объекта. Поэтому неизбежен пропуск анализируемых веществ, появляющихся в контролируемой зоне в интервале времени между отборами проб. Вероятность пропуска ЗВ будет тем больше, чем цикл пробоотбора

больше времени отбора пробы. В этих условиях РМП окажется наименее пригодным в ТеАК, ТоАК и ЭАК. При его использовании требуются высокочувствительные методы анализа и приборы.

РСП также не будет представительным в ТеАК, ЭАК и ТоАК в ряде случаев применения. Он более трудоемкий, чем РМП, хотя обеспечивает определение существенно меньших концентраций анализируемых веществ благодаря их концентрированию при отборе пробы.

НП представителен в ТеАК, ЭАК и ТоАК. Он обеспечивает получение достоверных результатов анализов и малое транспортное запаздывание их. Недостатками НП являются необходимость использования избирательных и высокочувствительных автоматических измерительных приборов, число типов которых позволяет контролировать лишь несколько процентов веществ, подлежащих анализу, а также необходимость применения коррозиионно стойких детекторов и других элементов газовой схемы прибора, через которые протекает весь контролируемый поток газа.

НСП может быть представительным во всех случаях применения в ТеАК, ЭАК и ТоАК. Непрерывный сорбционный отбор проб исключает неконтролируемое изменение концентрации и количества анализируемых веществ в контролируемом объекте и делает измерение фактически непрерывным, так как непрерывна одна из основных операций анализа – пробоотбор. НСП позволяет исключить вредное воздействие коррозионно-активных неанализируемых компонентов, содержащихся в контролируемом воздухе, на аналитический прибор. При НСП ЗВ в воздухе и воде следует иметь в виду неизбежное усреднение кратковременных изменений концентрации анализируемых ЗВ за цикл пробоотбора и необходимость использования стабильных во времени сорбентов, сохраняющих свои сорбционные свойства при многократной короткоцикловой сорбции, десорбции и регенерации. В промышленном газохроматографическом контроле ЗВ в воздухе рабочих зон и выбросных технологических газах эффективен НСП на твердых селективных сорбентах при температуре окружающей среды. Такой пробоотбор обеспечивает:

• получение представительной пробы;

• снижение предела обнаружения анализируемых веществ;

• упрощение и повышение надежности конструкции узлов аналитической аппаратуры;

• автоматизацию операций пробоотбора и анализа;

• уменьшение погрешности, связанной с способностью анализируемых веществ сорбироваться на поверхностях элементов систем пробоотбора.

НСП на твердых селективных сорбентах позволил применить системный подход к контролю ЗВ в окружающей среде и осуществить наиболее информативный непрерывный автоматический и автоматизированный хроматографический анализ ЗВ в воздухе [19].

2.4. Факторы и критерии пробоотбора

Динамические характеристики объектов ТеАК, ТоАК и ЭАК определяются:

– спецификой технологических процессов;

– условиями функционирования оборудования;

– физико-химическими и токсикологическими характеристиками ЗВ;

– стабильностью производственной среды и уровнем ее загрязнения;

– кратностью воздухообмена в контролируемых зонах;

– временем пребывания в них обслуживающего персонала;

– адсорбцией ЗВ на элементах схем пробоотбора и пробоподготовки;

– другими факторами, которые характеризуют динамические свойства отдельных объектов контроля.

Каждый из этих факторов может стать значимым при выборе критериев пробоотбора в конкретных случаях ЭАК, ТеАК и ТоАК.

При контроле ЗВ в воздухе рабочих зон достоверное отображение случайного непрерывного процесса загрязнения контролируемого воздуха можно получить, если связать цикл пробоотбора $t_ц$ с периодом воздухообмена в контролируемой зоне $t_в$**,** выбрав эту взаимосвязь в качестве первого значимого фактора. Тогда **первый критерий** пробоотбора ЗВ в воздухе рабочей зоны по аналогии с уравнением М. А. Котельникова о достоверной передаче по каналам радиосвязи непрерывных сообщений с помощью импульсных радиосигналов [20] можно представить уравнением

$$t_ц \le 0{,}5\, t_в, \qquad (2.1)$$

где $t_в = \frac{Vп}{Qп}$

$V_п$ – объем помещения (рабочей зоны), $м^3$

$Q_п$ – воздухообмен: расход воздуха в помещении (рабочей зоне), $м^3/ч$.

При выборе первого критерия исходим из практического опыта. Контролируемые зоны (производственные помещения) снабжены приточно-вытяжной вентиляцией, известна кратность воздухообмена $К = \frac{1}{tв}$ в каждой зоне. Если отбирать пробы воздуха на анализ с периодичностью (циклом), превышающим период воздухообмена, то велика вероятность пропуска кратковременной загазованности, и отобранная проба не будет отражать действительное содержание ЗВ в контролируемой зоне за цикл контроля, т. е. окажется непредставительной. Если период пробоотбора вдвое меньше периода воздухообмена, то вероятность пропуска загазованности мала и проба будет представительной. РМП и РСП характеризуют содержание ЗВ в контролируемой зоне только за время пробоотбора, а автоматический анализ с их применением будет достоверным только в тех случаях, когда его цикл не превышает половины периода воздухообмена в ней. Это ограничивает применение приборов, особенно многоточечных, с РМП и РСП.

НСП позволяет устранить эти ограничения. При НСП допустим поочередный анализ воздуха в нескольких контролируемых зонах с помощью од-

ного прибора, а время пробоотбора может быть выбрано с учетом требований методик анализа.

При автоматическом анализе воздуха с НСП в одной зоне $t_ц = t_{ан}$, где $t_{ан}$ – время одного анализа, а при поочередном анализе воздуха в n зонах с помощью одного прибора и НСП $t_ц = nt_{ан}$.

В качестве **второго критерия** пробоотбора ЗВ в воздухе может быть выбрана зависимость массы или объема пробы воздуха, отбираемого на анализ, от величины адсорбционных потерь анализируемых веществ на стенках элементов схем пробоотбора, пробоподготовки и анализа. В промышленных хроматографах для анализа воздуха с НСП масса анализируемых веществ в отобранной пробе, достаточная для достоверного их определения, равна

$$g_п=к_п\times v_п\times t_п\times c_{по}\times g_{мин,} \qquad (2.2)$$

где: $g_п$ – масса ЗВ на входе в хроматографическую колонку, мг;

$К_п=c_п/c_{по}$ – коэффициент адсорбционных потерь;

$v_п$ – расход воздуха при пробоотборе, $м^3/ч$;

$t_п$ – время пробоотбора, ч; $t_п= t_ц$;

$c_{по}$ – концентрация анализируемого вещества в воздухе, $м^3/ч$;

$c_п$ – концентрация анализируемого вещества в пробе в детекторе, $мг/м^3$;

$g_{мин}$ – минимальное определяемое прибором количество ЗВ.

Коэффициент адсорбционных потерь $К_п$ является величиной переменной, изменяющейся от 1, когда адсорбционные потери отсутствуют и $c_п=c_{по}$, до 0, когда они максимальны и $c_п=0$. $К_п$ зависит от $c_{по}$, времени прохождения пробы через схемы пробоотбора, пробоподготовки и анализа, полноты десорбции сконцентрированных примесей, физико-химических свойств анализируемого вещества. Величина $К_п$ и погрешности ее определения могут быть учтены при градуировке систем пробоотбора и пробоподготовки в комплекте с хроматографом в условиях, соответствующих рабочим.

В качестве **третьего критерия** пробоотбора в рассматриваемом примере может быть выбрана зависимость цикла пробоотбора $t_ц$ и времени пробоотбора $t_п$ от токсикологических характеристик анализируемых веществ. Для токсичных веществ III и IV классов опасности, обладающих кумулятивными свойствами, можно допустить НСП с циклом пробоотбора $t_ц$, превышающим многократно период воздухообмена в контролируемой зоне $t_в$:

$$t_ц >> t_в \qquad (2.3)$$

При использовании РСП возможен проскок анализируемых веществ, если время пробоотбора $t_п$ будет больше времени их сорбции до проскока через слой сорбента $t_{пр}$. Поэтому **четвертым критерием** представительного РСП в рассматриваемом примере может быть соотношение:

$$t_{пр} > t_п \qquad (2.4)$$

Длина L, начальная длина работающего слоя L_0, форма и площадь поперечного сечения слоя сорбента в пробоотборной сорбционной трубке (адсорбционной колонке) S не должны затруднять полную десорбцию сконцентрированных примесей при кратковременном нагреве слоя сорбента до заданной температуры или промывке его жидким элюентом. Условиями полу-

чения правильных результатов измерений могут стать температура и время термодесорбции $T_{дес}$, $t_{дес}$, расход газа-носителя $v_п$, состав, расход и время пропускания через сорбент жидкого элюента $c_э$, $v_э$, $t_э$. Эти параметры определяют экспериментально из выходных кривых. Они могут быть приняты в качестве **пятого критерия** пробоотбора [10].

Необходимо также выбирать геометрические размеры пробоотборных сорбционных трубок (ПСТ), длину слоя сорбента в ней, направления потока газа или жидкости через слой сорбента, вертикальное или горизонтальное положение ПСТ при адсорбции и десорбции.

Выбор необходимого комплекса критериев пробоотбора определяется особенностями решаемой задачи. Например, ЭАК воздуха рабочих и жилых зон производится как с целью статистического учета динамики загрязнения контролируемых зон в течение каждой смены, суток, месяца, года, так и с целью оперативного контроля концентраций специфических и общепромышленных ЗВ во время проведения каких-либо производственных или исследовательских работ в контролируемой зоне. Знание критериев пробоотбора необходимо, чтобы учитывать характер технологических процессов, особенности функционирования оборудования на предприятиях и движения транспорта в жилых зонах, метеорологические и другие факторы при проведении ТеАК, ЭАК и ТоАК.

Предложенный подход к решению проблем пробоотбора является системным, удовлетворяющим требованиям ТеАК, ЭАК и ТоАК статических (стационарных или квазистационарных) и динамических (нестационарных) объектов; требованиям индивидуального, объектового и территориального контроля; требованиям статистического учета концентрации ЗВ в воздухе, количества их в выбросных технологических газах и оперативного контроля их. Этот подход нашел отражение пока только в отраслевых нормативных документах РОСАТОМА РФ [21, 22] и реализуется на его предприятиях.

2.5. Выбор сорбентов, параметров пробоотборных устройств, режимов сорбции и десорбции при НСП

2.5.1. Сорбция примесей газов на твердых селективных сорбентах

В НСП определяющими являются несколько факторов: выбор сорбентов, определение их динамических характеристик и выбор оптимальных параметров и режимов функционирования пробоотборных устройств. Выбор сорбентов, расчет геометрических параметров пробоотборных сорбционных трубок (ПСТ) и режимов сорбции при НСП основаны на известных закономерностях, используемых в промышленной адсорбции газов и хроматографии [23–26].

Из не хроматографических и хроматографических методов концентрирования примесей веществ, загрязняющих воздух, наиболее эффективны адсорбция и хемосорбция определяемых примесей при температуре окружающей среды и фронтально-хроматографическое концентрирование их [27–30].

Время адсорбции примесей газов в ПСТ до проскока $\tau_{пр}$, когда длина слоя сорбента L превышает начальную длину работающего слоя L_0, определяется не исчерпанием емкости сорбента, а коэффициентом сорбции и размытием ее фронта. Скорость движения фронта сорбции U при НСП может быть найдена из уравнения:

$$U = \frac{\upsilon C_o}{SA_Д}\ , \qquad (2.5)$$

где: U – расход газового потока, см^3/мин,

C_o – исходная концентрация адсорбата в газовом потоке, мг/м^3,

S – площадь поперечного сечения слоя сорбента, см^2,

$A_д$ – динамическая емкость сорбента, мг/м^3.

Тогда с учетом L_o:

$$t_{пр} = \frac{L - L_0}{U} = K_c\,(L\text{-}L_0), \qquad (2.6)$$

где $K_c = \frac{1}{U} = \frac{A_Д S}{UC_0}$ – коэффициент сорбции.

Предложенный подход основан на использовании известного уравнения Н. А. Шилова, применяемого при расчете слоя сорбента в промышленных адсорберах и противогазах [23–24], но в отличие от него уравнение (2.6) характеризует зависимость времени сорбции до проскока не только от длины слоя сорбента, но и от значения динамической емкости сорбента по сорбируемому веществу.

Изучение выходных кривых, представляющих собой зависимости изменения сигналов хроматографа, установленного на выходе ПСТ, от времени адсорбции, показало, что при уменьшении концентрации адсорбата в газовом потоке уменьшается динамическая емкость слоя сорбента до проскока и увеличивается начальная длина работающего слоя. Поэтому при НСП необходимо увеличивать длину слоя сорбента в ПСТ при прочих равных условиях.

Для концентрирования примесей при НСП выбираются твердые селективные сорбенты, у которых межмолекулярное взаимодействие сорбата с поверхностью сорбента гораздо сильнее взаимодействия газа-носителя с ним. В качестве таких сорбентов были использованы алюмосиликатные молекулярные сита NaX, CaX. CaA и др., углеродные молекулярные сита СКН, СКС, СУГС, углеволокнистые нетканые материалы УВНМ, соли щелочных и щелочноземельных металлов, волокнистые ионообменные нетканые материалы ВИОН [15, 27–29].

По адсорбционным свойствам, химическому составу и структуре молекулярные сита NaX, CaX, CaA, NaY и некоторые другие синтетические и природные цеолиты пригодны для адсорбции примесей C_2F_4, C_3F_6, C_2ClF_3, $C_2H_2F_2$, $CHClF_2$, $C_2Cl_3F_3$, $C_2H_2F_4$, $C_2H_4F_2$, C_2H_5Cl, $CHCl_3$, CCl_4, C_2Cl_4 и ряда других фтормономеров, фреонов и хлорорганических веществ из воздуха и выбросных газов. У этих сорбентов размер окон в кристаллической решетке соответствует критическому диаметру молекул сорбируемых веществ, большая удельная поверхность и высокая сорбционная емкость. Например, у

NaX были определены следующие значения статической адсорбционной емкости по фтормономерам при Т=25 ^{0}С (табл. 2.1.)

Таблица 2.1

Статическая адсорбционная емкость молекулярных сит NaX по фтормономерам

Фтормономеры	C_2F_4	C_3F_6	C_2ClF_3	$C_2H_2F_2$
Статическая емкость, Ас %	13	6,7	8,8	11,7

Но эти молекулярные сита гидрофильны. Статическая емкость NaX по H_2O при Т=25 ^{0}С достигает 20% масс. Алюмосиликатная кристаллическая структура этих цеолитов разрушается под воздействием примесей HF и HCl. Высокая конкурентная сорбция паров воды и недостаточная химическая стойкость к фтороводороду и хлороводороду требуют предварительной осушки контролируемых потоков, очистки их от кислых газов и увеличения количества сорбента в ПСТ.

Синтетические и природные цеолиты теплостойки. Полная десорбция сконцентрированных примесей и регенерация сорбентов достигаются при кратковременном нагреве их до температур, не превышающих температуры начала разложения сорбируемых веществ.

Углеродные молекулярные сита СКН, СКС, СУГС и углеволокнистые нетканые материалы УВНМ гидрофобны и коррозионностойки. У них большая удельная поверхность и регулярный размер микро- и мезопор, высокая адсорбционная емкость по фтор- хлорорганическим соединениям C_1-C_2. У нескольких образцов УВНМ статическая емкость по хлороформу при Т=30^{0}С была определена в пределах от 40 до 100% масс. В то же время возможное взаимодействие непредельных фторуглеводородов с углеродными сорбентами при термодесорбции сконцентрированных примесей ограничивает, а в некоторых случаях исключает возможность использования их в режимах многократной сорбции и термической десорбции примесей фторхлорорганических веществ и регенерации сорбента.

Высокой кинетикой сорбции примесей HF, HCl, SO_2, NO_2, NH_3 из воздуха и выбросных технологических газов и достаточно большой статической обменной емкостью обладают имеющие трехмерную структуру и развитую поверхность волокнистые ионообменные нетканые материалы ВИОН. Это сополимеры акрилонитрила с винилметилпиридином и другими мономерами, содержащими анионообменные и катионообменные активные группы, а также материалы на основе полиакрилонитрильных и полипропиленовых волокон с привитыми ионогенными группами. Волокна ВИОН обладают высокой химической (в слабых кислотах и щелочах), термической (до 150–180 ^{0}С) и гидролитической (набухание в воде при Т=25 ^{0}С 7–50%) устойчивостью. Это позволяет использовать их в аналитических целях в режиме многократной сорбции, десорбции и регенерации. Несомненное достоинство ВИОН – возможность полной хемосорбции примесей кислых газов и паров

аммиака из влажных газовоздушных сред. Полная десорбция сконцентрированных примесей и регенерация ВИОН достигаются промывкой слоя сорбента водой, щелочным или кислым элюентом [27–29].

Соли щелочных и щелочноземельных металлов, например фторид натрия, у которого статическая емкость по HF при $T=20^0C$ Ас=47,5%(масс), фтористый калий – эффективные сорбенты примесей HF из газовых смесей. Но упругость паров HF над NaF при температуре $T=20\ ^0C$ такова, что в газовой фазе у поверхности сорбента концентрация HF составляет около 10 ПДКрз (5 мг/м^3), и NaF не пригоден для сорбционного пробоотбора примесей HF из воздуха и технологических газов даже в диапазоне ПДКрз. Упругость паров HF над поверхностью KF в 50 раз ниже, чем над NaF, но применять его для сорбционного пробоотбора HF нельзя, так как KF гидрофильный и при сорбции HF особенно из влажных газов гидролизуется, его твердые частицы размягчаются, и резко увеличивается пневматическое сопротивление сорбционного слоя. Модификация гидрофобного фтористого натрия гидрофильным фтористым калием позволяет решить задачу селективной сорбции HF из газовых смесей в диапазоне ПДКрз. Полная десорбция сконцентрированных примесей HF в поток газа-носителя и регенерация сорбента производятся при кратковременном нагреве ПСТ с пробами HF, отобранными на этих сорбентах, ПСТ могут храниться длительное время и использоваться в качестве арбитражных проб [30, 31].

При фронтальном разделении примесей из газовых потоков на хроматографических сорбентах процесс концентрирования осуществляется в области линейности изотермы сорбции, и основным фактором, определяющим проскок вещества через слой сорбента, является коэффициент распределения вещества в системе газ-сорбент, т. е. коэффициент сорбции K_c.

В этом случае:

$$V_n = V_o + K_c S_c - 0{,}5V_p, \qquad (2.7)$$

где: V_n – объем газа, прошедшего через сорбент, см^3;

S_c – поверхность сорбента в сорбционном слое, см^2;

V_p – объем газа, в котором размывается передний фронт зоны сорбируемого вещества, см^3;

V_o – свободный объем сорбента, см^3.

Адсорбенты на основе силикагелей различных марок не пригодны для предварительного концентрирования примесей фторсодержащих и хлорсодержащих газов в воздухе при комнатной температуре. Применение их может быть эффективно лишь при значительном понижении температуры адсорбции и тщательной осушке контролируемого воздуха, что существенно усложняет пробоотборную и аналитическую аппаратуру. По тем же причинам, а также вследствие возможного испарения жидкой фазы при термической десорбции нецелесообразно использовать для концентрирования примесей фторорганических и хлорорганических соединений в режиме многократной сорбции, термической десорбции и регенерации хроматографические сорбенты, у которых на инертный носитель нанесена неподвижная жидкая фаза.

Расчет параметров пробооотборных устройств и режимов сорбции и десорбции при выборе условий концентрирования сложен и неточен. Поэтому проводят прямые измерения времени сорбции до проскока концентрируемого вещества и экспериментально определяют начальную длину работающего слоя сорбента по каждому сорбируемому веществу и смеси веществ в зависимости от их концентрации, режим сорбции и геометрические размеры ПСТ и слоя сорбента [10].

2.5.2. Газохроматографический способ выбора сорбентов для НСП

Выбор сорбентов для НСП, условий сорбции и десорбции анализируемых примесей может быть осуществлен, например, на специализированных хроматографических установках, разработанных для этих целей. На хроматографической установке, собранной по схеме, приведенной на рис. 2.1, определяют пригодность сорбентов для НСП.

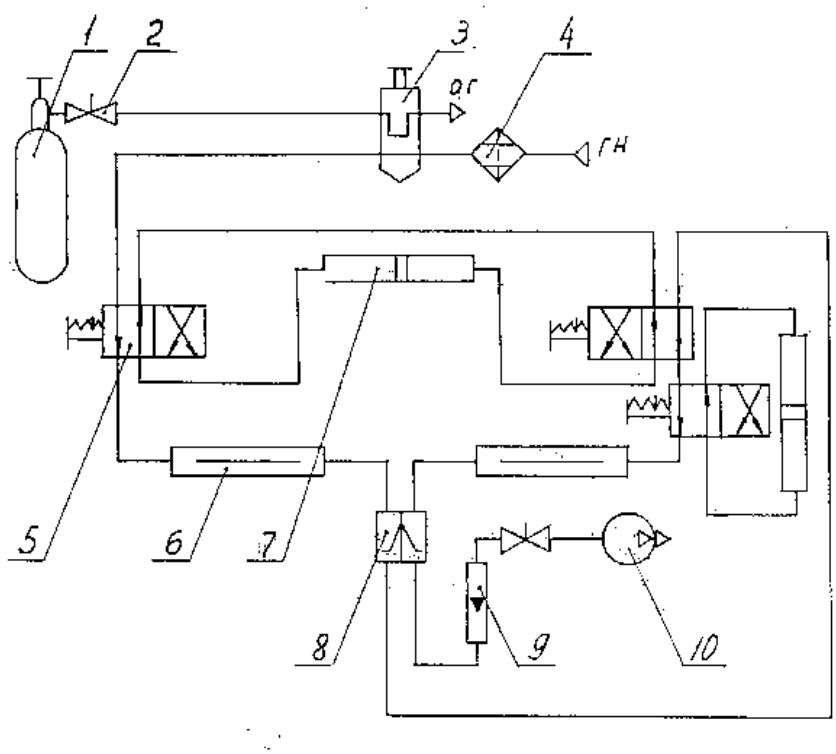


Рис. 2.1. Функциональная схема хроматографической установки для проверки адсорбционной способности твердых сорбентов и пригодности их для НСП:
1 – баллон с анализируемым газом, 2 – регулирующий вентиль, 3 – кран-дозатор, 4 – фильтр-осушитель газа-носителя, 5 – кран-переключатель газовых потоков, 6 – первая и вторая хроматографические колонки, 7 – адсорбционная колонка исследуемых сорбентов, 8 – детектор по теплопроводности, 9 – ротаметр, 10 – вакуум-насос

При определении пригодности сорбентов для НСП пробу анализируемого вещества пропускали в потоке газа-носителя через первую хроматографическую колонку, первую камеру детектора по теплопроводности, вторую

хроматографическую колонку и вторую камеру детектора по теплопроводности. Регистрировали на хроматограмме два противоположно направленных пика. Затем перед второй хроматографической колонкой включали адсорбционную колонку с исследуемым сорбентом и вновь запускали в хроматограф ту же пробу. В зависимости от степени адсорбции анализируемого вещества на исследуемом сорбенте получали три варианта хроматограмм: величина и время удерживания второго пика не изменились, площадь второго пика уменьшилась, второй пик исчез полностью.

Первый вариант хроматограммы соответствует отсутствию адсорбции, второй – частичной адсорбции, а третий – полной адсорбции анализируемого вещества на исследуемом сорбенте при заданных значениях концентрации сорбата, расхода газовой смеси, температуры и размеров слоя сорбента. При получении третьего варианта хроматограммы исследуемый сорбент может быть пригоден для НСП и подлежит дальнейшим исследованиям. Импульсным нагревом сорбционной трубки десорбировали поглощенное вещество во вторую хроматографическую колонку, детектировали и регистрировали его пик. Сравнивая величину этого пика с пиком на исходной хроматограмме, судили о пригодности исследуемого сорбента для концентрирования и полноты десорбции анализируемого вещества при выбранных условиях.

Проводя десорбцию после запуска разного числа проб, определяли ориентировочно время сорбции анализируемого вещества до проскока через слой исследуемого сорбента при выбранных условиях опыта. Схема позволяет одновременно дозировать смесь компонентов и определять адсорбционную способность сорбента по отношению к смеси различных веществ. Она предусматривает также исследования адсорбционной способности смеси сорбентов, помещенных в одну или несколько соединенных последовательно ПСТ.

Разработанная установка позволила в процессе простых динамических опытов определять пригодность сорбентов для концентрирования примесей определяемых веществ, отбирать образцы сорбентов для дальнейшего исследования их адсорбционных характеристик и ориентировочно выбирать сорбент, размеры ПСТ и режим адсорбции анализируемых примесей.

Результаты проверки адсорбции примесей $C_2H_2F_2$, C_2ClF_3, C_3F_6 на молекулярных ситах CaX приведены на рис. 2.2. Из него видно, что сита CaX пригодны для концентрирования примесей гексафторпропилена, трифторхлорэтилена и фторвинилидена. Таким же способом была определена пригодность молекулярных сит NaX, CaX, CaA и NaA для адсорбции примесей C_2F_4, C_3F_6, C_2ClF_3, $C_2H_2F_2$, из воздуха. Результаты опытов представлены на рис. 2.3–2.6. Опыты показали, что для адсорбции примесей C_2F_4 из воздуха при комнатной температуре (20 ± 2^0C) наиболее пригодны молекулярные сита CaA, для C_3F_6 – CaX, для C_2ClF_3 – NaX и CaX, для $C_2H_2F_2$ – NaX.

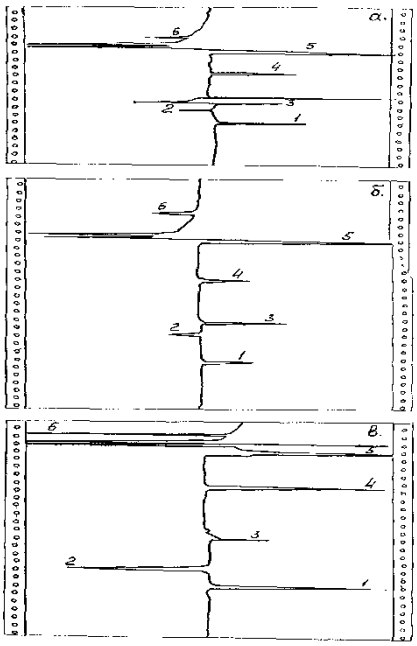


Рис. 2.2. Проверка адсорбции $C_2H_2F_2$, C_2ClF_3, C_3F_6 на молекулярных ситах CaX
Масса сорбента G = 1,5 г, объем пробы V = 1,3 мл, расход воздуха при адсорбции υ=30 мл/мин, время десорбции $\tau_{дес}$=40 с,температура десорбции$T_{дес}$= 350^0C
а) Адсорбция C_3F_6, б) Адсорбция C_2ClF_3, в) Адсорбция $C_2H_2F_2$.
1 – пик определяемого вещества после первой хроматографической колонки (адсорбционная колонка отключена); 2 – пик определяемого вещества после второй хроматографической колонки (адсорбционная колонка отключена); 3 – пик переходного процесса после включения в схему адсорбционной колонки; 4 – пик анализируемого вещества после первой хроматографической колонки (адсорбционная колонка включена); 5 – пики переходного процесса после термической десорбции анализируемого вещества; 6 – пик десорбции анализируемого вещества после второй хроматографической колонки

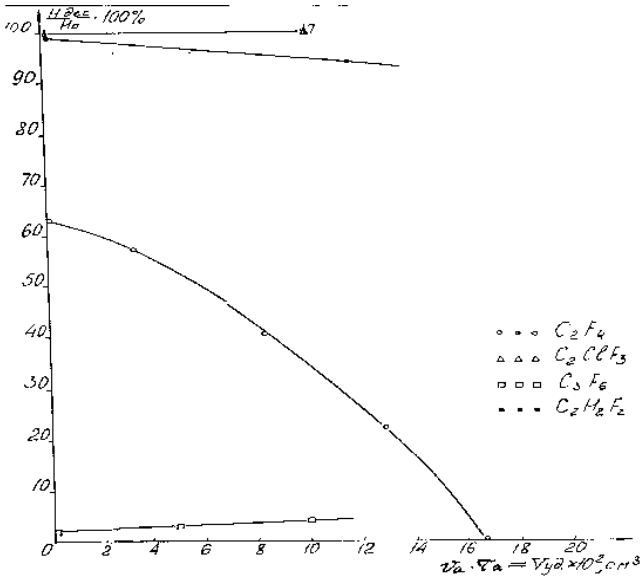


Рис. 2.3. Зависимость степени адсорбции примесей $C_2H_2F_2$, C_2ClF_3, C_2F_4 и C_3F_6 от расхода контролируемого газа и времени адсорбции для молекулярных сит NaX

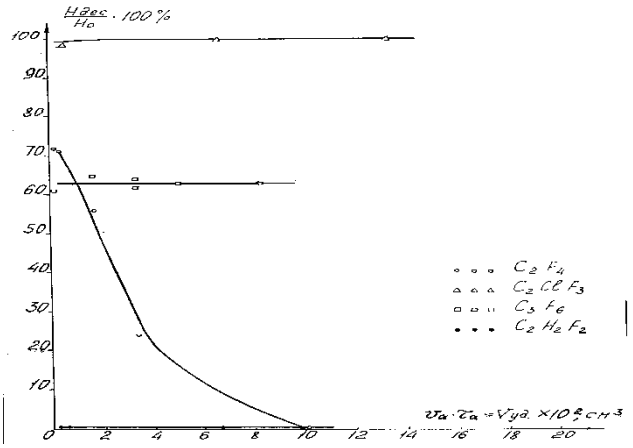


Рис. 2.4. Зависимость степени адсорбции примесей $C_2H_2F_2$, C_2ClF_3, C_2F_4 и C_3F_6 от расхода контролируемого газа и времени адсорбции для молекулярных сит CaX

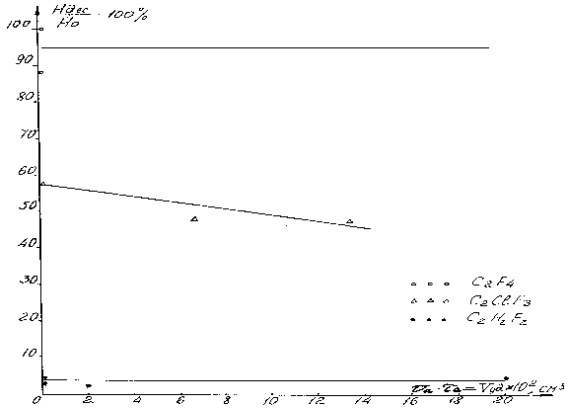


Рис.2.5. Зависимость степени адсорбции примесей $C_2H_2F_2$, C_2ClF_3 и C_2F_4 от расхода контролируемого газа и времени адсорбции для молекулярных сит CaA

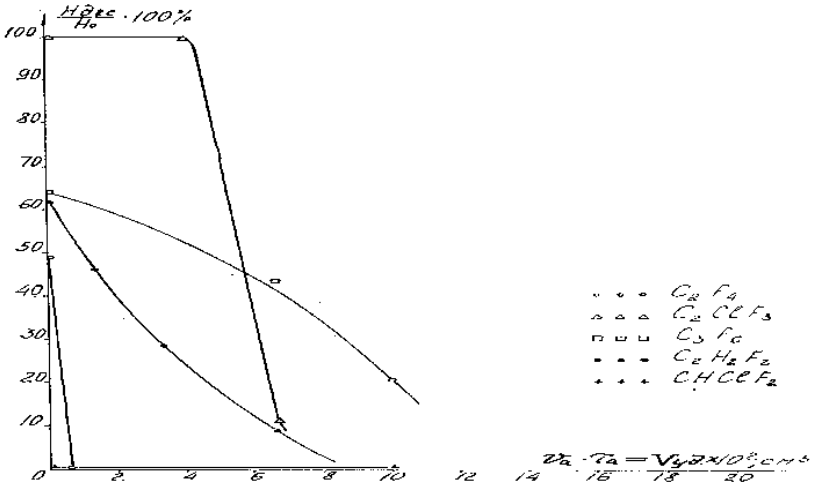


Рис. 2.6. Зависимость степени адсорбции примесей $C_2H_2F_2$, C_2ClF_3, C_2F_4, C_3F_6 и $CHClF_2$ от расхода контролируемого газа и времени адсорбции для молекулярных сит NaA

2.5.3. Газохроматографический способ определения динамических сорбционных характеристик сорбентов

Динамические характеристики отобранных сорбентов рекомендуем исследовать методом «выходных кривых», например на специализированной хроматографической установке (рис. 2.7.), позволяющей непрерывно получать двухкомпонентные и многокомпонентные ПГС, продувать их через ПСТ с исследуемым сорбентом в режиме, соответствующем режиму анализа, и периодически дозировать пробы газа после ПСТ в хроматографическую колонку.

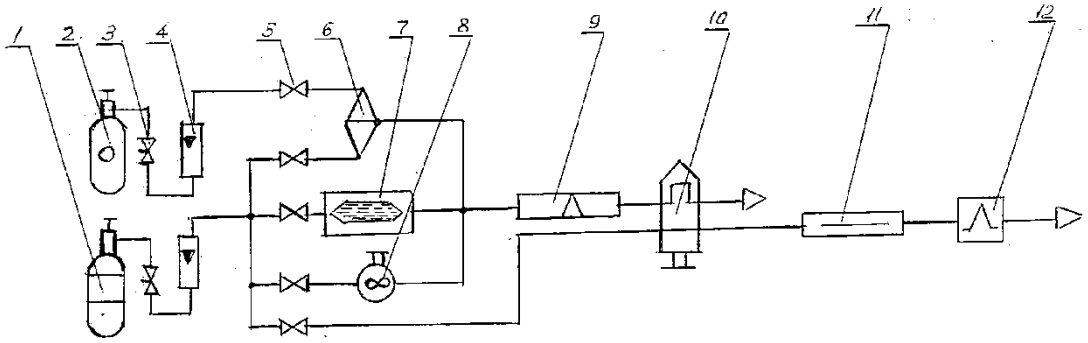


Рис. 2.7. Функциональная схема хроматографической установки для определения динамических характеристик сорбентов методом выходных кривых:
1 – баллон с газом-носителем, 2 – баллон с исходной газовой смесью,
3 – регулирующий вентиль, 4 – ротаметр, 5 – запорный вентиль, 6 – смеситель газовых потоков, 7 – диффузионный дозатор, 8 – экспоненциальный разбавитель,
9 – пробоотборная сорбционная трубка, 10 – кран-дозатор,
11 – хроматографическая колонка, 12 – детектор

Контролируемая газовая смесь, приготавливаемая на динамических установках путем смешивания постоянных газовых потоков исходной газовой смеси и газа-разбавителя, диффузионным дозированием или экспоненциально-сорбционном разбавлением микропотока определяемого вещества потоком газа-разбавителя, непрерывно продувается через ПСТ с исследуемым сорбентом. Периодически с интервалом от 10 мин в начале опыта до 1 мин в конце его из газового потока после ПСТ отбирают пробу газа и дозируют ее в хроматограф с высокочувствительным пламенно-ионизационным детектором, доработанным для анализа коррозионно-активных фторхлорсодержащих соединений. Время от момента начала продувки ПСТ до появления первого пика на хроматограмме принимают за время сорбции сорбируемого вещества до проскока через слой сорбента. Время, через которое его концентрация на хроматограмме становится равной исходной, предварительно определенной в холостом опыте, принимается за время сорбции до насыщения слоя сорбента сорбируемым веществом при заданных условиях опыта.

Пример. Семейства выходных кривых (рис. 2.8–2.12), полученных при разных значениях концентрации сорбата (C_2F_4 , HF), длины и площади попе-

речного сечения слоя сорбента (CaA, NaF), расхода газа и температуры адсорбции позволили выбирать режимы сорбции и геометрические размеры ПСТ для этих веществ (рис. 2.13–2.18).

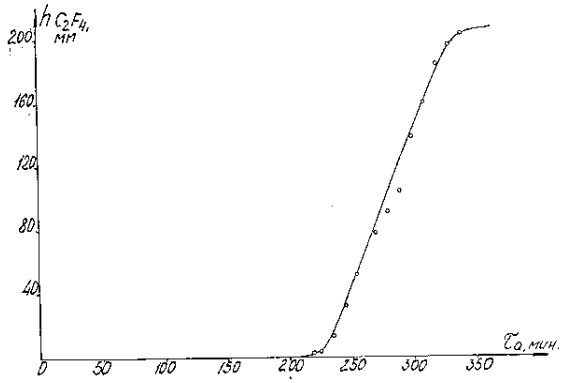


Рис. 2.8. Выходная кривая C_2F_4 на CaA:
L = 250 мм, d = 4 мм, G = 2,7 г, $T_a = 20^0C$, υ_a=30 мл/мин, C_o = 420 мг/м^3

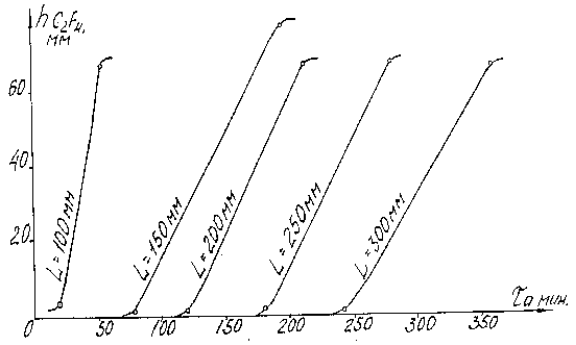


Рис. 2.9. Выходные кривые C_2F_4 на CaA при разной длине слоя сорбента:
$T_a = 20^0C$, υ_a = 30 мл/мин, C_0 = 30 мг/м^3, G = 1,05 г на 100 мм адсорбционной колонки, L = 100–300 мм

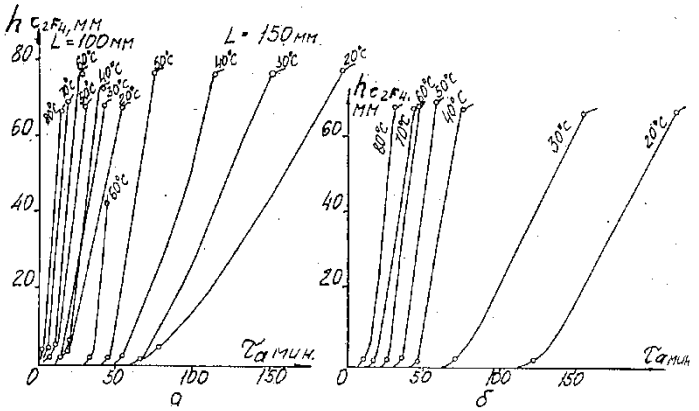


Рис. 2.10. Выходные кривые C_2F_4 на CaA при разной температуре на ПСТ с разной длиной слоя сорбента:
υ_a =30 мл/мин, C_0 = 30 мг/м^3, T_a = 20-80^{0}C
а) L = 100мм и L = 150 мм б) L = 200 мм

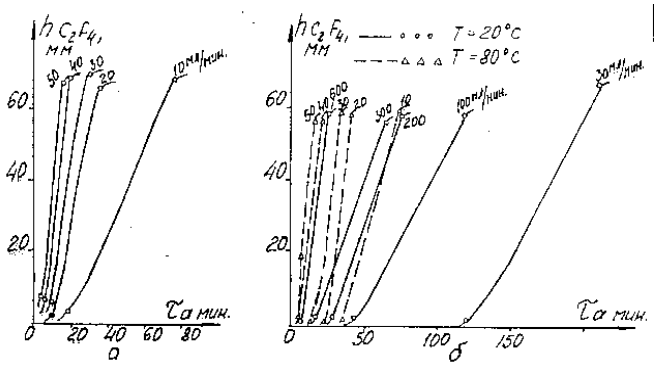


Рис. 2.11. Выходные кривые C_2F_4 на СаА при разном расходе газа-носителя на ПСТ с разной длиной слоя сорбента: а) L = 100мм, $T_a = 50^0C$, $C_0 = 30$ мг/м^3, υ_a = 10-50 мл/мин б) L = 200 мм, $T_a = 20^0C$ и 80^0C, $C_0 = 30$ мг/м^3, υ_a = 10-600 мл/мин

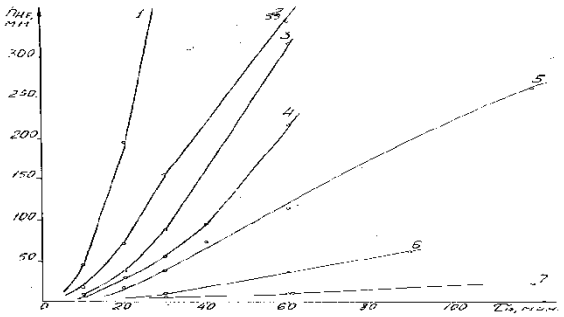


Рис. 2.12. Динамические характеристики (выходные кривые) адсорбции примесей HF на NaF при разных значениях расхода адсорбата и концентрации HF:
1) υ_a = 600 мл/мин, $C_0 = 73{,}3$ мг/м^3 2) υ_a = 500 мл/мин, $C_0 = 57{,}5$ мг/м^3
3) υ_a = 400 мл/мин, $C_0 = 67$ мг/м^3

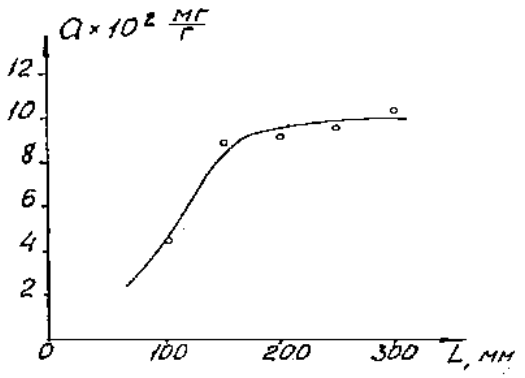


Рис. 2.13. Зависимость динамической емкости сорбента при адсорбции примесей C_2F_4 на СаА от длины слоя сорбента: $T_a = 20\ ^0C$, $\upsilon_a = 30$ мл/мин, $C_0 = 30$ мг/м^3

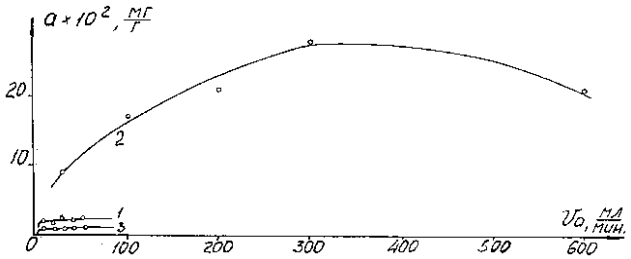


Рис. 2.14. Зависимость динамической емкости сорбента при адсорбции примесей C_2F_4 на СаА от расхода газа при адсорбции: 1) L = 100мм, $T_a = 50^0C$, $C_0 = 30$ мг/м^3
2) L = 200мм, $T_a = 20\ ^0C$, $C_0 = 30$ мг/м^3 3) L = 200мм, $T_a = 80^0C$, $C_0 = 30$ мг/м^3

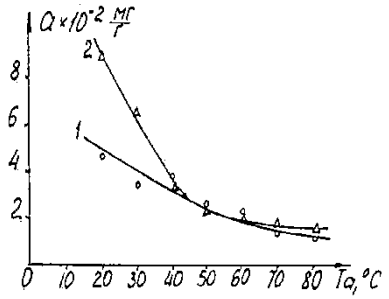


Рис. 2.15. Зависимость динамической емкости сорбента при адсорбции примесей C_2F_4 на CaA от температуры адсорбции: 1) L = 100мм, υ_a = 30 мл/мин, C_0 = 30 мг/м^3 2) L = 200мм, υ_a = 30 мл/мин, C_0 = 30 мг/м^3

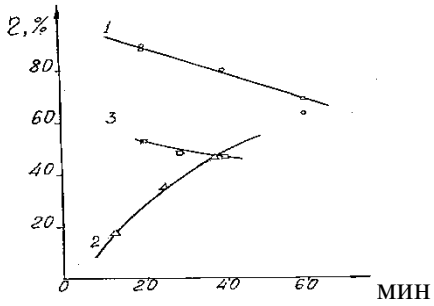


Рис. 2.16. Зависимости степени поглощения HF на NaF от времени адсорбции τ_a, концентрации HF в адсорбате C_a и расхода адсорбата υ_a:
1. $\eta = f_1(\tau_a)$, 2 – $\eta = f_2(C_a)$, 3 – $\eta = f_3(\upsilon_a)$ L = 250 мм, G_{NaF} = 4,68г, T = 20 ^{0}C, S = 20 мм^2, где S – площадь сечения слоя сорбента

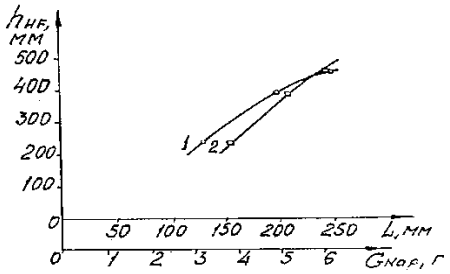


Рис. 2.17. Зависимости адсорбции HF на NaF от длины слоя сорбента L и его массы G:
1) h= f_1(L) 2) h = $f_2(G_{NaF})$, где h – высота пика HF на хроматограмме.
υ_a = 600 мл/мин, C_a = 26,5 мг/м^3, τ_a = 68 мин, S = 20 мм^2, T = 20 ^{0}C

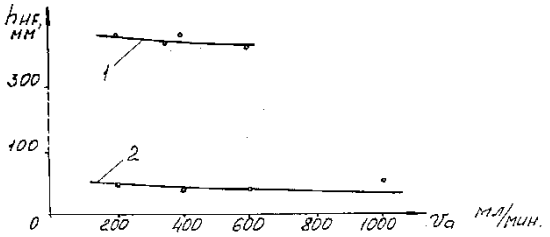


Рис. 2.18. Зависимости адсорбции HF на NaF от расхода адсорбата h = f(υ_a):
1) C_{aHF} = 0,55 мг/м^3, τ_a = 65 мин, T = 20 ^{0}C, G_{NaF} = 9,6 г, L = 250 мм, S = 40 мм^2, h = 3,5 мм, b = 11,5 мм, где h и b – высота и ширина сечения адсорбционной колонки,
2) C_{aHF}=0,15 мг/м^3,τ_a = 65 мин, T = 20 ^{0}C, G_{NaF} = 9,6 г, L = 250 мм, S = 40 мм^2, h = 3,5 мм, b=11,5 мм

Исследование адсорбции микропримесей тетрафторэтилена в воздухе на ПСТ, заполненной молекулярными ситами CaA при d=4 мм, G_{CaA} = 1,05 г на 100 мм длины слоя сорбента, C_o = 30 мг/м^3, v_a = 30 мл/мин, T= 20 ^{0}C, методом выходных кривых показало, что при увеличении длины слоя сорбента в ПСТ от 100 до 300 мм время сорбции C_2F_4 до проскока увеличилось с 15 до 170 мин, т. е. более чем в 10 раз. В ПСТ с L=250 мм при увеличении концентрации C_2F_4 в ПГС с 30 до 420 мг/м^3 (в 14 раз) время сорбции до проскока увеличилось незначительно с 170 до 220 мин, но возросла крутизна фронта сорбции (угол наклона выходной кривой к оси времени увеличился на 6 градусов).

Выходные кривые HF на NaF показали, что для адсорбции примесей фтористого водорода из анализируемого потока технологического газа при C_{HF} = 50 мг/м^3, v_a = 600 мл/мин, $t_ц$=60 мин необходима ПСТ, у которой L=250 мм, S=20 мм^2, G_{NaF} = 5г.

2.5.4. Газохроматографический способ определения характеристик десорбции сконцентрированных примесей

Основные характеристики десорбции примесей, концентрируемых в ПСТ, – температура и время десорбции, рекомендуем определять экспериментально газохроматографическим методом.

Пример. Выбор температуры и времени десорбции C_2F_4, C_3F_6, C_2ClF_3, $C_2H_2F_2$, $CHClF_2$ и других фтормономеров и фреонов производили на хроматографе с колонкой длиной 1 м и диаметром 4 мм. Колонку заполняли поочередно исследуемыми сорбентами NaX, CaX, CaA, NaA. Дозировали в нее пробы азота с примесями анализируемых компонентов и измеряли время удерживания их при разных температурах. Результаты измерений, приведенные на рис. 2.19–2.22, позволили выбирать оптимальные значения температуры и времени десорбции.

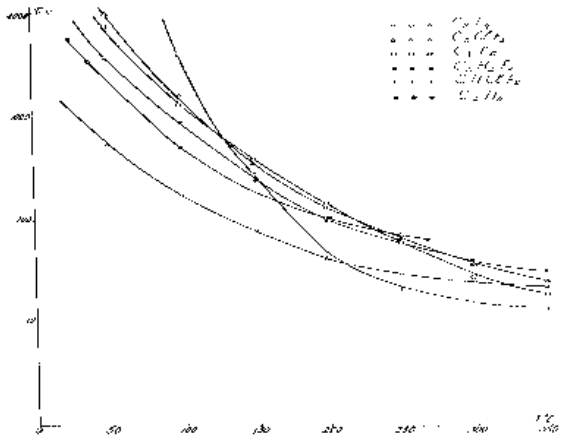


Рис. 2.19. Зависимость времени удерживания фторсодержащих газов и этилена от температуры на молекулярных ситах NaX: хроматографическая адсорбционная колонка L = 300 мм, d = 4 мм, υ = 30 мл/мин, $V_{пр}$ = 0,7 мл, $C_{пр}$ = 0,1% (об.), $G_{сорб.}$ = 2,7 г

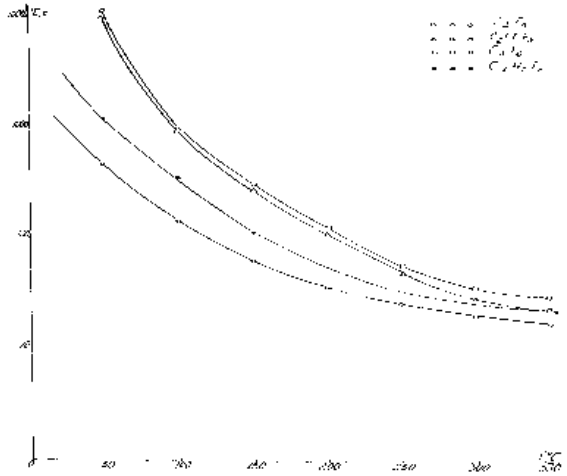


Рис. 2.20. Зависимость времени удерживания фторсодержащих газов от температуры на молекулярных ситах CaX: хроматографическая адсорбционная колонка L = 300 мм, d = 4 мм, υ = 30 мл/мин, $V_{пр}$ = 0,7 мл, $C_{пр}$ = 0,1% (об.), $G_{сорб.}$ = 2,7 г

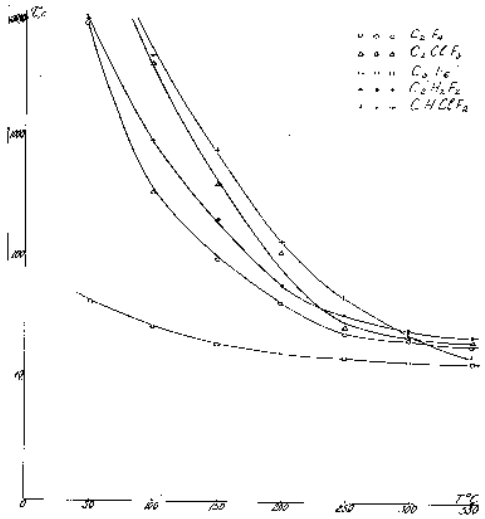


Рис. 2.21. Зависимость времени удерживания фторсодержащих газов от температуры на молекулярных ситах CaA: хроматографическая адсорбционная колонка L = 300 мм, d = 4 мм, υ = 30 мл/мин, $V_{пр}$ = 0,7 мл, $C_{пр}$ = 0,1% (об.), $G_{сорб.}$ = 2,7 г

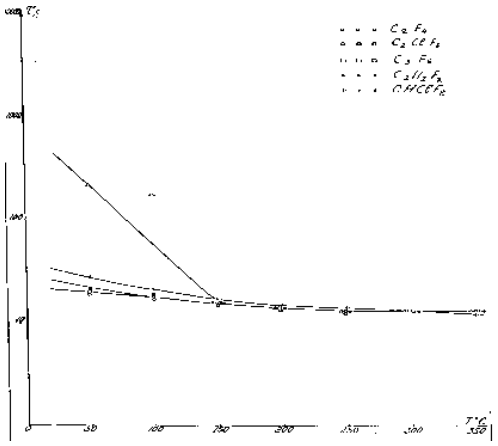


Рис. 2.22. Зависимость времени удерживания фторсодержащих газов от температуры на молекулярных ситах NaA: хроматографическая адсорбционная колонка L = 300 мм, d = 4 мм, υ = 30 мл/мин, $V_{пр}$ = 0,7 мл, $C_{пр}$ = 0,1%(об.), $G_{сорб.}$ = 2,7 г

Исследования по определению температуры и времени десорбции примесей фторхлорорганических соединений, сорбированных в ПСТ на синтетических молекулярных ситах, при использовании в качестве газов-носителей азота и воздуха показали, что:

– время удерживания фреонов C_1-C_2 и фтормономеров C_2-C_3 на хроматографических колонках длиной 1 м, диаметром 4 мм, заполненных молекулярными ситами NaX, CaX, CaA и NaA, при температурах 250–350^{o}C не превышает 50 с;

– при этих температурах и времени десорбции не возникает побочных реакций и не наблюдается разложение десорбируемых компонентов;

– для десорбции HF с NaF необходимы $T_{дес}$ = 450 – 470 ^{0}C, $t_{дес}$ = 120 с;

– десорбция HF и HCl с ВИОН производится промывкой сорбента 3–5-кратным объемом щелочного элюента, а NH_3 – таким же объемом кислотного элюента [32].

2.6. Требования к пробоотбору в ЭАК, ТоАК и ТеАК

Проведённые исследования позволили сформулировать основные требования к способам пробоотбора, параметрам ПСТ, режимам сорбции и десорбции при непрерывном сорбционном пробооотборе на объектах ЭАК, ТоАК и ТеАК.

2.6.1. Активный сорбционный пробоотбор

При низких концентрациях ЗВ в контролируемом воздухе размывается фронт сорбции, увеличивая длину работающего слоя, а с увеличением концентрации ЗВ крутизна фронта растет.

Для непрерывного сорбционного отбора среднесменных и среднесуточных концентраций ЗВ из воздуха в диапазоне ПДК необходимы ПСТ с увеличенной длиной слоя сорбента. Короткие сорбционные трубки с длиной слоя 100 мм и менее, рекомендуемые для пробоотбора [5] при линейных скоростях газового потока, во много раз превышающих оптимальные для адсорбции микропримесей скорости 0,05–0,1 м/с, не обеспечат даже разовый сорбционный отбор проб воздуха без проскока определяемых веществ.

Волокнистые ионообменные нетканые материалы ВИОН КН-1, АН-1, АН-3 имеют сорбционную емкость по HF, HCl, NH_3 из газовоздушных смесей в пределах от 1 до 40 мг/г.

ВИОН использованы для отбора среднесменных и среднесуточных проб этих газов из воздуха и выбросов в диапазоне концентраций от 0,5 до 50 мг/м^3.

Для отбора проб на ВИОН были выбраны ПСТ с длиной слоя сорбента от 50 до 250 мм и площадью поперечного сечения от 50 до 200 мм^2.

Пробоотбор примесей газов с концентрацией менее 10^{-2} % об. должен производиться динамическими методами.

Отбор проб примесей веществ, загрязняющих динамические объекты контроля, должен производиться динамическими методами (НП и НСП).

Отбор проб примесей веществ, загрязняющих статические объекты контроля, может производиться статическими (РМП, РСП) и динамическими (НП, НСП) методами.

Для статистического учёта загрязнения объектов рекомендуются НП и НСП.

Для оперативного контроля могут применяться НП, НСП и РСП в зависимости от характеристик и особенностей функционирования объектов контроля.

Количество отобранного на анализ вещества должно превышать нижний предел обнаружения аналитического прибора.

Для каждого объекта контроля должны быть выбраны значимые критерии пробоотбора, учитывающие динамические характеристики и особенности фукционирования контролируемого объекта.

Длина слоя сорбента в ПСТ L должна превышать начальную длину работающего слоя L_o при минимальной определяемой концентрации C_o мин.

L, L_o, S, $\tau_{пр}$, $a_д$ определяют экспериментально газохроматографическим методом из «выходных кривых».

Оптимальная линейная скорость газового потока в ПСТ $U_{опт}$=0,05-0,1 м/с.

Для НСП среднесменных и среднесуточных проб ЗВ необходимы ПСТ с увеличенной длиной слоя сорбента, определяемой экспериментально для каждого анализируемого вещества.

ПСТ с L≤100 мм при $U>U_{опт}$ не обеспечат даже разовый сорбционный пробоотбор без проскока анализируемых веществ.

Параметры десорбции сконцентрированных в ПСТ примесей: температура $T_{дес}$ и время $\tau_{дес}$ – определяются экспериментально-хроматографическим методом.

При низких концентрациях ЗВ в контролируемом воздухе размывается фронт сорбции в ПСТ, увеличивая начальную длину работающего слоя.

Для уменьшения времени и увеличения полноты десорбции, сконцентрированных в ПСТ примесей, направление потока газа при импульсной термической десорбции следует изменить на обратное.

2.6.2 Пассивный сорбционный пробоотбор

Исследование сорбционных характеристик и выбор сорбентов для открытых и мембранных устройств непрерывного пассивного сорбционного пробоотбора (УНПСП) производится так же, как для устройств непрерывного активного сорбционного пробоотбора (УНАСП).

Время переходного процесса диффузии с начала сорбции до установления стационарного процесса определяется хроматографическим методом из выходных кривых в рабочих условиях.

Для уменьшения влияния скорости и направления ветра, температуры, давления, влагосодержания воздуха более эффективны УНПСП с большей

величиной площади поверхности сорбента и меньшим расстоянием от открытой поверхности УНПСП или мембраны до поверхности слоя сорбента.

Рекомендуется использовать проточно-диффузионную конструкцию УНПСП, в которой полностью или частично исключается влияние конвекции и турбулентности потока контролируемого воздуха.

Влияние температуры воздуха на скорость диффузии и динамические характеристики адорбции может быть определено при использовании непрерывных динамических методов приготовления поверочных газовых смесей с заданной концентрацией анализируемых примесей и хроматографических методов определения динамической емкости сорбента в УНПСП. Для УНПСП справедливы критерии пробоотбора, разработанные для УНАСП.

2.7. Средства пробоотбора

2.7.1. Классификация пробоотборных устройств

Пробоотборные устройства для ЭАК, ТоАК и ТеАК классифицируют по следующим признакам:

- по времени отбора проб: разовые мгновенные, разовые сорбционные, непрерывные, непрерывные сорбционные;
- по динамическим характеристикам: диффузионные, проточные, вихревые, активные сорбционные пробоотборные устройства; пассивные сорбционные пробоотборные устройства;
- по конструкции: одноканальные, многоканальные;
- по избирательности: неселективные, селективные;
- по числу отбираемых на анализ проб загрязняющих веществ: однокомпонентные, многокомпонентные;
- по транспортабельности: стационарные, транспортируемые, переносные;
- по режиму работы: непрерывные, периодические, разовые;
- по степени защиты от воздействия окружающей среды: обыкновенные, пылезащищённые, водозащищённые, защищенные от коррозионно-активных сред, взрывозащищённые, пожарозащищённые, специальные (защищенные от других внешних воздействий);
- по устойчивости к механическим воздействиям: обыкновенные, виброустойчивые, удароустойчивые.

2.7.2. Требования к пробоотборным устройствам

Пробоотборные устройства в ЭАК, ТоАК и ТеАК должны удовлетворять определенным техническим, экологическим и метрологическим требованиям.

Все пробоотборные устройства, линии пробоотбора и элементы коммутации должны быть изготовлены из коррозионно-стойких не сорбирующих анализируемые вещества материалов.

Пробоотборные устройства для РМП должны быть техническими средствами измерений, имеющими нормированные технические и метрологические характеристики. Они должны содержать сосуд, вещество или материал (сорбент) для отбора заданного количества пробы, устройства для контроля расхода и давления (при необходимости) и побудитель расхода газа или жидкости. Побудителем расхода при РМП может служить сам пробоотборный сосуд: шприц, газометр, отвакуумированный баллон или пипетка.

В состав пробоотборного устройства для РСП должны входить: сорбционное устройство, измеритель расхода контролируемого газа или жидкости, измеритель времени отбора пробы, побудитель расхода.

Пробоотборные устройства для НП должны иметь: пробоотборные линии, фильтры газов и жидкостей, регуляторы и измерители давления и расхода контролируемых газовых потоков, устройства для их термостатирования (при необходимости), побудитель расхода (вакуум-насос, компрессор).

Пробоотборные устройства для НСП должны содержать: сорбционные устройства – пробоотборные сорбционные трубки (ПСТ), аэрозольные фильтры (АФ), регуляторы и измерители давления и расхода контролируемого газа или жидкости, побудители расхода газа.

Пробоотборные устройства для РСП и НСП должны рассматриваться как технические средства измерений с нормированными техническими и метрологическими характеристиками, которые указываются в поспорте. К ним относятся:

– наименование сорбируемых веществ,

– концентрационные пределы сорбции сорбентов ПСТ и АФ (мг/м^3 и мг/л),

– минимальный размер частиц, улавливаемых АФ (мкм),

– погрешность сорбции анализируемых веществ (%),

– контролируемая среда,

– диапазон концентраций сорбируемых веществ,

– особенности конструкции пробоотборных устройств,

– режимы сорбции, десорбции и регенераций в АФ и ПСТ,

– скорость потока газа или жидкости через слой сорбента (м/с),

– расход газа или жидкости при пробоотборе (м^3/ч),

– время сорбции до проскока сорбируемого вещества через слой сорбента,

– параметры окружающей среды,

– исполнение пробоотборного устройства,

– габаритные размеры пробоотборного устройства,

– масса пробоотборного устройства.

2.7.3 Схемы пробоотборных устройств

В большинстве применяемых в ЭАК, ТеАК и ТоАК средств пробоотбора реализованы РМП и РСП. Их разработчики руководствовались действующими нормативными документами [16–18] и исходили из статического (стационарного) состояния контролируемых объектов, не учитывали их ди-

намических характеристик и случайный характер изменения контролируемых параметров. Если в 50–60-х годах XX века это было еще допустимо, то в настоящее время стало совершенно неприемлемым. Неправомерно интерполировать и экстраполировать результаты единичных анализов, полученных при РМП и РСП, для расчета средних за отчетный период (смену, сутки, месяц, год) значений концентрации ЗВ.

В научно-технической и учебной литературе [18, 33–36] рассматриваются статические и динамические пробоотборные устройства (ПУ), предназначенные для отбора проб ЗВ из воздуха, воды, почвы. Они сконструированы на новой элементной базе с использованием новых материалов, но, к сожалению, сохранили устаревшую идеологию пробоотбора. Для некоторых из них, например ПУ фирмы «ХИМКО» [35], нормированы лишь расход контролируемого воздуха и время пробоотбора, т. е. параметры побудителей расхода, а параметры и режимы работы самих пробоотборных элементов не указаны. У многих других применяемых сегодня ПУ вообще нет нормированных технических и метрологических характеристик. Следует также отметить, что отбор малых количеств газов при РМП в отвакуумированные стеклянные пипетки и металлические баллоны, резиновые, полиэтиленовые и из других полимерных материалов камеры и мешки приводит к недопустимо большой погрешности, когда концентрация определяемых ЗВ меньше 0,01% (об.) вследствие сорбции их на стенках ПУ. Применение ПУ для РМП и РСП воздуха и других газов регламентировано. Там же рассмотрены ПУ для НСП [18]. Автоматические газоаналитические приборы, с НП, описаны, например, в [36]. В них устранены некоторые из отмеченных недостатков. Надежные ПУ для НСП разработаны и используются на Кирово-Чепецком химическом комбинате (КЧХК) и других родственных предприятиях для непрерывного промышленного контроля запыленности и загазованности воздуха рабочих зон и выбросных технологических газов.

Это автоматизированные пробоотборники воздуха рабочих зон типов АПВ-1, АПВ-2, автоматизированные приборотборные устройства АПУ-1111, АПУ-1112, АПУ-1113 (рис. 2.23 и 2.24), а также интегральные пробоотборники среднесменных, среднесуточных и среднедекадных проб сточных и поверхностных вод ПСП (рис. 2.25).

АПВ-1 предназначен для отбора среднесменных проб твёрдых аэрозолей в воздухе рабочих зон. Он содержит сменную пробоотборную воронку с фильтром АФА, ротаметр, регулирующий вентиль и панель, на которой смонтированы эти элементы. Постоянный расход контролируемого воздуха при НСП обеспечивается с помощью автономного вакуум-насоса и установленного перед ним регулирующего вентиля, работающего в режиме «критического сопла». АПВ-2 содержит соединённую последовательно с аэрозольным фильтром адсорбционную колонку, которая служит для улавливания примесей кислых газов в контролируемой зоне. Пробоотборники АПВ, установленные в одном здании, присоединены параллельно к одному автономному вакуум-насосу.

В автоматических пробоотборных устройствах АПУ, предназначенных для отбора среднесуточных проб ЗВ в атмосферном воздухе, последовательно соединены аэрозольный фильтр (АФ), пробоотборные сорбционные трубки катионов, анионов и органических газов, ротаметр, регулирующий вентиль и вакуум-насос. Они обеспечивают селективную сорбцию твёрдых аэрозолей, неорганических и органических газов в контролируемом воздухе и групповое разделение их при пробоотборе.

В автоматизированных НПСП для непрерывного пробоотбора средних проб поверхностных и сточных вод использованы фторопластовые или металлические сосуды с отверстиями снизу, установленные на одной опорной трубе на разной высоте и погруженные в водоем, колодец или резервуар. Время заполнения сосуда водой определяется временем вытеснения воздуха из него через дроссель, присоединённый к трубке, через которую отбирается воздух из верхней части сосуда.

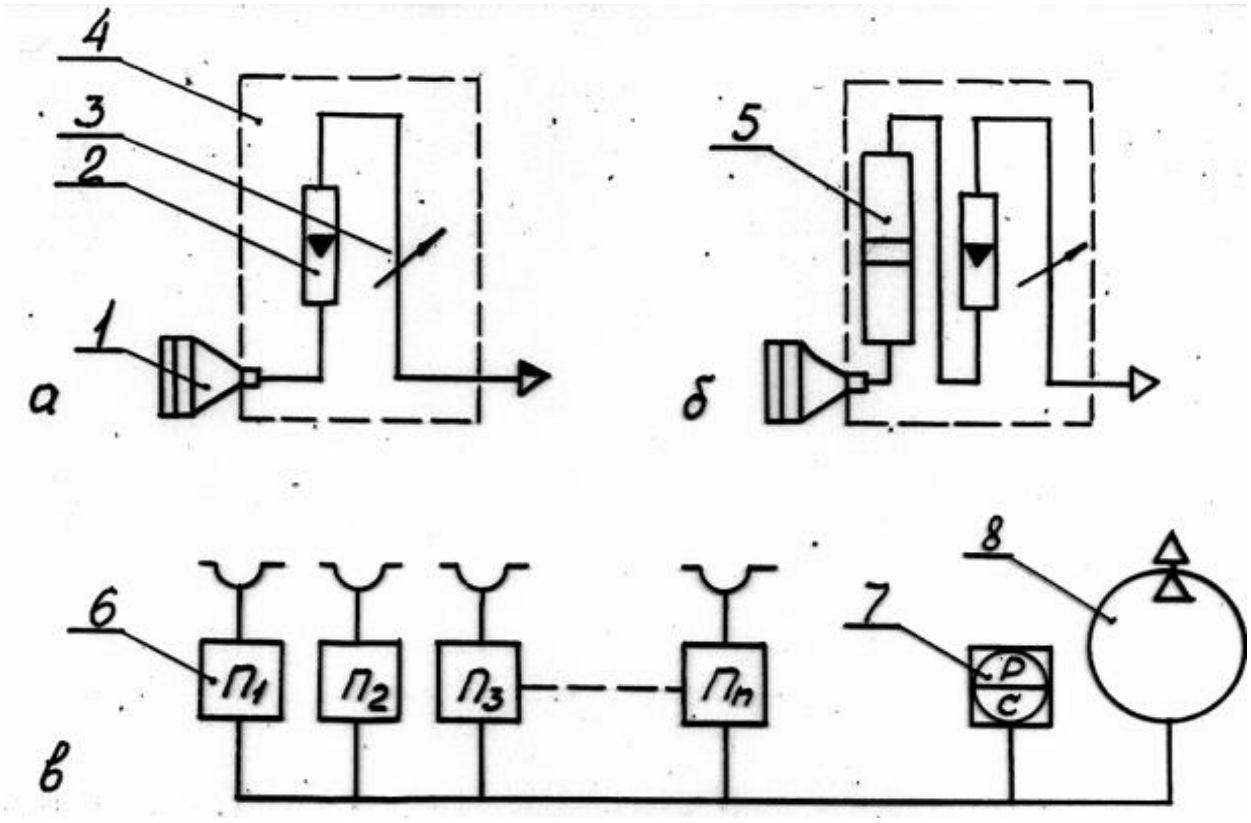


Рис. 2.23. Схемы автоматических пробоотборников воздуха типа АПВ:
а – АПВ-1, для отбора аэрозолей из воздуха; б – АПВ-2, для отбора аэрозолей из кислых газов скрубберной очистки; в – схема включения пробоотборников типа АПВ.
1 – сменная пробоотборная воронка с фильтром типа АФА-ХР18, или АФА-В20;
2 – ротаметр; 3 – регулирующий дроссель (типа П2Д-2М); 4 – панель;
5 – реакционная (адсорбционная колонка); 6 – пробоотборная панель;
7 – регистрирующий вакуумметр; 8 – вакуум-насос

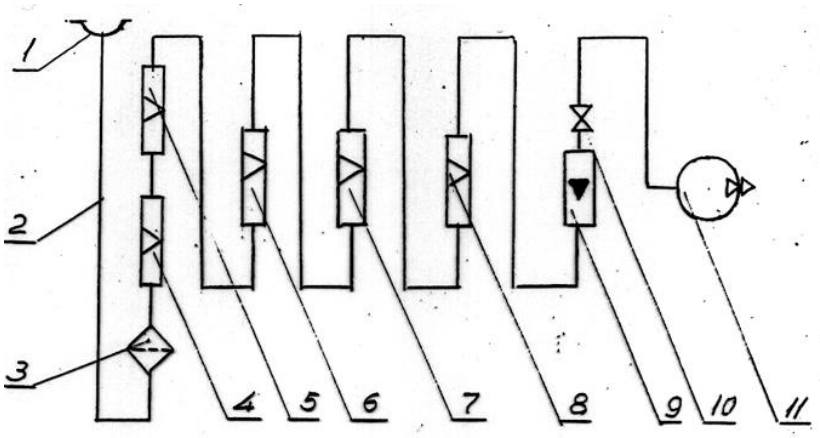


Рис. 2.24. Схема автоматизированного пробоотборного устройства АПУ 1113:
1 – воздухозаборник; 2 – пробоотборная линия; 3 – фильтр аэрозольный АФ;
4 – трубка сорбционная катионов ПСТ-К; 5 – трубка сорбционная анионов ПСТ-А;
6 – трубка сорбционная газов ПСТ-Г; 7 – трубка сорбционная газов ПСТ-Г;
8 – трубка сорбционная газов ПСТ-Г; 9 – индикатор расхода воздуха;
10 – регулирующий вентиль; 11 – побудитель расхода воздуха

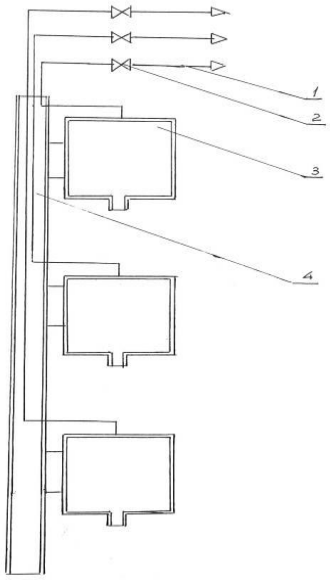


Рис. 2.25. Непрерывный пробоотборник средних проб жидких сред НПСП:
1 – воздушная линия, 2 – дроссель, 3 – пробоотборный сосуд, 4 – опорная труба

2.7.4. Метрологическое обеспечение средств пробоотбора

ПСТ для РМП, РСП, НП и НСП – это нестандартные рабочие средства измерений, основной нормируемой метрологической характеристикой которых является динамическая емкость сорбентов до проскока сорбируемых веществ через слой сорбента.

При калибровке ПСТ и хроматографов в комплекте с ПСТ в условиях, соответствующих рабочим, могут быть существенно уменьшены случайные и систематические погрешности. Они связаны с вредными проявлениями адсорбции на поверхностях элементов схем пробоотбора и анализа; возможными химическими реакциями анализируемых и неанализируемых компонентов в процессах сорбции и термической десорбции; изменением характеристик ПСТ, хроматографической колонки, детектора.

Проверку метрологических характеристик и аттестацию ПСТ обеспечивают фторопластовые стабильные источники микропотоков газов и паров СИМГПА «Микрогаз» и фторопластовые динамические установки «МИКРОГАЗ-ФМ» для непрерывного приготовления поверочных газовых смесей в диапазоне микроконцентраций.

Предложенный подход к решению проблем пробоотбора является системным. Он удовлетворяет требованиям АК статических (стационарных и квазистационарных) и динамических (нестационарных) объектов; индивидуального, объектового и территориального контроля ЗВ в воздухе рабочих, производственных, жилых и природных зон; статистического учета концентрации ЗВ в воздухе рабочих и жилых зон, определения среднечасового, среднесменного и среднесуточного количества ЗВ в выбросных технологических газах, оперативного контроля ЗВ.

Заключение

1. Сформулированы критерии пробоотбора, учитывающие характер технологических процессов, особенности функционирования оборудования и токсикологические свойства ЗВ на промышленных предприятиях, движение транспорта в жилых зонах, метрологические и другие факторы, влияющие на правильность результатов анализов.

2. Сформулированы требования к пробоотбору, параметрам ПСТ и режимам сорбции и десорбции при НСП на объектах ЭАК.

3. Разработаны технические требования к пробоотборным устройствам, позволившие полнее учитывать требования к их конструкциям, режимам работы, техническим и метрологическим характеристикам при их разработке, изготовлении и эксплуатации.

4. Уровень разработки современных методов и средств пробоотбора позволяет перейти от периодического ручного отбора случайных непредставительных разовых проб и их лабораторного анализа с получением недостоверных результатов к непрерывному промышленному автоматизированному и автоматическому представительному пробоотбору и достоверному анализу отбираемых проб.

5. Разработанные методы и средства пробоотбора обеспечили правильный контроль ЗВ при проведении ТеАК, ЭАК и ТоАК на КЧХК.

6. Промышленный ЭАК, ТоАК и ТеАК с НСП обеспечивают правильный статистический учет динамики загрязнения окружающей среды.

7. Способы непрерывного АСП и ПСП были применены в автоматизированном контроле состава и количества выбросных технологических газов, воздуха рабочих и жилых зон, индивидуальном химическом дозиметрическом контроле.

8. Для внедрения в практику аналитического контроля УНАСП и УНПСП анализируемых веществ необходимо разработать новые нормативные документы, регламентирующие их применение.

ГЛАВА 3
СПОСОБЫ И УСТРОЙСТВА НЕПРЕРЫВНОГО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ГАЗОВ

3.1 Из истории хроматографического анализа примесей газов

Хроматографический способ определения примесей углеводородов в воздухе с использованием его в качестве газа-носителя предложил Н. М. Туркельтауб [37]. А. А. Жуховицкий и Н. М. Туркельтауб разработали теплодинамический метод концентрирования и разделения примесей анализируемых веществ на твердых селективных сорбентах и другие хроматермографические методы [38, 39]. На основе их работ Р. Кайзер создал реверсионную газовую хроматографию, в которой использовал теплодинамический метод с целью высокочувствительного автоматического определения примесей газов в газовых смесях [1]. Газохроматографические методы анализа примесей исследованы В. Г. Березкиным и В. С. Татаринским [40]. В 1975 году З. Л. Баскин опубликовал аналитический обзор методов промышленного анализа примесей фторсодержащих газов в воздухе [41]. В 1981 году Ю. С. Другов и В. Г. Березкин издали первую монографию «Газохроматографический анализ загрязненного воздуха» [42], а в 1984 году коллектив авторов под руководством Ю. С. Другова выпустил монографию «Методы анализа загрязнений воздуха» [26].

Большое практическое руководство «Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред» было издано Ю. С. Друговым, И. Г. Зенкевичем и А. А. Родиным в 2005 году [43]. Обстоятельный обзор «Основы газохроматографической идентификации органических загрязнителей природной среды» был опубликован И. Г. Зенкевичем и Ю. С. Друговым в 2013 году [44].

В 1963 году на КЧХЗ З. Л. Баскиным и А. Н. Голубевым был предложен новый хроматографический способ анализа примесей газов в газовых потоках. Он состоял в непрерывном предварительном концентрировании анализируемых примесей из контролируемого газового потока, периодической импульсной термической десорбции сконцентрированных примесей в поток газа-носителя и хроматографическом анализе их. В качестве газа-носителя использовался контролируемый газ, например, тот же воздух [45, 46,47]. Метрологическое обеспечение всего аналитического комплекса, включая систему пробоотбора, осуществлялось динамическими способами в рабочих условиях. Этот метод был назван непрерывным хроматографическим методом анализа (НХМА). В НХМА моделировался процесс обоняния человека, заключающийся в непрерывном накоплении примесей веществ на молекулярном уровне и идентификации этих примесей, когда их концентрация превышает нижний предел обнаружения рецепторов органов обоняния.

Специализированные автоматические хроматографы, основанные на НХМА, были применены для определения микропримесей не обладающих запахом токсичных фторорганических газов. Эти приборы оказались избирательнее и чувствительнее биологических органов обоняния [3].

В 1980 году З. Л. Баскиным был предложен ионохроматографический способ непрерывного раздельного определения примесей неорганических анионов и катионов во влажном воздухе с НСП анализируемых примесей на ВИОН, реализованный совместно с В. И. Калмановским, Я. И. Яшиным, В. И. Орловым и А. А. Аратсковой в приборе на базе ионного хроматографа «Цвет-3006» Дзержинского ОКБА НПО «Химавтоматика» [48].

3.2. Датчики

Основным элементом приборов для чувствительного и избирательного определения примесей газов в газовых средах является датчик (sensor). Это первичный преобразователь физической величины (ППФВ), элемент измерительного, сигнализирующего, регулирующего или управляющего устройства системы ручного или автоматического контроля, регулирования или управления, преобразующий контролируемую физическую величину в электрический, оптический, пневматический, гидравлический или механический выходной сигнал. Датчик – техническое средство измерений, предназначенное для выработки сигнала измерительной информации в форме, удобной для дальнейшего преобразования, обработки, передачи и хранения, но не поддающийся непосредственному восприятию наблюдателем. Электронный датчик – преобразователь одной или нескольких физических величин, выполненный на основе изделий электронной техники [51,52].

Термин «химический сенсор», означающий аналитические устройства для обнаружения концентрационных изменений в окружающей среде, был впервые введен японским ученым Т. Сайямой в 1983 году [53]. По принципу действия сенсоры классифицируют на химические, физико-химические, физические и биологические.

Ю. Г. Власов в 1990 году дал общее определение сенсоров: «Сенсор – это первичное устройство, реагирующее на изменение определенных свойств окружающей среды и позволяющее регистрировать этот отклик в виде электрического, оптического или другого сигнала» [53].

Ю. А. Золотов в 2014 году назвал химическим сенсором «устройство для химического анализа, позволяющее обратимо непрерывно в режиме реального времени или с малым временем отклика определять одно вещество или группу близких веществ в определенной среде» [53, 54].

В 1983 году на основе мультисенсорных систем был разработан аналитический инструмент для качественного и количественного анализа многокомпонентных газовых сред, состоящий из набора не селективных химических сенсоров, в которых для обработки сигналов используются математиче-

ские методы распознавания образов с помощью искусственных нейронных сетей, подобных нейронным сетям живых организмов. Он получил название «электронный нос» (ЭН) [53]. Современный ЭН – это датчик следовых концентраций взрывчатых, наркотических, боевых отравляющих и токсичных веществ для нужд Министерства химической промышленности, обороны и чрезвычайных ситуаций, наркотической и криминалистической служб, экспрессного таможенного и токсикологического контроля. Решением этой проблемы занимаются в Москве, Санкт-Петербурге, Новосибирске, Воронеже и других городах России, в Белоруссии, Швеции и в других странах [55-60]. ЭН нашел широкое применение для непрерывного и периодического оперативного ТеАК, ЭАК и ТоАК статических и динамических антропогенных, техногенных и природных объектов.

3.3. Способы непрерывного хроматографического анализа примесей газов

Разработано несколько способов непрерывного хроматографического анализа примесей газов и устройств, предназначенных для промышленного контроля примесей галоидосодержащих газов в воздухе и технологических потоках.

Один из разработанных способов непрерывного хроматографического анализа ЗВ, применяемый для промышленного контроля примесей токсичных фтор- хлорорганических соединений в воздухе рабочих зон, состоит в том, что постоянный поток контролируемого воздуха с расходом от 15 до 60 мл/мин при температуре окружающей среды непрерывно пропускают через соединенные последовательно адсорбционную колонку для предварительного концентрирования анализируемых примесей на твердом селективном сорбенте, хроматографическую колонку и детектор. Периодически путем импульсного нагрева адсорбционной колонки десорбируют сконцентрированные примеси в поток того же воздуха, являющегося газом-носителем, направляют их в хроматографическую колонку, разделяют на отдельные компоненты и детектируют. Функциональная схема хроматографа, иллюстрирующая такой способ анализа примесей в газовом потоке, приведена на рис. 3.1 [45]

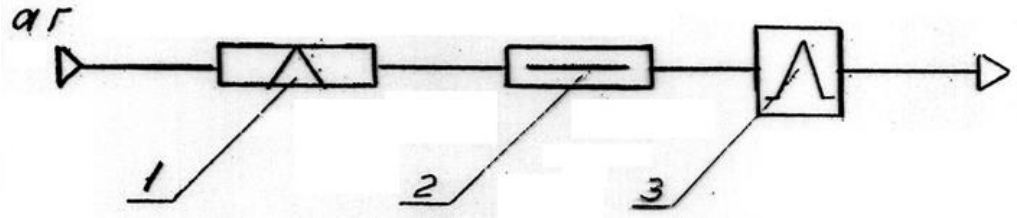


Рис. 3.1. Функциональная схема способа анализа примесей в газовом потоке:
1 – адсорбционная колонка, 2 – хроматографическая колонка, 3 – детектор,
АГ – анализируемый газ (воздух)

В способе автоматического многоточечного непрерывного хроматографического анализа газов производят НСП ЗВ на ПСТ одновременно в каждой контролируемой зоне с заданным постоянным расходом воздуха в пределах от 100 до 1000 мл/мин. ПСТ поочередно переключают из контура адсорбции в контур анализа хроматографа. Импульсным нагревом десорбируют сконцентрированные примеси в поток газа-носителя, расход которого устанавливают в пределах от 15 до 60 мл/мин, и направляют в хроматографическую колонку. Функциональная схема хроматографа, иллюстрирующая способ анализа примесей газов в нескольких газовых потоках, представлена на рис. 3.2 [46].

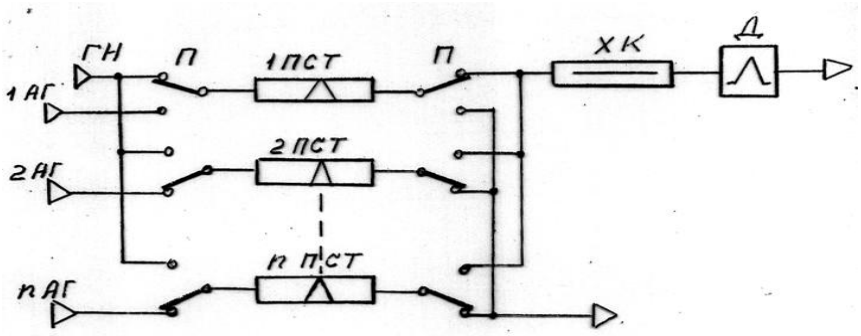


Рис. 3.2. Функциональная схема способа анализа примесей газов в нескольких газовых потоках: 1ПСТ – nПСТ– пробоотборные сорбционные трубки, П – переключатель, ХК – хроматографическая колонка, Д – детектор; ГН – газ-носитель; 1АГ – nАГ – анализируемые газы.

3.4. Специализированные промышленные хроматографы «ПАФОС»

В 1965 году на КЧХЗ был внедрен в производство первый промышленный анализатор фторорганических соединений в воздухе «ПАФОС», основанный на НХМА. Он предназначался для непрерывного хроматографического анализа микропримесей токсичных фторорганических газов в воздухе и был применен для определения примесей дифторхлорметана и тетрафторэтилена в воздухе рабочих зон отделения пиролиза фреона-22 производства политетрафторэтилена (фторопласта-4). Прибор был назван нами искусственным носом (электронным носом, по современной терминологии). Реализованные в нем способы и устройства были защищены авторскими свидетельствами СССР [45-47]. Это был первый электронный нос, созданный на 20 лет раньше зарубежных аналогов.

В НХМА был осуществлен системный подход к контролю ЗВ в окружающей среде, обеспечивший автоматический хроматографический анализ воздуха рабочих зон и выбросных технологических газов [2, 3].

НХМА стал новым направлением автоматического и автоматизированного аналитического контроля. Это направление получило широкое применение благодаря разработке новых датчиков, содержавших устройства НСП, автоматического хроматографического анализа отбираемых проб и динамического метрологического обеспечения измерений в условиях, соответствующих рабочим [3].

На основе разработанных способов непрерывного хроматографического анализа примесей в газовых потоках были разработаны одноконтурные одноточечные и многоточечные М1–М13 и М101–М113, а также двухконтурные одноточечные М2 и многоточечные М21–М23 схемы специализированных промышленных анализаторов фторорганических соединений «ПАФОС» с НСП на одной или нескольких ПСТ, разделением десорбированных ЗВ на хроматографических колонках и детектированием детектором по теплопроводности.

Схема прибора «ПАФОС» М1 была выбрана в качестве базовой модели хроматографического газоанализатора. В этой схеме анализируемый газ (АГ) непрерывно проходил последовательно через фильтр для очистки АГ от примесей влаги и кислых газов (HF и HCl), термостатирующую колонку (1), сравнительную камеру детектора по теплопроводности ДТП (2), адсорбционную колонку (3), хроматографическую колонку (4) и рабочую камеру ДТП (2). С помощью вакуум-насоса (6) осуществлялся непрерывный отбор контролируемого воздуха на анализ. Он использовался в качестве газа-носителя. Заданный расход воздуха устаналивали по ротаметру регулирующим вентилем (5), работавшим в режиме критического сопла. Концентрация анализируемых примесей в воздухе, проходящем через сравнительную камеру ДТП, была во много раз ниже предела обнаружения детектора. В адсорбционной колонке анализируемые примеси концентрировались на селективном сорбенте, а через рабочую камеру ДТП проходил поток чистого газа-носителя (контролируемого воздуха). На хроматограмме регистрировалась нулевая линия. Периодически каждые 10–30 минут, когда концентрация сорбируемых примесей достигала значений, достаточных для их надежного определения, кратковременно, в течение 60–100 секунд производился нагрев сорбента в адсорбционной колонке до температуры не боле 250^{o}C, при которой обеспечивалась полная десорбция примесей сконцентрированных фторорганических соединений без их термического разложения, и дозирование их в хроматографическую колонку. Адсорбционная колонка выполняла функции колонки предварительного концентрирования анализируемых примесей и дозирующего устройства. На хроматограмме регистрировались пики переходного процесса и анализируемых газов.

Схема М1 была впервые применена для автоматического контроля примесей фреона-22 и тетрафторэтилена в воздухе рабочих зон производства тетрафторэтилена. В ней были использованы НСП, импульсная термическая десорбция сконцентрированных примесей в поток того же воздуха, являвшегося газом-носителем, хроматографическое разделение фреона-22 и C_2F_4 с не анализируемыми компонентами в проявительном изотермическом режиме и детектирование его детектором по теплопроводности. Цикл анализа, приближенно равный циклу пробоотбора, составлял 14 минут. По повышению содержания фреона-22 можно было судить о возможности появления в контролируемом воздухе токсичных не анализируемых ЗВ, спутников Ф-22, например хлористого водорода и фтористого водорода.

По этой схеме были изготовлены хроматографические течеискатели неорганизованных выбросов – утечек фторорганических веществ из технологического оборудования. Были разработаны стенды, на которых исследо-

валась статическая и динамическая сорбционная емкость сорбентов для активного и пассивного непрерывного сорбционного пробоотбора примесей органических и неорганических фторидов и хлоридов, определялись технические характеристики химических сенсоров, биоиндикаторов и биоанализаторов. На КЧХЗ было изготовлено более 40 одноточечных и многоточечных, одноконтурных и многоконтурных специализированных хроматографов «ПАФОС», примененных для автоматического непрерывного контроля воздуха рабочих зон и выбросных технологических газов.

Разработка и внедрение в практику ЭАК и ТеАК хроматографов «ПАФОС» стали возможными благодаря проведенным исследованиям твердых селективных сорбентов, разработке способов непрерывного сорбционного пробоотбора и динамических методов метрологического обеспечения измерений в условиях, соответвующих рабочим (см. главы 2 и 5).

Функциональные схемы промышленных анализаторов фторорганических соединений в воздухе «ПАФОС» приведены на рис. 3.3.

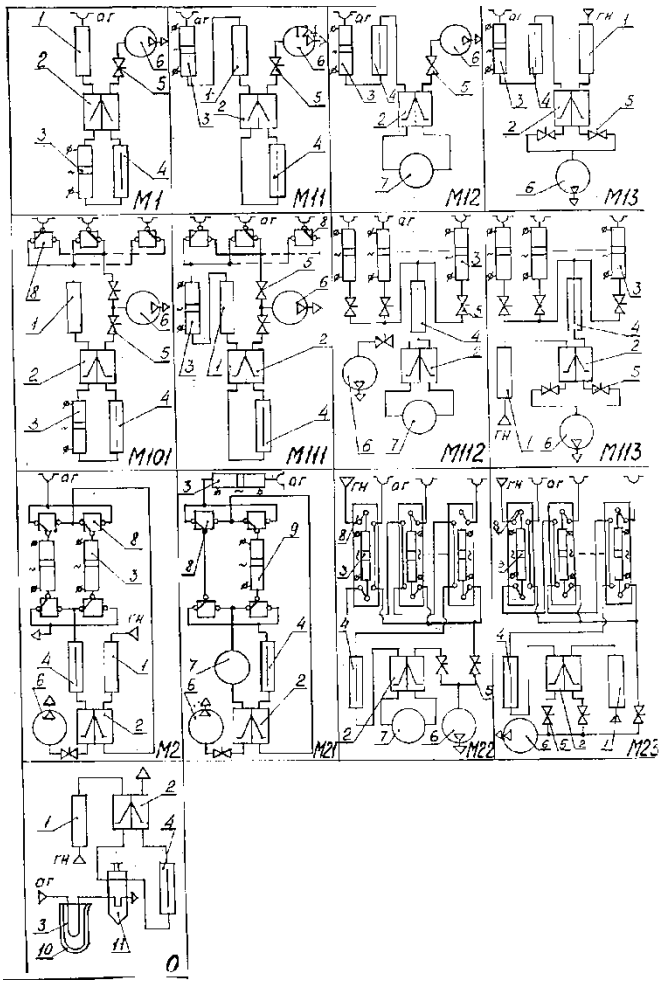


Рис. 3.3. Функциональные схемы промышленных анализаторов фторорганических соединений в воздухе «ПАФОС»: 1 – термостатирующая колонка, 2 – детектор, 3 – адсорбционная колонка, 4 –хроматографическая колонка, 5 – регулирующий вентиль, 6 – вакуум-насос, 7 – дополнительный объем (буферный сосуд), 8 – переключающее устройство, 9 – интегрирующая адсорбционная колонка, 10 – сосуд Дюара, 11 – кран-дозатор. 0 – схема лабораторного газового хроматографа для анализа примесей в газах с адсорбционной колонкой

Хроматограмма прибора «ПАФОС-М1» приведена на рис. 3.4.1. Первые пики влево и вправо от нулевой линии — это пики переходного процесса, связанного с кратковременным изменением температуры и расхода газа-носителя при импульсной термической десорбции. Вместе с первым правым пиком выходят не анализируемые сорбировавшиеся примеси, например двуокись углерода. Второй – пик фреона-22. Его высота на хроматограмме соответствует $C_{ф\text{-}22}$ = 720 мг/м^3, (0,4 ПДК рз).

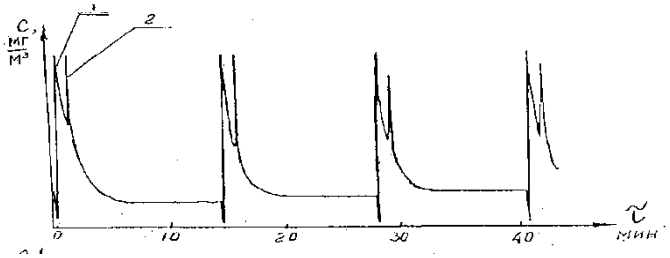


Рис. 3.4.1. Хроматограмма «ПАФОС» – М1 1– пик переходного процесса, 2 – пик $CHClF_2$.

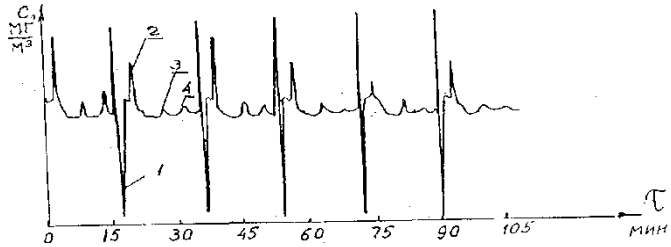


Рис. 3.4.2. Хроматограмма «ПАФОС» – М11
1 – пик суммы примесей, 2 – пик C_2F_4, 3 – пик C_3F_6, 4 – пик C_2ClF_3.

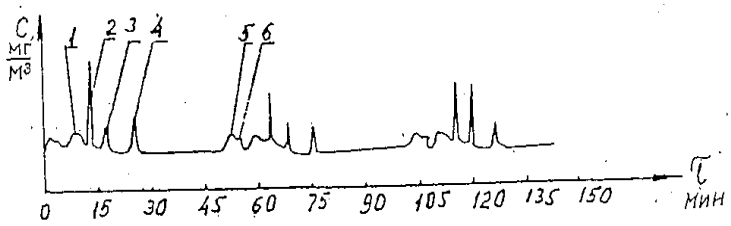


Рис. 3.4.3. Хроматограмма «ПАФОС» – М12
1– пик переходного процесса, 2 – пик C_2F_4, 3 – пик $C_2H_2F_2$, 4 – пик C_3F_6,
5 и 6 – автоматическая установка нулевой линии

Рис. 3.4. Хроматограммы одноконтурных одноточечных специализированных промышленных хроматографов «ПАФОС»

Пики переходного процесса, затрудняющие определение легких трудносорбирующихся компонентов, в значительной степени устраняются в одноконтурных схемах М11, М12 и М13. В них адсорбционная колонка установлена до сравнительной камеры детектора. В схеме прибора «ПАФОС» М11, в которой адсорбционная колонка стоит перед термостатирующей колонкой, на хроматограмме сначала регистрируется пик суммы анализируемых примесей, а затем пики отдельных компонентов. Схема прибора «ПАФОС» М11 была применена для определения примесей гексафторпро-

пилена и трифторхлорэтилена в воздухе рабочих зон. Концентрации примесей на хроматограмме от 2 до 10 мг/м^3 (от 0,25 до 1,5 ПДК рз). Цикл анализа 16 минут. Расход газа-носителя в этой схеме после адсорбционной колонки оставался практически постоянным в течение всего цикла анализа. Поэтому пик переходного процесса в значительной степени устранялся и не маскировал пики компонентов с малым временем удерживания. Образец хроматограммы приведен на рис. 3.4.2.

Схема прибора «ПАФОС» М12 отличается от схем М1 и М11 тем, что она снабжена промежуточной емкостью, установленной между камерами детектора, в которой десорбированные примеси разбавляются потоком газа-носителя до концентраций ниже их предела обнаружения. Цель – уменьшение резких колебаний нулевой линии при изменениях температуры в процессе анализа. Хроматографическая колонка установлена перед первой камерой детектора. На хроматограмме (рис. 3.4.3) нет пика переходного процесса. Эта схема была применена для автоматического определения примесей тетрафторэтилена, фторвинилидена, гексафторпропилена и трифторхлорэтилена в воздухе рабочих зон на складе фтормономеров. Диапазон измерения концентраций анализируемых примесей 1–10 ПДКрз. Цикл анализа – 50 мин.

В схеме прибора «ПАФОС» М13 применены два независимых потока газа-носителя, проходящих через рабочую и сравнительную камеры ДТП. По этой схеме также может быть осуществлен анализ примесей трудносорбируемых компонентов. Такая схема позволяет обеспечить стабильную нулевую линию в течение всего цикла анализа. Конструктивно приборы, изготовленные по этой схеме, сложнее приборов по схемам М1, М11 и М12, но она может быть более чувствительна и стабильна в работе.

Для многоточечного контроля примесей в воздухе и технологических газовых потоках было разработано два варианта одноконтурных схем: с применением специальных переключателей газовых потоков, устанавливаемых перед хроматографической колонкой для поочередного подключения контуров пробоотбора к контуру анализа, и с параллельным подключением их к контуру анализа. Первый вариант реализован в схемах М101 и М111, второй – в схемах М112 и М113.

Прибор «ПАФОС» М101 – это 6-точечный автоматический хроматограф с одной адсорбционной колонкой и 6-ходовым переключателем точек отбора проб. Хроматограф был применен для поочередного анализа примесей двуокиси углерода, тетрафторэтилена и гексафторпропилена в воздухе шести рабочих зон со стабильной атмосферой. На хроматограмме (рис. 3.5.1) показаны пики анализируемых компонентов и реперные пики контролируемых рабочих зон. Время анализа в одной точке $t_{ан}$ = 20 мин. Время цикла контроля $t_ц = 6t_{ан}$ = 120 мин.

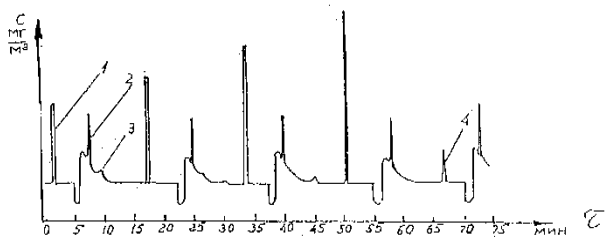


Рис. 3.5.1 Хроматограмма «ПАФОС» – М101
1– реперный пик зоны контроля, 2 – CO_2, 3 – C_2F_4, 4 – C_3F_6

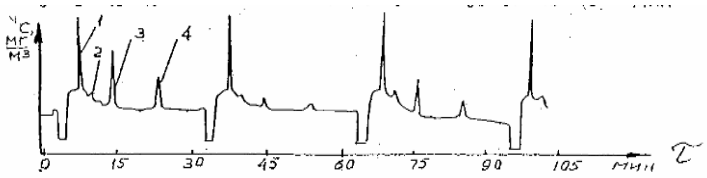


Рис. 3.5.2. Хроматограмма «ПАФОС» – М2
1 – пик переходного процесса, 2 – C_2F_4, 3 – C_3F_6, 4 – C_2ClF_3

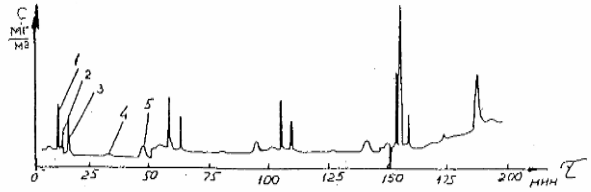


Рис. 3.5.3. Хроматограмма «ПАФОС» – М21
1 – CO_2, 2 – C_2F_4, 3 – $C_2H_2F_2$, 4 – C_3F_6, 5 – C_2ClF_3

Рис. 3.5. Хроматограммы двухконтурных одноточечных
и многоточечных специализированных промышленных хроматографов: «ПАФОС»

Переключение газовых потоков в схемах М101 и М111производится с помощью блока переключения точек отбора проб, непрерывный сорбционный пробоотбор заменяется периодическим разовым сорбционным пробоотбором и сопровождается увеличением времени цикла анализа в одной точке.

Этот недостаток схем М101 и М111 устраняется в схемах М112 и М113, в которых контролируемые газовые потоки одновременно непрерывно продуваются через все колонки предварительного концентрирования, смонтированные в хроматографе. Поочередно с периодом, равным времени анализа одной пробы, эти колонки подвергаются кратковременному нагреву, при котором сконцентрированные примеси дозируются в хроматограф, разделяются и детектируются. Но в этих схемах сумма расходов контролируемого воздуха через все адсорбционные колонки равна расходу газа-носителя через хроматографическую колонку. При применении детектора по теплопроводности он не должен превышать 60–90 мл/мин или 10–15 мл/мин через каждую адсорбционную колонку в 6-точечном приборе, что приведет к уменьшению количества сорбируемых примесей в адсорбционных колонках и снижению чувствительности прибора. Это ограничение, свойственное многоточечным одноконтурным схемам с параллельным включением адсорбционных колонок, устранено в многоконтурных схемах.

К многоконтурным отнесены схемы приборов «ПАФОС», в которых каждую колонку включали поочередно в контур адсорбции для предварительного концентрирования примесей и в контур анализа для хроматографического определения их. Первой из многоконтурных схем была разработана и проверена в лабораторных и производственных условиях схема М2 – базовая модель многоконтурного промышленного анализатора фторорганических соединений.

Схема прибора «ПАФОС» М2 – двухконтурная, с двумя адсорбционными колонками. В этой схеме одна колонка предварительного концентрирования (3) и два клапана переключателя газовых потоков (8) составляют контур адсорбции, а другие два клапана (8) и колонка (3) вместе с термостатирующей и хроматографической колонками (1 и 4) и детектором (2) образуют контур анализа, подобный схеме М1. В контуре адсорбции через колонку (3) с максимальным расходом, соответствующим линейной скорости контролируемого газового потока 0,05–0,1 м/сек, при которой обеспечивается полная адсорбция анализируемых примесей с учетом выбранных значений длины и площади поперечного сечения адсорбционной колонки, продувают контролируемый газовый поток и концентрируют необходимое количество примесей за значительно меньшее время, чем в схеме М1. Сразу же после регистрации на хроматограмме компонентов предыдущей пробы, десорбируемой с колонки (3), включенной в контур анализа, производят переключение колонок, при котором они меняются местами. И в многоконтурных схемах адсобционные колонки являются не только концентрирующими, но и дозирующими устройствами, что упрощает конструкции приборов.

На хроматограмме (рис. 3.5.2) приведены результаты автоматического определения примесей тетрафторэтилена, гексафторпропилена и трифторхлорэтилена в воздухе рабочей зоны, $t_ц$ = 20 мин. Концентрации анализируемых компонентов от 0,5 до 10 ПДК.

В многоконтурных схемах времена циклов анализа определяются обычно примененной методикой хроматографического разделения анализируемых компонентов, и при этом часто достигается увеличение чувствительности по сравнению с одноконтурными схемами. Другим преимуществом многоконтурных схем, когда в контуры адсорбции включены несколько колонок предварительного концентририрования, является применение НСП с большими расходами анализируемого газа и малых расходов газа-носителя через ПСТ, поочередно переключающихся в контур анализа хроматографа.

Схема прибора «ПАФОС» М21 отличается от предыдущей использованием дополнительной адсорбционной колонки, установленной после детектора, в качестве суммирующей с целью определения суммарных концентраций каждого из анализируемых веществ за смену или сутки наряду с их концентрациями в каждом цикле контроля. На хроматограмме (рис. 3.5.3) приведены результаты анализов примесей двуокиси углерода, тетрафторэтилена, фторвинилидена, гексафторпропилена и трифторхлорэтилена в воздухе рабочей зоны. Циклы анализа 50 мин и 6 ч.

Применение схемы М21 возможно лишь при наличии сорбентов с достаточно большим временем защитного действия слоя. Примененный прием можно назвать способом химического суммирования результатов анализа.

Схемы приборов «ПАФОС» М22 и М23 являются модификациями базовой схемы М2. Они также позволяют увеличивать чувствительность, сокращать время анализа и обеспечивать многоточечный контроль при НСП. Кроме того, они обладают достоинствами схем М12 и М13. Устройство и работа этих схем видны из рис. 3.3.

В многоконтурных схемах наиболее полно раскрылась роль адсорбционных колонок как запоминающих устройств, основанных не на физических, а на физико-химических методах. Такой способ запоминания информации значительно упростил как хроматографы, так и аппаратуру для обработки результатов хроматографического анализа воздуха, обеспечил получение достоверной оперативной и статистической информации о загрязнении воздуха в каждой контролируемой зоне более простыми средствами.

Для сравнения с разработанными схемами на рис. 3.3 показана функциональная схема лабораторного газового хроматографа, предназначенного для анализа примесей в газах. Она содержит адсорбционную колонку, помещенную в сосуд для предварительного низкотемпературного концентрирования примесей из предварительно отобранной разовой пробы, термодесорбции их и дозирования через кран-дозатор в хроматографическую колонку.

3.4.1. Особенности конструкции хроматографов «ПАФОС»

Отличительные особенности способов НХМА: предварительная очистка контролируемого газового потока от не анализируемых примесей, например кислых газов и влаги, НСП, предварительное концентрирование анализируемых примесей на твердых селективных сорбентах, периодическая импульсная термическая десорбция, дозирование, хроматографическое разделение и детектирование сконцентрированных примесей, использование контролируемого газа, например воздуха, в качестве газа-носителя. Эти операции позволили упростить конструкции хроматографов, автоматизировать анализ, обеспечить требуемую чувствительность, точность, стабильность и эксплуатационную надежность приборов. Основные элементы в конструкциях хроматографов «ПАФОС»:

- фильтры влаги;
- фильтры не анализируемых примесей;
- регулятор и измеритель расхода контролируемого газа (газа-носителя);
- адсорбционная колонка с твердым селективным сорбентом для концентрирования ЗВ и дозирования анализируемых примесей;
- переключатель точек отбора проб и адсорбционных колонок в одноконтурных многоточечных и многоконтурных одноточечных и многоточечных приборах;
- одна или несколько хроматографических колонок;

- детектор или несколько детекторов;
- термостат колонок и детектора;
- измерительный преобразователь аналитических сигналов в электрические;
- блок электрического питания;
- автоматический регистрирующий потенциометр;
- устройства метрологического обеспечения измерений, входившие в комплект прибора.

3.4.2. Градуировка и проверка работы хроматографов «ПАФОС»

Градуировка и проверка работы хроматографов «ПАФОС» производились динамическими методами в рабочих условиях или в условиях, соответствующих рабочим. Проверочные газовые смеси (ПГС) с примесями анализируемых газов приготавливали способом смешивания газовых потоков исходной смеси анализируемого газа с воздухом и газа-носителя (контролируемого воздуха) и непрерывно подавали в пробоотборную линию в точке отбора проб. Это позволяло учитывать вредные проявления адсорбции анализируемых примесей на поверхностях пробоотборных линий, элементов схем пробоподготовки и анализа, определять время переходного процесса с момента ввода поверочной газовой смеси (ПГС) в точку отбора проб до момента установления стабильных показаний хроматографа. Это время зависело от концентрации анализируемых веществ, их сорбционных свойств, длины линий пробоотбора, достигавшей 100 м, их материала и изменялось от 1 часа для многих фтормономеров до 24 часов для фтористого водорода. Этот способ получения ПГС позволял готовить газовые смеси в сравнительно узком диапазоне концентраций от 10^{-1} до 10^{-3} %, был трудоемок, недостаточно точен, а количество ПГС зависело от количества исходной газовой смеси.

Возникла острая производственная необходимость разработки более совершенных методов и средств метрологического обеспечения промышленных хроматографов «ПАФОС» и большого числа лабораторных хроматографов, применявшихся для определения примесей фторорганических соединений в воздухе рабочих зон и выбросных технологических газах в соответствии с действующими нормативными документами. Для решения этой проблемы на КЧХК совместно с ГИАП и ДОКБА в 1972–1976 годах впервые были разработаны фторопластовые стабильные источники микропотоков газов и паров «Микрогаз» и первые модели динамических установок «МИКРОГАЗ» с их применением. Они были предназначены для непрерывного диффузионного дозирования микропотоков газов в хроматографы при их градуировке и проверке метрологических и технических характеристик. Описание этих устройств приведено в главе 5.

3.4.3. Технические характеристики хроматографов «ПАФОС»

Разработанные способы анализа примесей в газовых потоках, реализованные в специализированных хроматографах «ПАФОС», были применены для определения примесей C_2F_4, C_3F_6, C_2ClF_3, $C_2H_2F_2$, $CHClF_2$, $C_2Cl_3F_3$ и других фторорганических соединений.

Методики анализа этих веществ предусматривали газо-жидкостное хроматографическое разделение анализируемых компонентов в изотермическом режиме и использование способа абсолютной калибровки по высотам пиков на хроматограмме для расчета результатов анализов. Типовые условия анализа:

- Температура в термостате 20±5 ^{0}C.
- Детектор по теплопроводности с двумя или четырьмя вольфрамовыми или никелевыми чувствительными элементами.
- Ток детектора 200 или 100 мА соответственно.
- Адсорбционная колонка – тонкостенная никелевая трубка L=300 мм, $d_{вн}$=4 мм, h=0,1 мм, $L_{сорб}$=200 мм, $G_{сорб}$=2 г.
- Сорбент – молекулярные сита Na X и Ca X, 0,25–0,5 мм.
- Хроматографическая колонка – трубка из стали 12Х18Н10Т, L=6 м, $d_{вн}$=6 мм, в форме спирали диаметром не менее 200 мм.
- Сорбент: носитель – активированная окись алюминия, размер частиц 0,25–0,5 мм; неподвижная жидкая фаза – вазелиновое масло 25% масс.
- Газ-носитель – контролируемый воздух.
- Расход газа-носителя от 30 до 6о мл/мин.
- Время адсорбции (цикл анализа) от 15 до 60 минут.
- Время десорбции – 100 сек.
- Температура десорбции 250 ^{0}C.
- Время удерживания анализируемых компонентов: CO_2 – 5 мин 10 сек, C_2F_4 – 8 мин 30 сек, $C_2H_2F_2$ – 10 мин 30 сек, C_3F_6 – 16 мин, $C_2H_4F_2$ – 18 мин 30 сек, C_2ClF_3 – 24 мин 50 сек, $C_2H_3ClF_2$ – 42 мин, $C_2H_3F_3$ – 52 мин, $C_2Cl_3F_3$ – 56 мин.
- Определение примесей фреона-113 в воздухе рабочих и производственных зон производилось при следующих условиях:

– адсорбционная колонка – тонкостенная никелевая трубка L=250 мм, D=4 мм, h=0,1 мм, $L_{сорб}$=150 мм, $G_{сорб}$=1,5 г, фракция 0,25 – 0,5 мм,

– адсорбент – молекулярные сита Na X, фракция 0,25–0,5 мм;

– хроматографическая колонка L=2 м, $d_{вн}$=4 мм, спиральная, материал сталь Х18Н10Т;

– сорбент: носитель – диатомитовый кирпич марки ИНЗ 600, фракция 0,25–0,5 мм, неподвижная жидкая фаза дибутилфталат 25:100 весовых частей носителя;

– температура в термостате 50 ^{0}C;

– детектор по теплопроводности двухплечий;

– ток детектора 165 мА;

– расход газа-носителя (контролируемого воздуха) 90 мл/мин;
– скорость движения диаграммы 240 мм/час;
– время адсорбции (цикл анализа) 15 мин;
– время десорбции 100 сек;
– температура десорбции 250 ^{0}C;
– время удерживания $C_2Cl_3F_3$ 5 мин 30 сек.

На такой же хроматографической колонке при температуре 20 ±5 ^{0}C производилось определение примесей C_2F_4 в воздухе рабочих зон производства Ф-4.

Разработанные способы анализа примесей в газовых потоках и промышленные специализированные хроматографы «ПАФОС» были применены для автоматического определения примесей углеводородов метанового и этанового рядов, их хлорпроизводных, фтористого водорода, хлористого водорода, окислов азота, серы, аммиака и углерода. Эти и другие вещества избирательно сорбируются на твердых селективных сорбентах и достаточно полно десорбируются с них при импульсном нагреве или элюируются при ионном обмене. В сочетании с предварительными химическими реакциями эти способы и устройства могут быть использованы, например, для определения примесей угарного газа в воздухе и газовых потоках. При анализе CO его предварительно конвертировали на гопкалите в CO_2, который сорбировали на молекулярных ситах CaA.

В процессе эксплуатации были существенно улучшены технические и метрологические характеристики хроматографов «ПАФОС»:

– увеличена чувствительность детектора по теплопроводности и регистрирующего потенциометра,

– уменьшены адсорбционные потери анализируемых примесей в газовой схеме,

– повышена степень концентрирования примесей в контурах адсорбции,

– применены новые фторполимерные материалы и изделия в газовой схеме, обеспечившие надежную работу приборов на агрессивных фторсодержащих средах,

– разработаны и применены новые средства метрологического обеспечения измерений.

Эти усовершенствования были реализованы в конструкции двухконтурного специализированного промышленного хроматографа «ТОКСИГАЗ», предназначенного для определения примесей фтористого водорода в воздухе рабочих зон и в выбросных технологических газах.

3.5. Специализированный промышленный хроматограф «ТОКСИГАЗ»

3.5.1. Значение аналитического контроля примесей HF в воздухе рабочих зон

В воздухе химических производств, в которых получают и перерабатывают фторсодержащие вещества, возможно одновременное появление примесей фтористого водорода и большого числа других неорганических и

органических соединений фтора, а также хлора и брома, многие из которых близки по структуре и физико-химическим свойствам, но резко отличаются друг от друга по токсичности. Фтористый водород по характеру токсического воздействия относится к веществам, раздражающим слизистые оболочки, оказывающим наркотическое и удушающее воздействие. Предельно допустимая концентрация HF в воздухе рабочей зоны ПДКрз=0,5 мг/м^3. Он является высокотоксичным веществом 2-го класса опасности [16].

Фтористый водород – ценный химический продукт. С целью сокращения и устранения его потерь в технологических процессах, обеспечения безопасных условий труда и уменьшения загрязнения окружающей среды наряду с технологическими и организационно-техническими мероприятиями необходим автоматический избирательный высокочувствительный контроль концентрации HF в воздухе и достоверное определение его количества в организованных выбросах. Методы и средства определения примесей HF в воздухе рассмотрены в приложениях 14 и 15. Проведенный анализ показал, что к наиболее эффективным промышленным методам определения примесей HF в воздухе относятся хроматографические методы.

3.5.2. Достоинства хроматографа «ТОКСИГАЗ»

В хроматографах «ТОКСИГАЗ» для определения примесей HF в воздухе были применены:

– способ НСП, обеспечивающий наиболее представительный отбор примесей HF на анализ из контролируемого воздуха;

– способ уменьшения адсорбционных потери HF в пробоотборных линиях и других элементах блока пробоотбора и пробоподготовки;

– способ снижения влажности контролируемого потока воздуха;

– селективный адсорбент для концентрирования примесей HF в диапазоне ПДКрз;

– конструкция адсорбционной колонки для концентрирования примесей HF в диапазоне ПДКрз;

– коррозионностойкие в среде HF материалы и изделия из фторполимеров;

– конструкция крана-переключателя газовых потоков, надежно работающая под давлением и под вакуумом;

– фторполимерный носитель и фторхлоруглеродная неподвижная жидкая фаза для хроматографического разделения примесей HF с другими газами;

– технология изготовления фторполимерного сорбента;

– конструкция высокочувствительного коррозионностойкого детектора по теплопрводности для агрессивных фторсодержащих сред;

– конструкции фторопластовых стабильных источников микропотоков HF «Микрогаз» и динамические установки «МИКРОГАЗ» для непрерывного приготовления поверочных газовых смесей (ПГС) примесей HF в воздухе.

3.5.3. Схемы хроматографов «ТОКСИГАЗ» для определения HF в воздухе

Десятилетний опыт непрерывного хроматографического определения примесей фторорганических соединений в воздухе рабочих и производственных зон, в организованных и неорганизованных выбросных технологических газах, реализованный в хроматографах «ПАФОС», позволил разработать конструкции промышленных анализаторов примесей HF и других агрессивных и токсичных газов «ТОКСИГАЗ».

Функционально-структурные схемы одноточечного и многоточечного хроматографов «ТОКСИГАЗ-1» и «ТОКСИГАЗ-2» приведены на рис. 3.6 и 3.7.

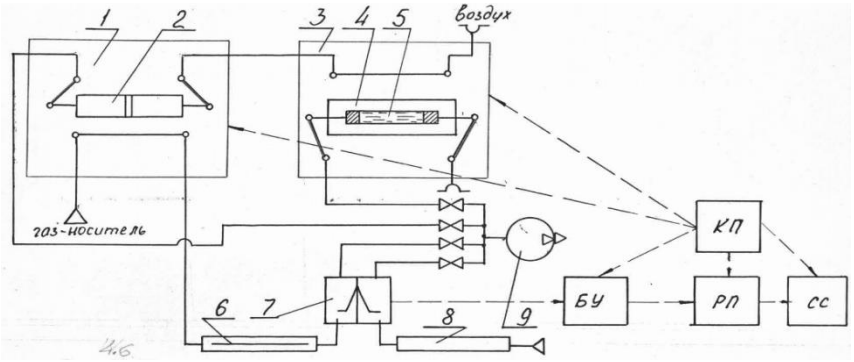


Рис. 3.6. Функциональная схема одноточечного хроматографа «ТОКСИГАЗ-1»

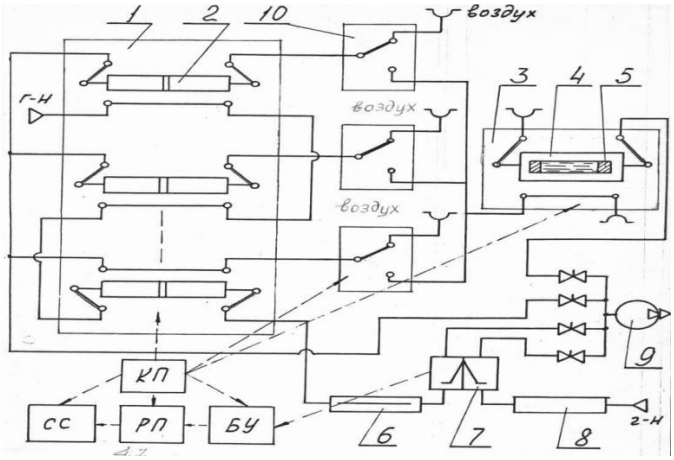


Рис. 3.7. Функциональная схема многоточечного хроматографа «ТОКСИГАЗ- 2»

Газовые схемы приборов содержат: адсорбционные колонки (2), включаемые с помощью переключателя (1) поочередно в линию контролируемого потока воздуха или в газовую схему хроматографа последовательно с хроматографической колонкой (6); детектор по теплопроводности (7); термостатирующую колонку (8); вакуум-насос (9); диффузионный дозатор (4) со стабильным источником микропотока фтористого водорода (5), включаемые в схему прибора краном-переключателем (3), кран-переключатель (10) для проверки и градуировки многоточечного прибора. Элементы 6, 7, 8 термостатируются в термостатах хроматографов. Элементы 1, 2, 3, 9, 10 входят в схему пробоотбора контролируемого воздуха. Эта схема содержит также фильтры и индикаторы расходов контролируемых потоков воздуха и газа-носителя. Элементы 3, 4, 5 составляют блоки градуировки приборов.

Электрические схемы каждого хроматографа включают в себя блок управления с источником питания, измерительную схему, схему установки нуля, регистрирующий прибор, схему сигнализации и командный прибор.

3.5.3.1. Фильтры газов в хроматографе «ТОКСИГАЗ»

Схемы подготовки газов предусматривают: очистку контролируемого воздуха от влаги и механических примесей; дополнительную осушку и очистку газа-носителя, газа-разбавителя в блоке градуировки командного воздуха. Все элементы и соединительные линии в схемах подготовки газов, соприкасающиеся с контролируемым воздухом, выполнены из фторопластов или защищены фторопластами для уменьшения адсорбции анализируемых примесей в схемах пробоотбора и пробоподготовки, а также в других элементах газовых схем хроматографов. В состав схем подготовки газов вошли фильтры от механических примесей в анализируемом газе, газе-носителе и командном воздухе, а также в продувочном газе пробоотборных линий (при необходимости), вентили, индикаторы расхода анализируемых потов газа и газа-носителя, регуляторы давления и расхода вспомогательных газов, вакуум-насос с фильтром-поглотителем фтористого водорода на входе.

Конструкции фильтров анализируемого газа (воздуха) представлены на рис. 3.8.

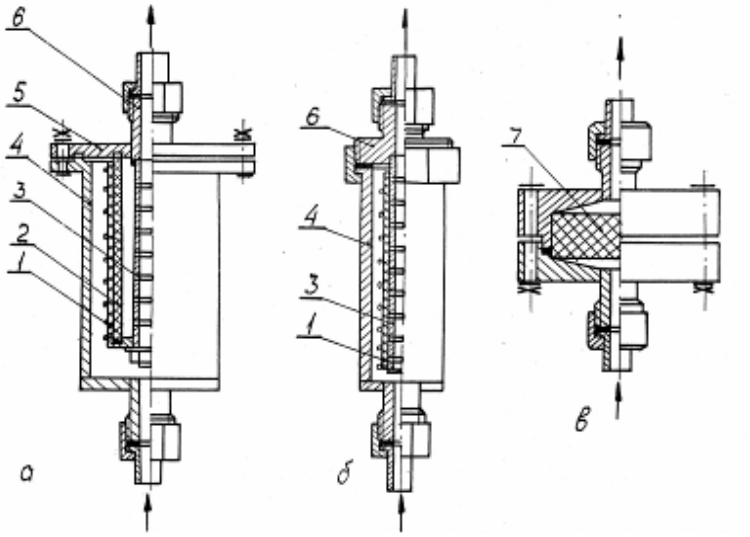


Рис. 3.8. Фильтры анализируемого газа:
а – фильтр металлокерамический с фторопластовой лентой, б – фильтр фторопластовый рукавный, в – фильтр фторопластовый мембранный, 1 – пористая лента из фторопласта-4, 2 – пористый металлокерамический элемент (никелевый), 3 – рубка, 4 – корпус, 5 – крышка, 6 – штуцер, 7 – пористая пластина из Ф-4

В зависимости от объекта контроля в точке отбора воздуха на анализ были применены никелевый металлокерамический фильтр с пористой лентой из фторопласта-4 (рис. 3.8а), рукавный фторопластовый фильтр (рис. 4.8б) или мембранный фторопластовый фильтр (рис. 3.8в). На рис. 3.9 показаны конструкции сорбционных фильтров-осушителей газа-носителя, командного воздуха, заполненных молекулярными ситами Na X, периодически

регенерируемых с помощью встроенного в фильтр электронагревателя (рис. 3.9а) и со сменным фильтрующим патроном (рис. 3.9б).

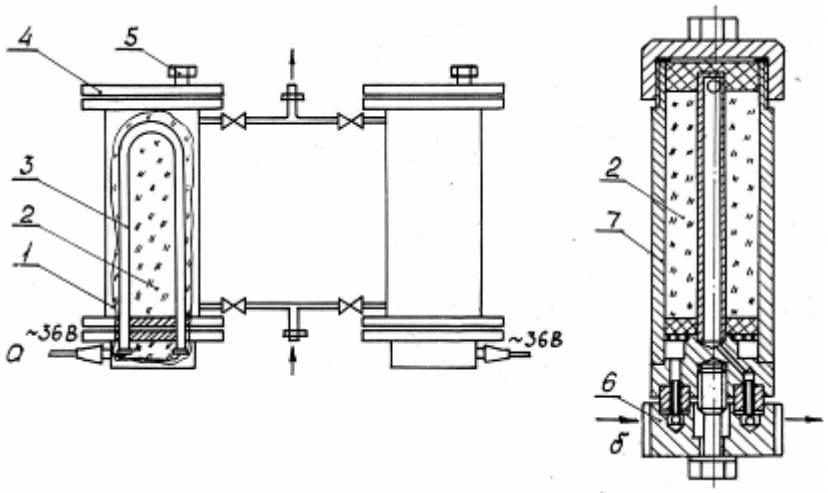


Рис. 3.9. Фильтры-осушители:
а – с регенерацией сорбента, б – со сменным патроном, 1 – корпус, 2 – сорбент, 3 – нагреватель, 4 – крышка, 5 – штуцер, 6 – плата, 7 – сменный патрон

Линии в схемах пробоотбора и подготовки вспомогательных газов фторопластовые из Ф-4Д и Ф-4МБ. Арматура в схеме подготовки газов изготовлена из стали 12Х18Н10Е, никеля, монель-металла или медных сплавов с последующим никелированием.

Перед включением хроматографа в работу была предусмотрена операция пассивации всех элементов газовых схем пробоотбора и пробоподготовки. Она производилась в течение не менее 24 часов продувочным газом (воздухом), в линии которого был установлен СИМПГПА «Микрогаз» фтористого водорода.

3.5.3.2. Адсорбционная колонка для предварительного концентрирования примесей HF

Для адсорбции примесей HF в диапазоне концентраций 0,1–10,0 мг/м^3 из постоянного потока воздуха, отбираемого на анализ при температуре окружающей среды, был разработан новый твердый селективный сорбент: гранулированный фтористый натрий, с размером час-тиц 0,5–1,0 мм, содержавший 10 масс. % фторида калия, сплошной пленкой покрывавшего частицы NaF. Упругость паров HF над Na F при 20 ^{0}C около 10^{-3} мм рт. ст., что соответствует концентрации HF в воздухе 5,3 мг/м^3, или более 10 ПДКрз. Упругость паров HF над KF примерно в 100 раз ниже, чем над Na F, поэтому применение KF позволило устранить влияние выделения HF из NaF на концентрирование примесей HF из воздуха. Чистый фтористый калий гидрофилен и не мог быть использован в качестве адсорбента, так как при адсорбции HF образуются полигидрофториды калия, что приводит к сплавлению сорбента и быстрому выходу его из строя. Добавка указанного количества KF к NaF оказалась достаточной для обеспечения динамической емкости сорбента

до проскока HF в диапазоне измеряемых концентраций в течение выбранного цикла пробоотбора. Гранулированный фтористый натрий препятствовал сплавлению фтористого калия и обеспечивал стабильную работу сорбента в режиме многократной сорбции, десорбции и регенерации. Колонка была изготовлена из никелевой трубки длиной 450 мм, диаметром 10 мм, имела U-образную форму и устанавливалась вертикально. Рабочая часть колонки, заполненная сорбентом, была длиной 300 мм с сечением в форме плоской щели площадью S=48мм^2. Для снижения предела обнаружения HF при цикле пробоотбора 20 мин расход воздуха через колонку при адсорбции был установлен 300 мл/мин, а при десорбции в хроматографическую колонку 40–60 мл/мин.

Линейная скорость газового потока – 0,1 м/сек. При выбранных значениях времени пробоотбора, длины работающего слоя сорбента и диапазона изменения концентрации HF обеспечивалась полная адсорбция его примесей без проскока через слой сорбента и требуемое время его защитного действия.

Нагрев каждой адсорбционной колонки был контактный. Электрическая схема содержала отдельные трансформаторы для каждой колонки и тиристорное реле времени. Температура десорбции HF была выбрана 450 ^{0}C, а время термодесорбции – 120 сек.

3.5.3.3. Кран-переключатель газовых потоков агрессивных сред

Для переключения адсорбционной колонки из контура адсорбции в контур анализа был разработан мембранный восьмиходовой двухпозиционный кран-переключатель газовых потоков агрессивных сред, работающий как под давлением, так и при вакууме. Конструкция крана показана на рис. 3.10.

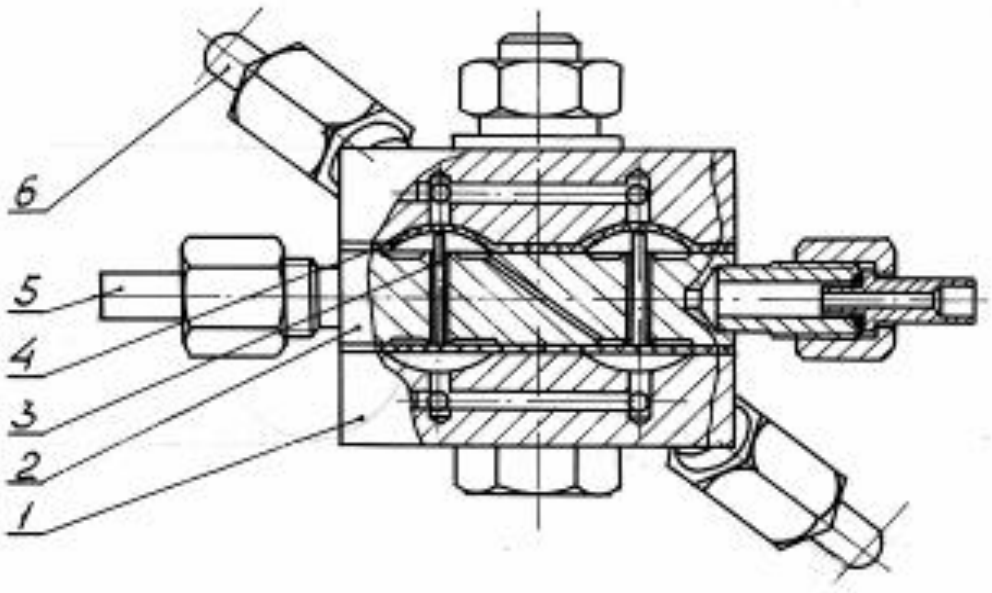


Рис. 3.10. Кран-переключатель газовых потоков хроматографа «ТОКСИГАЗ-Ф»: 1 – крышка, 2 – корпус, 3 – толкатель, 4 – мембрана, 5 – штуцер коммутируемого газового потока, 6 – штуцер командного воздуха

Этот кран отличался от известных применением комбинированных мембран из прорезиненной ткани и пленки из фторопласта-4, применением толкателей, свободно установленных в каналах средней пластины крана между мембранами и средней пластиной, изготовленной из никеля или из монель-металла, высокой коррозионной стойкостью, широким диапазоном рабочих температур, уменьшенным объемом камер и простотой изготовления. В кране могут быть использованы металлические никелевые мембраны. Для включения источника микропотоков HF в контур анализа применен четырехходовой двухпозиционный кран-переключатель.

3.5.3.4. Фторполимерные сорбенты для хроматографического разделения агрессивных фторидов

Для разделения газовых смесей, содержащих F_2, HF, UF_6, Cl_2 и HCl, в качестве носителей и сорбентов выбрали фторопласт-4,фторопласт-4Д, фторопласт-3, фторопласт-40, а в качестве неподвижной фазы – фторхлоруглеродные жидкости, например марки СПМ-Н (упругость паров 0,1 мм рт. ст. при 170^{o}C).

Были разработаны новые способы получения фторопластовых носителей и пропитки их фторхлоруглеродной жидкой фазой. Применение сорбентов, изготовленных по предложенным способам, обеспечило требуемую селективность разделения определяемых компонентов и повышение стабильности результатов хроматографического анализа.

Адсорбционные свойства фторопластовых носителей и адсорбентов зависят от режима термообработки выбранной для приготовления адсорбента партии материала, физико-химических и физико-механических характеристик этой партии: термостабильности, температур потери прочности и начала разложения, величины удельной поверхности, размера частиц и размера пор.

Исходные фторполимеры, используемые для приготовления адсорбентов – легкокомкующиеся (фторопласт-4) или мелкосыпучие (фторопласт-4Д и фторопласт-3) материалы.

Основным недостатком применявшихся ранее методик приготовления фторопластовых носителей и адсорбентов был широкий температурный и временной диапазоны их термообработки. Если учесть, что поверхность исходного материала при обработке уменьшается, например, у фторопласта-4, в 5–10 раз (с 1–2 м^2/г до 0,2–0,4 м^2/г), то можно объяснить, почему это приводит к большому разбросу и нестабильности адсорбционных свойств полученных носителей и сорбентов.

3.5.3.4.1. Методика приготовления фторопластовых сорбентов

Для получения свободно-сыпучих адсорбентов с частицами определенных размеров легким прессованием готовили тонкие пластины (толщиной 1–2 мм) из навесок этих материалов, термообрабатывали их, прокаливая при температуре, близкой к температуре начала разложения материала, охлаждали, размалывали и отсеивали фракции с частицами требуемых размеров. Основными операциями разработанной методики были следующие:

1) определение необходимого количества исходных материалов: фторопласта-4 марки А (ГОСТ 10007-72) и фторопласта-3 марки III (ГОСТ 13744-68) с поверхностью 1,5–2,0 $м^2/г$;

2) прессование пластин постоянных размеров (например, 100×100× 1,5 мм) с постоянным удельным давлением прессования из постоянных навесок исходного материала;

3) спекание пластин из фторопласта-4 при температуре 380±5 ^{0}C, а из фторопласта-3 – при температуре 270±5 ^{0}C;

4) выбор постоянного времени спекания в пределах от 15–20 мин;

5) охлаждение пластин до комнатной температуры в вытяжном шкафу;

6) измельчение и помол пластин на лабораторной мельнице в течение 5–15 с;

7) рассев полученных частиц на фракции 0,25–0,5 мм, 0,5–1,0 мм и >1,0 мм;

8) определение необходимого количества неподвижной фазы, например фторуглеродной жидкости марки СПМ-Н;

9) пропитка выбранной фракции полученного хроматографического носителя неподвижной жидкой фазой в заданном количестве, например от 5 до 15 весовых частей на 100 весовых частей носителя с использованием в качестве растворителя неподвижной фазы фторорганической жидкости, например фреона-113, в который полностью погружают носитель на заданное время, например на 72–120 часов;

10) испарение растворителя при температуре 25±5 ^{0}C и атмосферном давлении.

Процесс пропитки малопористых, инертных и гидрофобных носителей, таких как фторопласт-4 и фторопласт-3 фторорганическим растворителем, который смачивает эти фторполимеры, вызывает при длительном воздействии набухание их частиц и увеличение размеров пор. Это позволяло нанести неподвижную фазу на поверхность более мелких пор носителя, распределить ее более равномерным тонким и плотным слоем и обеспечить лучшее удерживание неподвижной фазы слабыми адсорбционными силами носителя. Уменьшение температуры и разрежения при отдувке растворителя позволяло предотвратить частичное испарение неподвижной фазы вместе с растворителем. Выбор более узких и легковоспроизводимых режимов изготовления и термообработки пластин позволяет увеличить стабильность параметров носителей и сорбентов, изготовленных из них.

Применение фторполимерных сорбентов, изготовленных по предложенному способу, подтвердило уменьшение летучести неподвижной фазы и повышение стабильности сорбентов в хроматографических колонках.

Как хроматографические сорбенты и носители используются также неполярные химически и биологически инертные фторопластовые сорбенты с увеличенной удельной поверхностью до (5–40 $м^2/г$) в форме граулированных и термообработанных порошков Ф-40Б, Ф-4ДРС, Ф-2М, Ф 4Д.

Продукты термической деструкции политрифторхлорэтилена – фторуглеродные и фторхлоруглеродные неподвижные жидкие фазы 11ф, 12Ф, 13Ф, СПМН – обеспечили возможность разделения высокополярных легкосорбирующихся реакционно-способных соединений фтора, хлора, агрессивных неорганических фторидов и хлоридов, фреонов, фтормономеров и других фторорганических веществ.

Методика нанесения неподвижной жидкой фазы на носитель из фторопласта-4 была разработана с учетом небольшой удельной поверхности, слабых адсорбционных свойств и олигофобности фторполимерного носителя.

Выбранный режим пропитки таких малопористых, инертных и гидрофобных носителей, как фторопласт-4 фторорганическим растворителем, который смачивает Ф-4 и вызывает при длительном воздействии набухание его частиц и увеличение размеров пор, позволил наносить неподвижную фазу на поверхность более мелких пор носителя и распределять ее более равномерным тонким и плотным слоем. Разработанный способ обеспечил лучшее удерживание СПМ-Н слабыми адсорбционными силами носителя и предотвратил частичное испарение ее вместе с растворителем.

Накопленный опыт применения таких фторополимерных адсорбентов и носителей для хроматографического разделения агрессивных неорганических фторидов подтвердил правильность разработанной методики их получения.

3.5.3.5. Хроматографическая колонка для разделения фторидов

Для разделения смесей летучих агрессивных фторидов были разработаны фторопластовые хроматографические колонки в форме толстостенных трубок из фторопласта-4Д со слоем сажи на внутренней поверхности. Они обеспечили малую газопроницаемость стенок колонок и позволили устранить зависание неэлектропроводного фторполимерного сорбента при набивке колонок вследствие наведения статического электрического заряда на поверхности колонок. Длина колонок L = 3 м, внутренний диаметр Dвн = 3 мм. Колонка после набивки фторполимерным сорбентом свертывалась в спираль диаметром d=200 мм. Толщина стенки трубки была h = 1,0 мм

Для увеличения времени межремонтного пробега колонки, повышения воспроизводимости времен удерживания разделяемых компонентов, а также для снижения трудоемкости изготовления колонок и замены сорбента были разработаны фторопластовые твердотельные хроматографические колонки. Они представляли собой пористые пластины из Ф-4, пропитанные фторхлоруглеродной жидкостью марки СПМ-Н по описанной выше технологии. Каждая пластина уплотнялась между двумя стальными фланцами, на внутренних поверхностях которых в форме архимедовых спиралей были нарезаны каналы с полукруглым сечением. Острые края каналов сжимали пористую пластину, образовывалась спиральная фторопластовая колонка. В стенки фланцев врезались штуцера для присоединения газовых линий. Хроматографы с такими колонками без отказов работали в течение нескольких лет в производственных условиях [3].

3.5.3.6. Особенности конструкции детектора по теплопроводности для агрессивных сред

В хроматографе «ТОКСИГАЗ» был применен детектор по теплопроводности с четырьмя чувствительными элементами, собранными в корпусе из никеля или монель-металла, ранее разработанный для детектирования фтора, фтористого водорода и других неорганических фторидов. В течение более 10 лет детектор без отказов работал в промышленных хроматографах ХП АС и ХП АФС, предназначенных для контроля состава агрессивных фторсодержащих сред.

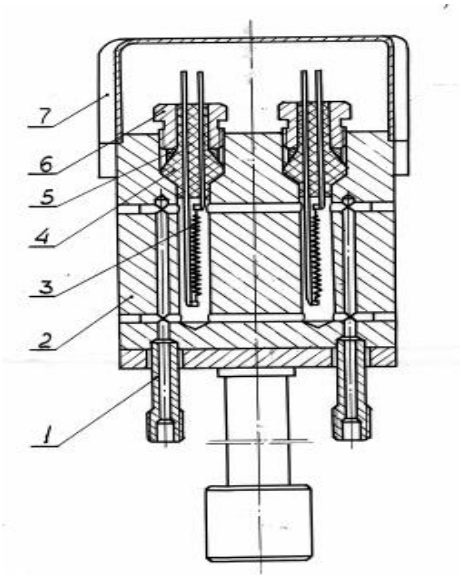


Рис. 3.11. Детектор по теплопроводности хроматографа «ТОКСИГАЗ Ф»: 1 – штуцер, 2 – корпус, 3 – чувствительный элемент, 4 – изолятор, 5 – шайба, 6 – гайка, 7 – крышка

Отличительные особенности конструкции этого детектора (рис. 3.11) состоят в том, что чувствительные элементы выполнены в форме спиралей из никелевой проволоки диаметром 0,03 мм, закреплены в двух никелевых токоподводах диаметром 1,0 мм, которые уплотнены в втулке из фторопласта-4. Электрическое сопротивление чувствительного элемента R=40±0,1Ом при T=20 ^{0}C. Объем камеры, в которую устанавливается чувствительный элемент, V=0,5–0,8 см^3.

С целью повышения чувствительности была предусмотрена разработка конструкции термокондукометрического детектора для контроля агрессивных сред с уменьшенным объемом камер и проволочными или пленочными чувствительными элементами из материалов с высокими значениями удельного электрического сопротивления и температурного коэффициента сопротивления.

3.5.4. Результаты опытной эксплуатации хроматографа «ТОКСИГАЗ»

Специализированный хроматограф «ТОКСИГАЗ», изготовленный на базе промышленного хроматографа ХП-АС для контроля состава агрессивных сред, прошел опытную эксплуатацию на заводе полимеров КЧХК в

производстве фтористого водорода. В течение зимних месяцев, когда относительная влажность атмосферного воздуха не превышала 40%, пик HF разделялся с пиком влаги. Прибор работал достаточно устойчиво, измеряя концентрацию HF в диапазоне 0,5–10 мг/м$^{3.}$ Выходы из строя в основном были связаны с повышением загазованности воздуха контролируемых рабочих зон вследствие утечек HF из-за нарушения герметичности работающего технологического оборудования (неорганизованных выбросов) и проведением ремонтных работ. Были случаи, когда прибор зашкаливал, и после окончания загазованности приходилось продувать пробоотборные линии и газовую схему прибора воздухом. Но весной, когда относительная влажность воздуха вырастала до 90–100% и концентрация H_2O на пять порядков превышала концентрацию HF, пик влаги полностью закрывал пик HF, и разделить их без существенной потери его было невозможно. Поэтому пришлось ограничить применение этого способа определения примесей HF технолого-аналитическим контролем, например не влажных технологических выбросных газов.

Для измерения концентрации примесей фтористого водорода во влажном воздухе нами был предложен эффективный высокочувствительный и избирательный ионохроматографический способ непрерывного раздельного определения анионов и катионов в влажных газовых потоках [48]. Он был реализован в хроматографе «ТОКСИГАЗ-ФИ».

3.6. Схемы специализированных промышленных хроматографов «ТОКСИГАЗ-Ф»

Накопленный опыт разработки, изготовления и эксплуатации более 40 промышленных хроматографов «ПАФОС», предназначенных для непрерывного автоматического контроля ЗВ в воздухе рабочих зон и выбросных технологических газах, позволил разработать на новой элементной базе схемы многоточечных специализированных промышленных газовых хроматографов. В их комплект входили многоканальные термодесорберы и диффузионные дозирующие устройства – внутренние и внешние стандарты, примененные для проверки работы приборов в комплекте с системами пробоотбора и пробоподготовки.

Для калибровки аналитических комплексов, включавших в себя системы пробоотбора, пробоподготовки и метрологического обеспечения измерений, были разработаны и применены стабильные источники микропотоков газов и паров СИМГПА «Микрогаз» и динамические установки «МИКРОГАЗ» для непрерывного приготовления поверочных газовых смесей с заданными концентрациями примесей анализируемых веществ.

3.6.1. Лабораторный автоматизированный хроматограф «ТОКСИГАЗ-ФЛ»

В специализированном лабораторном многоточечном автоматизированном хроматографе «ТОКСИГАЗ-ФЛ» (рис. 3.12) к адсорбционной колонке, предназначенной для концентрирования примесей, десорбируемых с ПСТ, был присоединен многоканальный термодесорбер (рис. 3.13), а в линию продувочного газа был включен диффузионный дозатор с газом-меткой. С его помощью осуществлялся внутренний контроль работы хроматографа.

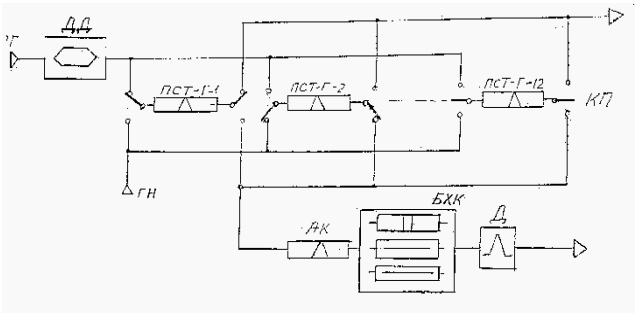


Рис. 3.12. Схема многоточечного лабораторного автоматизированного специализированного газового хроматографа «ТОКСИГАЗ-ФЛ» с использованием газа-метки в потоке продувочного газа: ПГ – продувочный газ; ДД – диффузионный дозатор; ПСТГ-1–ПСТГ-12 – пробоотборные сорбционные трубки газов; КП – кран-переключатель; АК – адсорбционная колонка; Г-Н – газ-носитель; БХК – блок хроматографических колонок; Д – детектор

3.6.2. Многоточечный пробоотборник-концентратор МПК-12

Схема МПК-12 содержит 12-ходовой поворотный кран-переключатель газовых потоков. К нему подсоединялись 12 пробоотборных линий от точек пробоотбора или линий продувочного газа и 12 пробоотборных сорбционных трубок (рис. 3.13). Во время работы они поочередно переключались из контуров адсорбции в контур анализа, продувались газом-носителем, в который при импульсной термической десорбции дозировались сконцентрированные примеси анализируемых газов и подавались в хроматографическую колонку газоаналитического прибора (хроматографа).

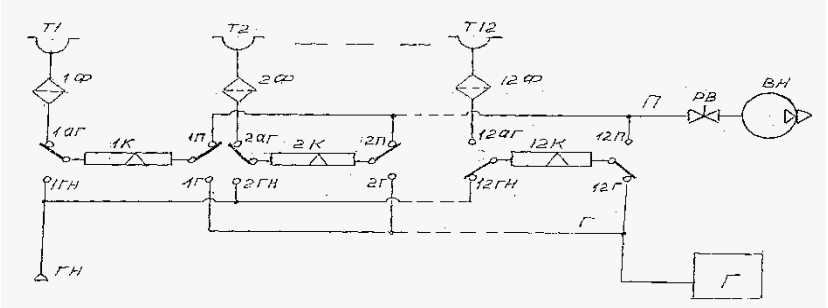


Рис. 3.13. Схема многоточечного пробоотборника-концентратора (термодесорбера) МПК-12: 1Ф–12Ф – фильтры – осушители газа; 1К–12К – концентраторы (ПСТ); 1Г–12Г – каналы отбора Т1–Т12 – точки пробоотбора, 1АГ–12АГ – каналы пробоотбора анализируемого газа в газоанализатор (хроматограф); 1П–12П – каналы продувки ПСТ; РВ – регулирующий вентиль; ВН – вакуумный насос; Г – газоаналитический прибор (хроматограф)

3.6.3. Многоточечный промышленный газовый хроматограф «ТОКСИГАЗ-ФП»

В схеме многоточечного промышленного газового хроматографа «ТОКСИГАЗ-ФП» (рис. 3.14) в линию газа-носителя включен СИМГПА «Микрогаз» с газом-меткой, который сорбировался в ПСТ, когда она включалась в контур анализа, и до начала импульсной термической десорбции СИМГПА продувался потоком газа-носителя. Так производился внутренний контроль работы хроматографа и проверялась его градуировка. При включении диффузионных дозаторов с газом-меткой в линии пробоотбора (1Т-12Т), которые подсоединены к поворотному крану-переключателю (ПКП), осуществлялся внешний контроль работы хроматографа. Специализированные промышленные газовые хроматографы «ТОКСИГАЗ-ФП» были разработаны на базе хроматографов «ХП-499» общепромышленного назначения.

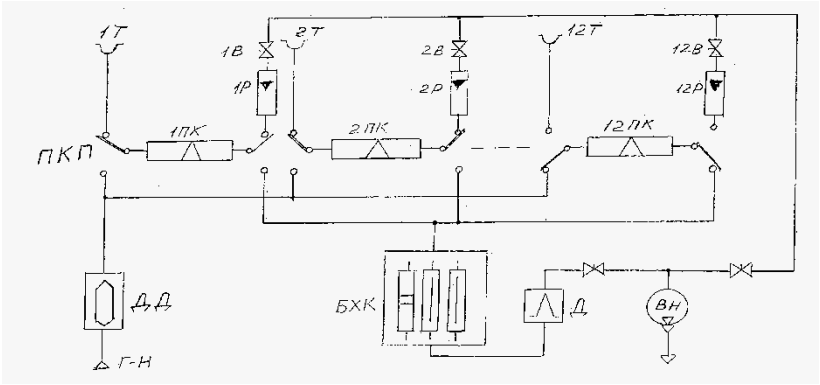


Рис. 3.14. Схема многоточечного промышленного специализированного газового хроматографа «ТОКСИГАЗ-ФП»: 1Т-12Т – точки отбора проб; ПКП – поворотный кран-переключатель; 1В–12В – регулирующие вентили; 1ПК–12ПК – адсорбционные колонки (ПСТ); ГН – газ-носитель; БХК – блок хроматографических колонок; 1Р–12Р – ротаметры; ДД – диффузионный дозатор; Д – детектор; ВН – вакуумный насос

3.6.4. Многоточечный промышленный ионный хроматограф «ТОКСИГАЗ-ФПИ»

Для определения примесей HF, HCl, SO_2, NO_2 NH_3 во влажном воздухе рабочих зон и выбросных технологических газах был разработан способ промышленного автоматического и лабораторного автоматизированного ионохроматографического анализа. Способ заключался в непрерывном хемосорбционном отборе проб анализируемых примесей на волокнистых ионообменных нетканых материалах ВИОН и периодической десорбции сконцентрированных ЗВ жидким элюентом в ионный хроматограф (рис. 3.15). В контролируемых зонах были установлены автоматизированные пробоотборные устройства с ПСТ щелочных и кислых газов, а также твердых аэрозолей. Периодически, например один раз в смену или в сутки, производили замену отработавших ПСТ, перевозили их в лабораторию, устанавливали в лабораторный ионный хроматограф и выполняли анализ проб HF, сконцентрированных на ВИОН.

Разработанный способ может быть реализован в одноканальном или многоканальном лабораторном автоматизированном или промышленном автоматическом ионных хроматографах «ТОКСИГАЗ-ФЛИ» или «ТОКСИГАЗ-ФПИ».

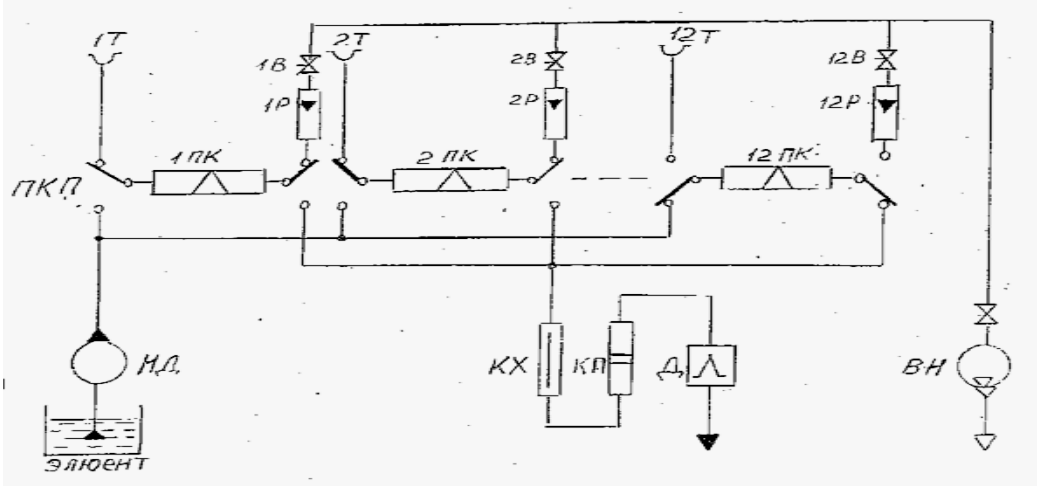


Рис. 3.15. Схема многоточечного промышленного ионного хроматографа «ТОКСИГАЗ–ФИ» для анализа примесей HF, HCl, NO_2, SO_2, CO_2, NH_3 в воздухе: НД – насос-дозатор, ПКП – поворотный кран-переключатель, 1ПСТ–12ПСТ – пробоотборные сорбционные трубки, 1Т–12Т – точки пробоотбора

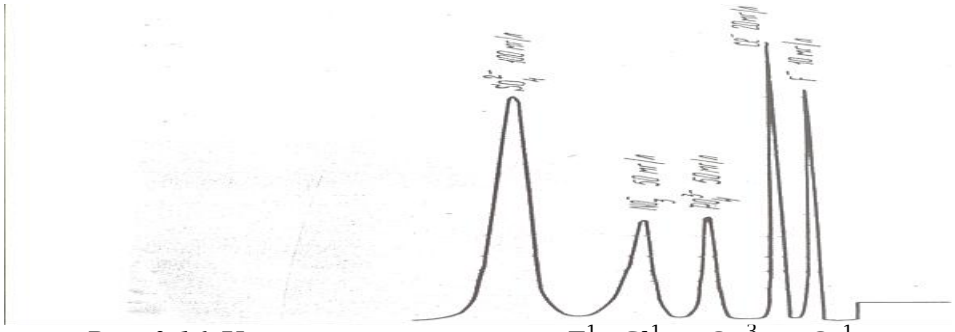


Рис. 3.16. Хроматограмма анионов F^{1-}, Cl^{1-}, PO_4^{3-}, NO_3^{1-} на хроматографе «ТОКСИГАЗ-ФИ»

В схеме многоточечного хроматографа «ТОКСИГАЗ-ФПИ» с помощью вакуум-насоса ВН через пробоотборные сорбционные трубки 1ПСТ-12ПСТ одновременно производится НСП из контролируемых точек 1Т-12Т. Заданный расход анализируемого воздуха устанавливается регулирущими вентилями 1В-12В по ротаметрам 1Р-12Р. Поочередно каждая ПСТ переключается из контура пробоотбора в контур анализа и промывается 3–5-кратным объемом элюента. Десорбированные примеси дозируются в хроматографическую колонку, разделяются на отдельные компоненты и поступают в подавительную колонку, в которой подавляется электропроводность элюента, а анализируемые компоненты с высокой электропроводностью детектируются электрокондуктометрическим детектором на фоне элюента низкой электропроводности. В ионном хроматографе «ТОКСИГАЗ-ФПИ». Пробоотборные линии, ПСТ, кран-переключатель, хроматографическая колонка, вентили, трубки, коммутирующие элементы аналитической схемы

прибора изготовлены из фторопластов или с их применением. В хроматографической колонке использованы фторполимерный носитель и фторхлоруглеродная неподвижная жидкая фаза.

Отличительной особенностью конструкции разработанного прибора стала фторполимерная мембранная подавительная система. Впервые в стране трубка на основе окиси гексафторпропилена с сульфокатионитовыми ионогенными группами была применена для непрерывного подавления электропроводности катионообменного элюента в промышленном ионном хроматографе. Подавительная колонка представляла собой фторполимерную трубку марки ТФ-4СК L = 20 м, $D_{нар.}$ = 0,9 мм, $D_{вн}$ = 0,3 мм, свернутую в спираль и помещенную в сосуд из фторопласта-4, через который пропускали раствор 2М H_2SO_4 для непрерывной регенерации колонки. Другой особенностью хроматографа «ТОКСИГАЗ-ФПИ» был фторопластовый электрокондуктометрический детектор с углеродными электродами, пригодный для детектирования агрессивных сред.

Заключение

1. На базе специализированных промышленных хроматографов «ПАФОС» Кирово-Чепецкого химического комбината по его техническому заданию и при участии его специалистов в Дзержинском ОКБА НПО «Химавтоматика» были разработаны и освоены в производстве специализированные промышленные газовые хроматографы «ТОКСИГАЗ», «МИКРОФТОР» и «ЦВЕТ-ЭКО». Они предназначены для экомониторинга примесей фторхлорорганических и других токсичных веществ в воздухе рабочих и жилых зон. В 2013 году СКБ «Хромааналитик» приступило к разработке и изготовлению модернизированных специализированных промышленных аналитических комплексов серии «ТОКСИГАЗ-Ф» для непрерывного автоматического и автоматизированного контроля загрязняющих веществ в воздухе рабочих и жилых зон, а также выбросных газов.

2. Метрологическое обеспечение разработанных на основе НХМА хроматографов осуществляется динамическими методами с помощью стабильных источников микропотоков газов, паров и аэрозолей СИМГПА «Микрогаз» и динамических установок «МИКРОГАЗ-ФМ» для непрерывного приготовления газовых смесей в рабочих условиях.

3. НХМА – это новое направление автоматического и автоматизированного промышленного газоаналитического контроля.

4. НХМА позволили упростить, повысить надёжность, точность и информативность определения примесей газов в воздухе и технологических газовых потоках.

5. Разработаны и внедрены в производство специализированные промышленные одноконтурные, двухконтурные, одноточечные и многоточечные хроматографические комплексы для непрерывного оперативного контроля и статистического учета загрязнения воздуха рабочих и жилых зон и выбросных технологических газов.

ГЛАВА 4
ПРИМЕНЕНИЕ НХМА В ЭАК, ТОАК И ТЕАК

4.1. Перспективы НХМА

Непрерывные хроматографические методы анализа могут найти широкое применение в промышленности, экологии и токсикологии. В техногенных и природных динамических объектах на предприятиях и в промышленных зонах они заменили периодический анализ непредставительных разовых проб непрерывным достоверным анализом процессов, происходящих в них. НХМА развиваются благодаря созданию специализированных аналитических комплексов, содержащих:

– средства непрерывного сорбционного пробоотбора (НСП);

– схемы автоматического или автоматизированного анализа отбираемых проб газохроматографическими, ионохроматографическими и другими методами;

– устройства метрологического обеспечения измерений динамическими методами в условиях, соответствующих рабочим;

– системы компьютерной обработки результатов измерений.

Промышленные специализированные аналитические комплексы на основе НХМА используются:

- в эколого-аналитическом контроле загрязняющих веществ в воздухе рабочих, производственных, санитарно-защитных и жилых зон;
- в технолого-аналитическом контроле газовых потоков, например выбросных технологических газов;
- в токсикологическом контроле продуктов и товаров производственного и бытового назначения;
- в исследовании физико-химических свойств сорбентов;
- в индивидуальном химическом дозиметрическом контроле;
- в определении технических характеристик биоиндикаторов;
- в исследовании чувствительности и избирательности химических сенсоров.

4.2. Система непрерывного ЭАК воздуха рабочих зон «ТОКСИГАЗ-ВРЗ »

Система «ТОКСИГАЗ-ВРЗ» предназначена для непрерывного автоматического и автоматизированного контроля примесей токсичных фторорганических и хлорорганических соединений, фтористого водорода, хористого водорода, аммиака и других неорганических веществ в воздухе рабочих зон химических и других производств.

Автоматический контроль основан на применении специализированных промышленных хроматографов «ТОКСИГАЗ-ВЗР», «ПАФОС», «МИКРОФТОР» и других приборов с непрерывным сорбционным пробоотбором и хроматографическим анализом сконцентрированных примесей. В производствах из каждой контролируемой рабочей зоны в хроматографы, установленные в помещениях для котрольно-измерительных приборов (КИП), по фторопластовым линиям отбираются постоянные потоки воздуха. Содержащиеся в нем анализируемые примеси непрерывно концентрируются в ПСТ на твердых селективных сорбентах, периодически десорбируются в хроматографическую колонку, разделяются на отдельные компоненты, детектируются и регистрируются.

При автоматизированном контроле контуры НСП и анализа разделены во времени и пространстве. В контролируемых рабочих зонах установлены пробоотборные устройства, например такие как АПВ или АПУ, содержащие ПСТ, с помощью которых производится НСП ЗВ. Несколько раз в смену или в сутки заменяют отработанные ПСТ и направляют в лабораторию, установив на их место новые. Отработанные ПСТ подключают к многоточечному автоматизированному лабораторному хроматографу «ТОКСИГАЗ-ФЛ», поочередно десорбируют сконцентрированные ЗВ в хроматографическую колонку и анализируют их.

Компьютерные программы обеспечивают хранение полученной информации, позволяют достоверно рассчитывать среднесменные, среднесуточные, среднемесячные и среднегодовые концентрации загрязняющих веществ в контролируемых зонах и принимать правильные технические и управленческие решения.

4.3. Система непрерывного ЭАК атмосферного воздуха «ТОКСИГАЗ-АВ»

4.3.1. Назначение

Система «ТОКСИГАЗ-АВ» предназначена для автоматизированного определения среднесуточных концентраций HF, HC1, NO_2, SO_2, NH_3, CO, CO_2, $C1_2$, некоторых алканов, алкенов, аренов, их галогенопроизводных, твердых аэрозолей в атмосферном воздухе жилых и промышленных зон и, одновременно, для оперативной индикации повышения загазованности контролируемых зон наиболее опасными загрязняющими веществами (ЗВ), например HF, Cl_2, NH_3. Перечень анализируемых веществ определяется свойствами объектов контроля. Цель – достоверный статистический учет и оперативная индикация загрязнения воздуха.

4.3.2. Состав и принцип действия системы «ТОКСИГАЗ-АВ»

Система «ТОКСИГАЗ» включает в себя подсистемы пробоотбора, анализа, оперативной индикации и метрологического обеспечения измерений, а также стационарную и передвижную лаборатории.

Действие подсистем пробоотбора, анализа и статистического учета ЗВ основано на непрерывном автоматическом отборе среднесуточных проб атмосферного воздуха в каждой контролируемой зоне с концентрированием содержащихся анализируемых ЗВ на твердых селективных сорбентах.

Действие подсистемы анализа основано на определении сконцентрированных примесей хроматографическими, спектрометрическими, гравиметрическими и другими методами и компьютерной обработке данных.

Действие подсистемы оперативной сигнализации превышения предельно допустимых концентраций (ПДК) приоритетных ЗВ в контролируемых зонах основано на использовании сенсорных датчиков и приемопередающих устройств радиосвязи. Нижний предел обнаружения анализируемых ЗВ в системе «ТОКСИГАЗ» не выше 0,5 $ПДК_{сс}$ при использовании ПСТ и не выше 10 $ПДК_{мр}$ при использовании сенсорных датчиков оперативной индикации и сигнализации (ДОС).

Действие системы метрологического обеспечения измерений основано на использовании непрерывных динамических методов приготовления поверочных газовых смесей с примесями анализируемых веществ и проведении калибровки и проверки работы приборов и ПСТ в условиях, соответствующих рабочим.

4.3.3. Структура, оборудование и приборы системы «ТОКСИГАЗ-АВ»

Структурная схема системы непрерывного промышленного эколого-аналитического контроля загрязнения атмосферного воздуха городов и промышленных зон «ТОКСИГАЗ-АВ» представлена на рис. 4.1.

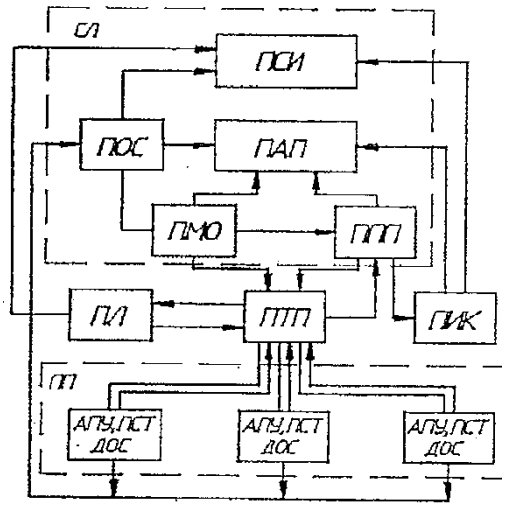


Рис. 4.1. Структурная схема системы эколого-аналитического контроля «ТОКСИГАЗ-АВ»: ПП – подсистемы пробоотбора, СПП1 – СПП15 – стационарные пробоотборные посты, включающие в себя: АПУ – автоматизированные пробоотборные устройства, ПСТ – пробоотборные сорбционные трубки, ДОС – датчики оперативной сигнализации (сенсоры), ПИК – подсистему индивидуального контроля, ПЛ – передвижную лабораторию, СЛ – стационарную лабораторию, ППП – подсистему подготовки проб, ПМО – подсистему метрологического обеспечения, ПОС – подсистему оперативной сигнализации, ПСИ – подсистему сбора информации, ПТП – подсистему транспортировки проб, ПАП – подсистему анализа проб

Система «ТОКСИГАЗ-АВ» – это комплекс технических средств, содержащий: – стационарные пробоотборные посты (СПП), оснащенные автоматизированными пробоотборными устройствами (АПУ) с разным числом АФ и ПСТ в зависимости от технических требований к контролю в зоне;

– стационарную лабораторию (СЛ), включающую многоканальные десорберы, газовые и ионные хроматографы, газоанализаторы и газосигнализаторы, микропроцессорные устройства для обработки, хранения и передачи результатов анализов;

– средства метрологического обеспечения измерений;

– устройства для приготовления сорбентов и снаряжения ПСТ;

– комплекс метеорологических приборов для измерения атмосферного давления, температуры и влажности воздуха, скорости и направления ветра.

СПП представляют собой металлические шкафы, в которых размещены АПУ, снабженные комплектом ПСТ, побудителями и индикаторами расхода воздуха, а также сенсорные датчики оперативной сигнализации ЗВ.

К постам подводятся линия электрического питания напряжением 220 В переменного тока. Мощность, потребляемая СПП, не более 50 Вт.

В системе «ТОКСИГАЗ» может быть от 5 до 15 (а также до 25) СПП, в каждом из которых установлено от 2 до 5 АПУ, снабженных 3–5 ПСТ и 1 АФ. Число и модели СПП и АПУ согласовываются с заказчиком.

Аналитическая аппаратура, вычислительная техника, вспомогательные устройства размещены в стационарной лаборатории (СЛ). Минимальный набор аналитических приборов в СЛ: два газовых хроматографа «ТОКСИГАЗ-Ф АВ», два многоканальных ионных хроматографа, две динамические установки для приготовления поверочных газовых смесей (ПГС) типа «МИКРОГАЗ-ФМ» с комплектом стабильных источников микропотоков газов и паров «Микрогаз», лабораторные аналитические весы, например ВЛР-200, микроаналитические весы, рентгеноспектральный анализатор «СПЕКТРОСКАН», приборы метеорологического контроля.

Вспомогательное оборудование: нагревательная печь, сушильный шкаф, технические весы ВЛА-500, вакуум-насос, лабораторная мельница, набор сит, химическая посуда.

Вычислительная техника: персональные компьютеры с набором периферийных блоков, обеспечивающих ввод, обработку, хранение, распечатку, визуальное наблюдение и передачу данных.

СЛ обеспечивается электрическим питанием, сжатыми газами и водой как газоаналитическая лаборатория.

В комплект подсистемы транспортировки проб может быть включена автомашина, предназначенная для ежедневной доставки новых ПСТ на СПП, а отработанных трубок – в СЛ. Автомашина в комплекте оборудования системы «ТОКСИГАЗ» предназначена для ежедневной доставки новых АФ и ПСТ на СПП, а отработанных – в СЛ и для использования в качестве передвижной лаборатории.

Идентификация источников загрязнения атмосферного воздуха в контролируемых зонах производится путем сопоставления результатов анализов

с паспортными данными источников выбросов, но с учетом атмосферных условий и характера функционирования технологического оборудования в промышленных зонах.

Система «ТОКСИГАЗ» достаточно универсальна и может быть доработана в соответствии с требованиями заказчика.

4.3.4. Методическое обеспечение системы «ТОКСИГАЗ-АВ»

Для методического обеспечения системы «ТОКСИГАЗ-АВ» разработаны методики хроматографического анализа с НСП, предварительным концентрированием анализируемых ЗВ и динамической метрологической аттестацией их в рабочих условиях. Этим обеспечиваются правовые основы использования системы непрерывного экологического контроля ЗВ в воздухе жилых и промышленных зон «ТОКСИГАЗ-АВ».

Система «ТОКСИГАЗ-АВ» предусматривает круглосуточную работу СПП с ежедневной проверкой исправности АПУ и других установленных в них технических средств и одно- или двухсменную работу СЛ (в зависимости от нагрузки).

4.3.5. Подсистема пробоотбора и пробоподготовки

В системе «ТОКСИГАЗ-АВ» НСП содержащихся в воздухе ЗВ производится на твердых селективных сорбентах, помещенных в ПСТ и аэрозольные фильтры (АФ). Ежесуточно отработанные ПСТ и АФ заменяются новыми.

Подсистема пробоотбора и пробоподготовки ППП-1 включает в себя от пяти до 15(25) стационарных пробоотборных постов (СПП), в каждом из которых размещено от двух до пяти АПУ. Состав СПП согласовывается с заказчиком.

СПП представляет собой металлический шкаф, в котором размещены АПУ, установлены пробоотборные линии и клеммники для электрических проводов. Габаритные размеры СПП для двух АПУ 500х600х800 мм. Масса около 50 кг.

АПУ – металлическая панель, на которой размещены соединенные последовательно: АФ для улавливания твердых аэрозолей, ПСТ-К и ПСТ-А для хемосорбции катионов и анионов щелочных и кислых неорганических газов и паров; ПСТ-Г для адсорбции примесей органических газов окиси и двуокиси углерода из контролируемого газового потока, индикатор расхода, регулирующий вентиль и побудитель расхода воздуха. Габаритные размеры АПУ 250х550х140 мм, масса не более 10 кг.

АПУ работают непрерывно круглосуточно при температуре, давлении и влажности окружающего воздуха. Расход воздуха через ПСТ и АФ на АПУ поддерживается в диапазоне от 6 до 60 л/ч с погрешностью не более ± 10%. Замена отработанных ПСТ и АФ новыми производится дежурным персоналом ЭЛ, который объезжает СПП на машине для транспортировки проб. В качестве твердых селективных сорбентов используются аэрозольные фильтры АФА-В20 на основе ткани ФПП-15 (ткани Петрянова), волокнистые ио-

нообменные нетканые материалы ВИОН, углеродные и алюмосиликатные молекулярные сита, силикагели и другие отечественные сорбенты, выпускаемые в промышленном масштабе, например стиросорб.

Диапазон концентраций сорбируемых ЗВ от 0,5 до 1000 $ПДК_{СС.}$

Время защитного действия слоев сорбентов до проскока ЗВ должно быть не менее 24 час.

Пробоотборные линии – трубки из фторопласта-4Д. Элементы АПУ, соприкасающиеся с контролируемым воздухом, выполнены из фторопласта-4, никеля и стали 12х18Н10Т. ПСТ и АФ легко снимаются и устанавливаются на АПУ, в конструкциях которых исключены стеклянные детали и резиновые трубки.

Пробы ЗВ, отобранные на ПСТ и АФ, анализируются хроматографическими, гравиметрическими и спектрометрическими методами в течение смены или суток после поступления в лабораторию и могут храниться в ней в качестве арбитражных проб.

ППП, содержащая 15 СПП с 2 АПУ в каждом, обеспечивает подготовку и отбор от 40 до 180 проб ежесуточно.

Достоинства ППП «ТОКСИГАЗ» по сравнению с действующими системами пробоотбора и пробоподготовки:

– повышение представительности пробоотбора и достоверности анализов отобранных проб;

– повышение точности анализов;

– снижение предела обнаружения анализируемых ЗВ;

– уменьшение трудоемкости пробоотбора и увеличение производительности анализов отобранных проб;

– нетрудоемкость в обслуживании, эксплуатационная надежность, малое энергопотребление.

4.3.6. Автоматизированное пробоотборное устройство АПУ

Автоматизированные пробоотборные устройства АПУ-1111, АПУ-1112 и АПУ-1113 предназначены для непрерывного сорбционного отбора среднесуточных проб ЗВ из атмосферного воздуха в контролируемых зонах. АПУ могут быть использованы для отбора среднечасовых, среднесменных, среднесуточных и других интегральных проб ЗВ в воздухе рабочих зон и выбросных газах. АПУ могут быть использованы для непрерывного сорбционного отбора проб газовыделений из строительных материалов и изделий в процессах их изготовления, хранения и эксплуатации. АПУ содержат соединенные последовательно аэрозольный фильтр (АФ), пробоотборные сорбционные трубки катионов (ПСТ-К), анионов (ПСТ-А) и газов (ПСТ-Г), индикатор расхода воздуха, регулирующий вентиль и побудитель расхода воздуха. Все элементы АПУ смонтированы на стальной панели. Пробоотборные и соединительные линии-трубки из фторопласта-4Д. Элементы АПУ, соприкасающиеся с контролируемым воздухом, выполнены из фторопласта-4, никеля, стали 12Х18Н10Т. Исключены стеклянные детали и

резиновые трубки. ПСТ и АФ легко снимаются и устанавливаются на панели АПУ. АПУ снабжены устройствами учета количества отобранного на анализ воздуха. АПУ устанавливают на стационарных пробоотборных постах СПП-1, СПП-2,СПП-3.

4.3.7. Технические характеристики АПУ

1. Сорбируемые вещества: твердые аэрозоли; $H^+(H_2O)$, NH_4^+; F", Cl"; NO_2"; NO_3"; SO_3^{2-}"; SO_4^{2-}; – $CHCl_3$, C_2CI_4, C_2H_5CI; CO; CO_2; $C_2C1_3F_3$; $C_2Br_2F_4$; $C_2H_2F_2$; C_2C1F_3; C_2F_4; C_3F_6; C_6H_5OH.

2. Диапазон концентраций ЗВ, сорбируемых из атмосферного воздуха, от 0,5до1000ПДК$_{сс}$.

3. Твердые селективные сорбенты, использованные в АПУ:
аэрозольные фильтры АФА-В20; волокнистые ионообменные нетканые материалы ВИОН – АН-1, АН-3, КН-1, КН-3, углеродные и алюмосиликатные молекулярные сита; углеродные нетканые волокнистые материалы УНВМ; силикагели.

4. Время защитного действия слоев сорбентов до проскока ЗВ не менее 24 часов при максимальном заданном расходе контролируемого воздуха.

5. Диапазон установки расхода контролируемого воздуха при пробоотборе – от 6 до 60 л/ч.

6. Предел допускаемой основной погрешности установки расхода контролируемого воздуха при пробоотборе – не более ± 4%.

7. Предел допускаемой основной погрешности поддержания заданного расхода контролируемого воздуха за 24 часа – не более ± 10%.

8. Питание АПУ от сети переменного тока 220 ± 4 В, 50 Гц.

9. Потребляемая мощность не более 10 Вт.

10. Габаритные размеры 250х550х120 мм. 11. Масса не более 6 кг.

АПУ обеспечивают: повышение чувствительности пробоотбора и достоверности анализа отобранных проб; снижение предела обнаружения анализируемых веществ; уменьшение трудоемкости и увеличение производительности анализа; сокращение объема препаративных работ перед проведением анализа; одновременный селективный отбор отдельных проб ЗВ на разных сорбентах и раздельный анализ их различными методами.

4.4. Индивидуальный химический дозиметрический контроль

НХМА могут быть эффективно использованы при индивидуальном химическом дозиметрическом контроле с активным и пассивным пробоотбором. В первом случае через ПСТ, помещенную в кармане спецодежды, с помощью автономного портативного побудителя расхода из зоны дыхания контролируемого человека непрерывно отбирается заданный постоянный поток воздуха. Во втором – пассивный дозиметр прикрепляется к одежде в зоне дыхания. Сорбированные примеси ЗВ по окончании рабо-

ты (смены) анализируются хроматографическими методами. Режимы сорбции и десорбции у химических дозиметров определяется в условиях, соответствующих их работе, с помощью СИМГПА «Микрогаз» и установки «МИКРОГАЗ».

4.5. Биоиндикаторы и биоанализаторы в ЭАК, ТоАК и ТеАК

Биоиндикаторы и биоанализаторы (БИ и БА) получают все большее применение в ЭАК, ТоАК и ТеАК. Во многих случаях они успешно заменяют инструментальные методы и средства аналитического контроля. Наряду с стационарными, переносными и передвижными техническими средствами измерений БИ и БА используются в вооруженных силах РФ для оперативной интегральной качественной и количественной оценки загрязнения почвы, воды, воздуха в местах дислокации и передвижения войск [61, 62].

Аналитическое приборостроение выпускает широкую номенклатуру технических средств измерения состава и свойств токсичных химических веществ, загрязняющих воздух, воду и почву. Но инструментальными методами контролируют лишь менее 10% ЗВ, так как разработка и производство специализированных приборов требуют больших материальных и трудовых затрат. Поэтому актуальность и практическое значение БИ и БА в аналитическом контроле ЗВ постоянно увеличиваются.

Разработанные на основе НХМА специализированные промышленные хроматографы для анализа атмосферного воздуха «ТОКСИГАЗ-АВ» и динамические установки для непрерывного приготовления газовых смесей с микропримесями ЗВ «МИКРОГАЗ-ФМ» могут быть применены для качественного и количественного измерения воздействия отдельных ЗВ и их суммы на растения в течение заданного времени. Эти приборы могут быть использованы также для создания, поддержания и непрерывного измерения состава защитных атмосфер в климатических камерах при биологических исследованиях. Биоиндикаторы и биоанализаторы позволят проводить достоверный мониторинг загрязнения динамических объектов. Они необходимы не только для субъективной качественной оценки, но и для объективного количественного измерения загрязнения объектов [8]. Функциональные схемы установок для автоматизированного и автоматического исследования технических и метрологических характеристик биоиндикаторов и биоанализаторов приведены на рис. 4.2 (а и б).

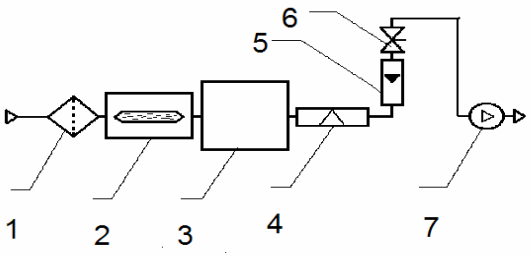


Рис. 4.2а. Функциональная схема установки для автоматизированного исследования технических характеристик биоиндикаторов: 1 – фильтр; 2– СИМГПА «Микрогаз», 3 – климатическая камера; 4 – адсорбционная колонка, 5 – ротаметр, 6 – регулирующий вентиль, 7 – вакуумный насос

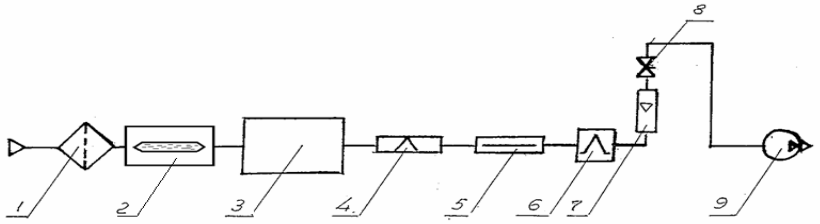


Рис. 4.2б. Функциональная схема установки для автоматического исследования характеристик биоиндикаторов и биоанализаторов: 1 – фильтр, 2 – установка «МИКРОГАЗ» с СИМГПА«Микрогаз», 3 – климатическая камера, 4 – адсорбционная колонка, 5 – хроматографическая колонка, 6 – детектор, 7 – ротаметр, 8 – регулирующий вентиль, 9 – вакуумный насос

4.6. Промышленный хроматографический контроль состава, расхода и количества выбросных технологических газов

Одна из главных задач ЭАК – определение источников выбросов загрязняющих веществ (ЗВ) в атмосферу путем контроля экологически значимых параметров технологических процессов, прежде всего состава, расхода и количества выбросных технологических газов – организованных выбросов. В мировой практике существует два подхода к нормированию выбросов ЗВ в атмосферу. Первый состоит в том, что контролируют количество ЗВ, поступающих в окружающую среду в единицу времени (г/с, кг/ч, т/год) от каждого источника выбросов. Общее количество выброса ЗВ не должно оказывать отрицательного воздействия на природные экосистемы, в том числе на человека, то есть критерием допустимого количества выбросов является ассимиляционный потенциал территории: промышленной зоны, города, области, региона, государства. Исходя из него, устанавливают количество ЗВ, которое допускается выбрасывать на каждой территории. Такой подход принят в ряде стран Западной Европы, в Японии. Он обусловлен относительно малыми территориями многих государств, большой плотностью населения, трансграничным переносом ЗВ в атмосфере и другими экологическими факторами.

Второй подход, принятый, в частности, в России, состоит в соблюдении санитарно-гигиенических нормативов выбросов ЗВ, количество которых

должно быть таким, чтобы суммарная концентрация их в атмосферном воздухе контролируемой жилой зоны (Σci) от одного источника выбросов не превышала предельно допустимой концентрации (ПДК а.в.сс)

$$\Sigma ci \leq \text{ПДК а.в.сс.} \qquad (4.1)$$

При этом не учитывается ассимиляционный потенциал территории, и в случае работы нескольких предприятий с несколькими источниками выбросов допускается превышение ПДК ЗВ в воздухе контролируемой зоны.

Принципиальным недостатком этого подхода является то, что количество выброса ЗВ на выходе каждого источника не измеряется, а рассчитывается на основе результатов периодических определений концентрации ЗВ. Системы очистки выбросных газов относятся к нестационарным системам, поскольку изменения количества ЗВ, поступающих на очистку, носят случайный характер и производительность систем нестабильна во времени. Но пробы газов для анализа ЗВ отбирают в случайные моменты времени, не связанные с характером технологических процессов и особенностями функционирования оборудования. При этом значения расхода выбросных газов выбирают постоянными по паспортной производительности насосов и компрессоров систем очистки или устанавливают путем периодических измерений расходов выбросных газов анемометрами, трубками Пито и другими лабораторными приборами. Такой подход характеризуется недопустимо большой погрешностью измерения количества ЗВ в выбросных газах. Он приводит к отчуждению больших территорий, отводимых под санитарно-защитные зоны, допускает злоупотребления в учете выбросов ЗВ и экологические нарушения. Результатом их можно считать постоянный рост числа городов и промышленных зон с неблагоприятными для жизни человека условиями.

Разработан способ достоверного промышленного газохроматографического контроля состава, расхода и количества ЗВ в выбросных технологических газах. Он основан на том, что в контролируемый газовый поток добавляют известный постоянный микропоток газа-метки, перемешивают их, непрерывно или периодически отбирают пробы контролируемой газовой смеси и, анализируя их газохроматографическим методом, определяют состав ЗВ и концентрацию каждого компонента смеси, включая газ-метку. По концентрации газа-метки определяют расход выбросного газа в период отбора пробы и рассчитывают количество каждого выбрасываемого ЗВ и их общую массу за этот период.

В зависимости от технических характеристик и особенностей работы объекта контроля, а также ожидаемых значений амплитуды и частоты колебаний расхода газа, состава и концентраций ЗВ, их классов опасности, пробоотбор может быть разовым мгновенным, разовым сорбционным, непрерывным или непрерывным сорбционным.

В зависимости от особенностей технологического процесса, токсикологических свойств анализируемых ЗВ и допустимой стоимости аналитического контроля газохроматографический анализ может быть непрерывным или периодическим, автоматическим или автоматизированным, а аналитическая аппаратура может быть одноканальной или многоканальной.

При автоматическом анализе заданный постоянный поток газа непрерывно отбирают из контролируемого источника выброса и направляют по фторопластовой трубке в схему пробоподготовки хроматографа, установленного в специальном помещении вдали от источника выброса. Пробоотбор и анализ производятся автоматически по заданной программе.

При автоматизированном анализе в потоке выбросного технологического газа устанавливают устройство дозирования газа-метки. С помощью автоматизированного пробоотборного устройства (АПУ), включающего в себя одну или несколько соединенных последовательно ПСТ с разными твердыми селективными сорбентами, индикатор расхода с регулирующим вентилем и побудитель расхода газа в режиме НСП отбирают заданный постоянный поток контролируемого газа. Периодически один раз в смену или в сутки отработанные ПСТ заменяют новыми и включают их в работу. Отработанные ПСТ направляют в лабораторию, устанавливают в многоканальный термодесорбер газового хроматографа и, поочередно десорбируя сконцентрированные примеси, анализируют их. В этом случае с помощью одного газового хроматографа обеспечивается контроль количества ЗВ в выбросных газах большого числа источников выбросов и осуществляется многоканальный контроль.

Метрологическое обеспечение измерений может производиться в условиях, соответствующих рабочим, с помощью стабильных источников микропотоков газов, паров и аэрозолей (СИМГПА) «Микрогаз» и динамических установок «МИКРОГАЗ-ФМ». Способ промышленного газохроматографического контроля состава, расхода и количества технологических газов был разработан и внедрён в производство на КЧХК.

Правильный непрерывный автоматический газохроматографический контроль нестационарных потоков технологических выбросных газов обеспечила установка, функциональная схема которой приведена на рис. 4.3. Она содержит устройство для дозирования в контролируемый газовый поток известного постоянного потока газа-метки (4) и газовый хроматограф с НСП (11). Выбросные газы из технологического аппарата (1) выбрасываются по трубе (2). В эту трубу из баллона (9) через редуктор (8), регулятор расхода (7), индикатор расхода (6) и вентиль (5) непрерывно подается газ-метка с известным массовым расходом. С помощью сужающего устройства (3) он перемешивается с выбросными газами. Из полученной газовой смеси непрерывно через вентиль (10), переключатель (12) на ПСТ (13) отбираются анализируемые газы. Используются две ПСТ, которые поочередно могут быть включены в контур адсорбции или в контур анализа. Сконцентрированные примеси периодически кратковременным нагревом ПСТ десорбируются в хроматографическую колонку (14), разделяются на компоненты и детектируются детектором (15). Сигналы детектора регистрируются самопишущим прибором (16) и обрабатываются вычислительным устройством (17). По концентрации газа-метки рассчитывают расход выбросных газов, а зная их состав, определяют количество каждого анализируемого ЗВ и вычисляют

средние значения выбросов за каждый цикл анализа, смену, сутки или другой отчетный период.

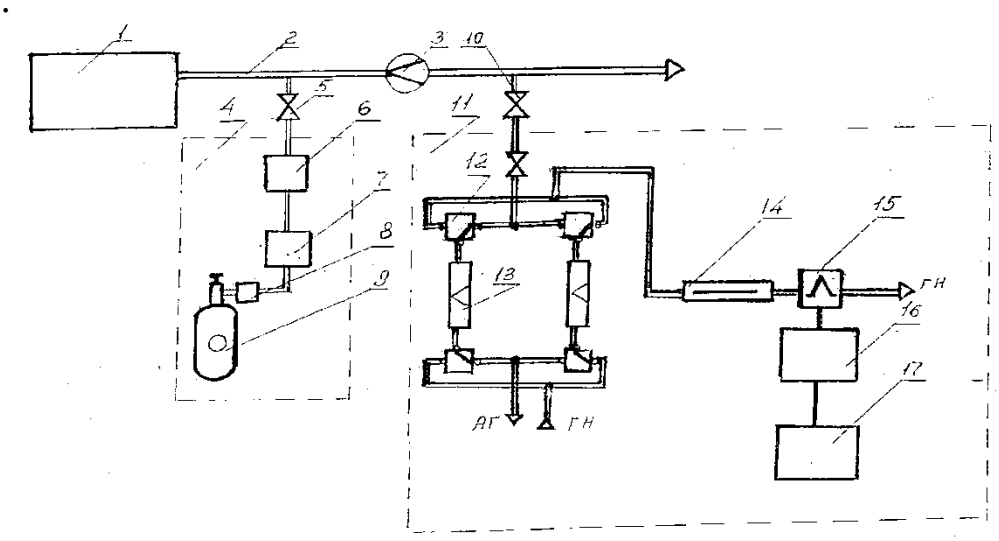


Рис. 4.3. Хроматографическая установка для контроля состава, расхода и количества выбросных газов: 1 – технологическое оборудование, 2 – трубопровод выбросных газов, 3 – сужающее устройство для перемешивания выбросных газов, 4 – устройство дозирования газа-метки, 5 – вентиль, 6 – ротаметр, 7 – регулятор расхода газа-метки, 8 – редуктор, 9 – емкость с газом-меткой, 10 – вентиль, 11 – газовый хроматограф «ТОКСИГАЗ-ФП», 12 – переключающее устройство, 13 – пробоотборные сорбционные трубки (ПСТ), 14 – хроматографическая колонка, 15 – детектор, 16 – регистрирующее устройство, 17 – устройство обработки данных

4.7. Промышленный контроль состава, расхода и количества природного газа

Наиболее распространенным методом измерения расхода природного газа при его добыче, очистке, транспортировке и потреблении до настоящего времени остается метод переменного перепада давления, основанный на использовании сужающих устройств (диафрагм) и дифференциальных манометров. Линейный диапазон измерения расхода этими приборами 1:3, поэтому на трубопроводах с 10–20-кратным изменением расхода газа устанавливают по несколько комплектов диафрагм с дифманометрами.

Предел основной допустимой приведенной погрешности измерения расхода природного газа этим методом не менее ±2,5%. Дополнительные погрешности связаны с зависимостью показаний расходомеров от температуры, давления, плотности и влажности контролируемого газового потока, а также от его компонентного состава.

Для учета и компенсации этих погрешностей одновременно с измерением расхода непрерывно контролируют температуру, давление, плотность и влажность газа и периодически определяют в нем содержание углеводородов, инертов (азота, кислорода, аргона, углекислого газа) или производят полный анализ природного газа хроматографическим методом.

С учетом дополнительных инструментальных погрешностей суммарная погрешность измерения расхода природного газа превышает ±10%. При этом не учитываются возможные колебания состава природного газа между периодическими анализами. Этот метод контроля расхода природного газа требует использования не менее пяти-шести разных контрольно-измерительных приборов, трудоёмок и недостаточно точен, а в случае использования метана как сырья для органического синтеза – может быть недопустим.

Разработан газохроматографический способ определения состава, расхода и количества природного газа, позволяющий производить измерения одним прибором – специализированным промышленным газовым хроматографом, автоматизировать контроль, уменьшить его трудоемкость, увеличить точность.

Разработанный способ автоматического контроля состава, расхода и количества природного газа состоит в подаче в контролируемый газовый поток постоянного известного потока примешиваемого газа (газа-метки), перемешивании его с природным газом и газохроматографическом измерении состава получаемой газовой смеси. По изменению концентрации газа-метки в этой смеси рассчитывают расход природного газа. Зная концентрацию метана в контролируемом газовом потоке и расход природного газа, определяют количество поставляемого или потребляемого метана за время контроля. Функциональная схема установки для непрерывного газохроматографического контроля состава, расхода и количества природного газа приведена на рис. 4.4.

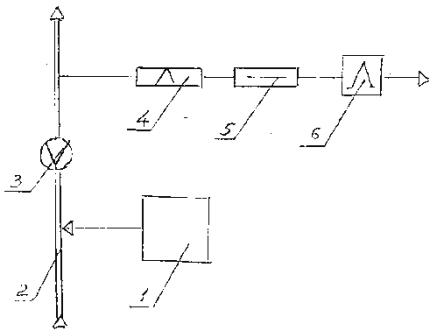


Рис. 4.4. Функциональная схема установки для газохроматографического контроля состава, расхода и количества природного газа: 1 – устройство для дозирования газа-метки, 2 – трубопровод природного газа, 3 – сужающее устройство для перемешивания газов, 4 – адсорбционная колонка, 5 – хроматографическая колонка, 6 – детектор

По увеличению содержания органических и неорганических примесей в контролируемом газовом потоке оперативно определяют нарушения технологических режимов очистки и транспортировки природного газа, управляют процессами его переработки.

В качестве газа-метки может быть выбран газ, не содержащийся в природном газе или содержащийся в нем. В последнем случае измеряют состав контролируемого газового потока до и после подачи газа-метки.

В разработанном способе определяют массовый расход газа-метки с погрешностью, не превышающей ±1,0%. Поэтому предел основной допустимой погрешности измерения концентрации, расхода и количества метана и других компонентов природного газа этим методом может быть не более ±1,5–2,5%.

Газохроматографический способ измерения состава, расхода и количества природного газа разработан на Кирово-Чепецком химическом комбинате и был внедрён для измерения состава, расхода и количества получаемого технологического газа.

4.8. Способы диагностики силового электрооборудования

4.8.1. Способ непрерывной диагностики силовых маслонаполненных трансформатоов

В изоляции обмоток маслонаполненных электрических трансформаторов во время работы развиваются дефекты, вызывающие повреждения изоляции, искру, термическую деструкцию масла и появление в нем взрывоопасных углеводородов $C_2 – C_5$ и водорода. С целью диагностики повреждений на стационарных (подстанции) и передвижных (электровозы) трансформаторах периодически один или два раза в год отбирают пробы трансформаторного масла и выполняют лабораторный газохроматографический анализ углеводородов, водорода и углекислого газа.

Действующие методики анализа, разработанные Минэнерго и Госстандартом более 30 лет назад, предусматривают отбор разовых проб масла, извлечение из него растворённых газов путём барботирования воздуха, азота или гелия и газохроматографический анализ равновесной паровой фазы. Усовершенствования методики касаются выбора оптимальных значений объема контролируемого масла, времени барботирования, температуры и других параметров, влияющих на эффективность и селективность извлечения анализируемых примесей из масла. Но они не касаются главного – обеспечения представительного пробоотбора с целью получения достоверной информации о состоянии трансформатора. Для этого необходимо знание динамики увеличения концентрации выделяющихся газов.

Разработан способ непрерывного сорбционного пробоотбора (НСП) растворенных в трансформаторном масле примесей углеводородов на твёрдых селективных сорбентах и периодического автоматического или автоматизированного газохроматографического анализа сконцентрированных примесей. Функциональные схемы разработанного способа анализа приведены на рис. 4.5 (а, б).

Этот способ реализован в промышленном хроматографе «ТОКСИ-ГАЗ-ТМ», который предназначен для автоматического непрерывного определения содержания газов и влаги, растворенных в трансформаторном масле, и применяется на электрических станциях и подстанциях для автомати-

ческой оперативной диагностики дефектов, развивающихся в силовом маслонаполненном элетрооборудовании.

Принцип действия прибора основан на непрерывном диффузионном пробоотборе газов, растворенных в трансформаторном масле, хроматографическом разделении (идентификации) их в системе хроматографических колонок, детектировании (индикации) анализируемых компонентов с помощью селективного твердоэлектролитного детектора и измерении содержания растворенной в масле влаги диэлькометрическим методом.

«ТОКСИГАЗ-ТМ» содержит блоки:

– пробоотбора и пробоподготовки газов,

– хроматографического разделения и детектирования анализируемых компонентов,

– преобразования аналоговых аналитических сигналов в дискретные электронные,

– дистанционной передачи их на компьютеры пунктов управления.

Пробоотбор производится в изотермическом режиме. Пробоотборный блок содержит противоточный теплообменник, через который непрерывно с помощью электромагнитного насоса прокачивается постоянный поток масла из контролируемого трансформатора и термостатируется при температуре 60^0С. Растворенные в масле газы диффундируют через газопроницаемую мембрану из политетрафторэтилена в находящийся под разрежением мерный цилиндр, соединенный с дозирующим объемом крана-дозатора хроматографа. Периодически каждые 3 часа накопленная в цилиндре газовая смесь продувается газом-носителем через объем крана-переключателя, дозируется в систему хроматографических колонок и разделяется на отдельные компоненты, которые детектируются, преобразуются в электронные сигналы и передаются в компьютерную информационную сеть.

«ТОКСИГАЗ-ТМ» снабжен высокочувствительным селективным амперометрическим твердоэлектролитным детектором с чувствительным элементом на основе двуокиси циркония. Это обеспечивает раздельное определение в масле примесей кислорода, водорода, метана, этана, этилена, ацетилена, оксида углерода, диоксида углерода, а также влаги в масле. Расчетным методом определяется концентрация азота, растворенного в масле.

«ТОКСИГАЗ-ТМ» позволяет непрерывно контролировать качество трансформаторного масла и получать полную информацию о динамике быстро развивающихся дефектов в маслонаполненном электрооборудовании на ранних стадиях их возникновения. Этим он принципиально отличается от периодического лабораторного хроматографического анализа реакционных газов. При этом автоматический анализ примесей углеводородов обеспечивает более высокую достоверность, чувствительность и точность, чем лабораторный.

«ТОКСИГАЗ-ТМ» – это первый интеллектуальный прибор, в котором реализован диагностический алгоритм классификации дефектов в трансформаторном масле согласно РД 153-34.0-46.302-00.

«ТОКСИГАЗ-ТМ» конструктивно представляет собой герметичный термостатированный шкаф, в котором смонтированы основные блоки. Прибор устанавливается на монтажной стойке возле контролируемого оборудования.

4.8.2. Способ непрерывной диагностики электрических генераторов с водородным охлаждением

Водород широко используется в качестве теплоносителя-диэлектрика в мощных электрических генераторах для охлаждения обмоток статора и ротора. При старении изоляции обмоток возникают микропробои, приводящие к термодеструкции изоляции и выделению в теплоноситель примесей углеводородов C_2–C_5. Концентрация их в водороде растёт, и при очередном искровом разряде в результате межвиткового короткого замыкания в обмотках происходит взрыв смеси водорода с углеводородами. Диагностика повреждения электрических генераторов производится лабораторным газохроматографическим методом с периодическим отбором разовых проб. При этом трудно оценить динамику загрязнения водорода углеводородами и оперативно осуществлять раннюю диагностику повреждения генераторов.

Предложены способы промышленного автоматического и автоматизированного газохроматографического определения углеводородов в водороде, заключающиеся в непрерывном сорбционном пробоотборе анализируемых примесей из постоянного потока водорода и периодическом газохроматографическом определении концентрации каждого из анализируемых компонентов. Функциональная схема способа приведена на рис. 4.5 (в).

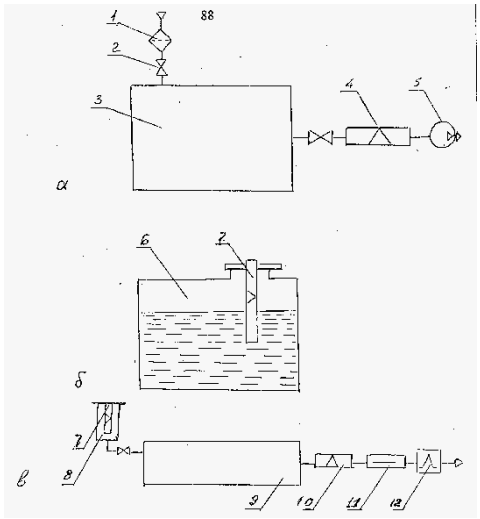


Рис. 4.5. Функциональные схемы способов контроля газовыделений из маслонаполненного и газонаполненного электрооборудования: а) схема активного диффузионного пробоотбора растворенных в масле газов, б) схема пассивного диффузионного пробоотбора растворенных в масле газов, в) схемы активного и пассивного диффузионного пробоотбора из газонаполненного электрооборудования; 1 – фильтр-осушитель воздуха, 2 – вентиль, 3 – маслонаполненное электрооборудование, 4 – пробоотборная сорбционная трубка, 5 – побудитель расхода воздуха, 6 – сосуд для пробоотбора газов из масла, 7 – пассивное пробоотборное сорбционное устройство, 8 – сосуд для пробоотбора, 9 – газонаполненное электрооборудование, 10 – адсорбционная колонка, 11 – хроматографическая колонка, 12 – детектор

4.9. Промышленный токсикологический хроматографический контроль газовыделений из веществ, материалов и изделий

Рынок наводнён бытовыми товарами из некачественных токсичных синтетических материалов. Телевидение и радио предупреждают зрителей и слушателей о грозящей им и их детям опасности. Производители и продавцы в погоне за прибылью совершают уголовно наказуемые экологические преступления, продавая товары, содержащие токсичные вещества. Индустрия «грязных» товаров бытового назначения из полимерных материалов, особенно детских товаров: игрушек, одежды, обуви, а также мебели, ковровых и строительных материалов и изделий – развивается мощными промышленными темпами, сравнимыми разве что с современным производством вооружения.

В то же время токсикологический контроль этих товаров и сырья, из которого они изготовлены, остался несовершенным лабораторным с отбором разовых проб в статических условиях, не соответствующих условиям их применения. Многие используемые средства измерений устарели. Действующие методики токсикологического контроля длинны, неточны, неинформативны, трудоёмки и дороги. Они не соответствуют современным требованиям, предъявляемым к эколого-аналитическому контролю, и не обеспечивают экологическую безопасность людей.

Основные причины несовершенства токсикологического контроля товаров: непредставительный разовый мгновенный или разовый сорбционный отбор проб; отсутствие метрологического обеспечения средств пробоотбора; проведение анализов в условиях, не соответствующих условиям применения контролируемых материалов и изделий.

Устарели и нуждаются в коренном изменении нормативные документы, регламентирующие этот контроль. Многие из них введены в действие 30–50 лет назад. Используя военную терминологию, можно утверждать, что в этой области жизни «средства нападения» во много раз превосходят «средства защиты», но такие средства защиты есть.

Уровень развития аналитической техники, современные промышленные методики и средства эколого-аналитического контроля позволяют осуществлять быстрый высокочувствительный и избирательный автоматизированный контроль газовыделений из химических веществ, материалов и изделий хроматографическими методами в динамических условиях применения товаров. Такой контроль гораздо точнее и информативнее существующего лабораторного контроля. В то же время он менее трудоёмок и гораздо дешевле его.

Разработаны методы промышленного газохроматографического контроля ЗВ, которые выделяются в воздух из контролируемых материалов и изделий. Они основаны на НСП анализируемых примесей из постоянного потока воздуха, периодическом газохроматографическом анализе сконцентрированных примесей и калибровке пробоотборных устройств вместе с аналитической аппаратурой динамическими методами в условиях, соответствующих рабочим.

В токсикологическом контроле НСП необходим и для обеспечения представительности проб, и для повышения чувствительности определения анализируемых примесей. НСП позволяет учесть характер контролируемого технологического процесса, режим работы оборудования, изменения температуры, влажности, давления атмосферного воздуха, компенсировать влияние адсорбции анализируемых примесей на элементах схем пробоотбора, пробоподготовки и анализа на правильность определения ЗВ. Благодаря этому обеспечивается представительность отбираемых проб, непрерывность и достоверность контроля.

Непрерывные диффузионный и сорбционно-экспоненциальный способы проверки калибровки комплектов аналитической аппаратуры с пробоотборными устройствами обеспечивают внутренний и внешний контроль работы приборов.

Установка контроля газовыделений УКГ, в которой реализованы эти способы пробоотбора, анализа и метрологического обеспечения измерений, представляет собой фторопластовую или металлическую камеру объёмом 20, 200 или 500 литров с нагревателем и терморегулятором, продуваемую предварительно очищенным от ЗВ атмосферным воздухом. Заданная постоянная температура в камере может поддерживаться в диапазоне от значения, на 5^0С превышающего температуру окружающего воздуха, до заданного значения, например, от 20 до 40 ^{0}С с основной абсолютной погрешностью $\pm 1^0$С, а заданная кратность воздухообмена в камере может быть установлена от 1 до 5 раз в час. На линии воздуха, выходящего из камеры, устанавливают пробоотборные сорбционные трубки (ПСТ) с твёрдыми селективными сорбентами, на которых концентрируют анализируемые примеси при температуре применения контролируемых материалов и изделий. В соответствии с требованиями в разработанной методике анализа периодически заменяют отработанные ПСТ на новые. Отработанные ПСТ доставляют в лабораторию, устанавливают в многоканальный термодесорбер хроматографа «ТОКСИ-ЗАЗ-ФЛ» и импульсным нагревом десорбируют сконцентрированные примеси в хроматографическую колонку. Разделяют их на отдельные компоненты и детектируют (рис. 4.6).

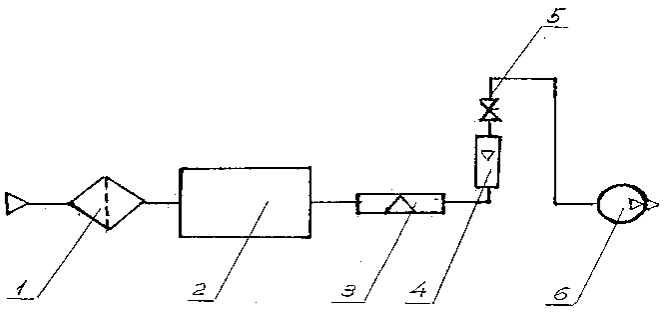


Рис. 4.6. Установка контроля газовыделений УКГ. Схема функциональная:
1 – фильтр воздуха, 2 – камера контроля газовыделений, 3 – пробоотборная сорбционная трубка ПСТ, 4 – ротаметр, 5 – регулирующий вентиль, 6 – вакуум-насос

Разработана схема автоматического контроля газовыделений. Для этого ПСТ соединяют последовательно с хроматографической колонкой и детектором специализированного газового хроматографа «ТОКСИГАЗ-ФП», и весь цикл анализа повторяется автоматически по заданной программе в течение заданного времени (суток, недель, месяцев) (рис. 4.7).

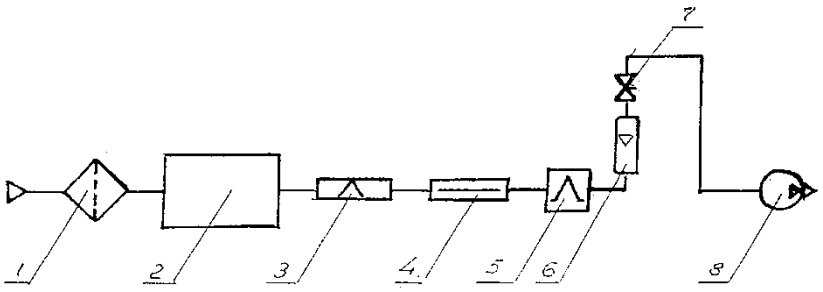


Рис. 4.7. Установка контроля газовыделений автоматическая УКГА. Схема функциональная: 1 – фильтр воздуха, 2 – камера контроля газовыделений, 3 – адсорбционная колонка (ПСТ), 4 – хроматографическая колонка, 5 – детектор, 6 – ротаметр, 7 – регулирующий вентиль, 8 – вакуум-насос

Разработана схема многоканальной установки автоматического контроля газовыделений УКГАМ. Эта схема позволяет контролировать одновременно до 12 ПСТ. Их поочередно включают в схему газового хроматографа для десорбции и анализа сконцентрированных примесей. В качестве газа-носителя в хроматографе в этом, как и в других случаях может быть использован контролируемый воздух (рис. 4.8).

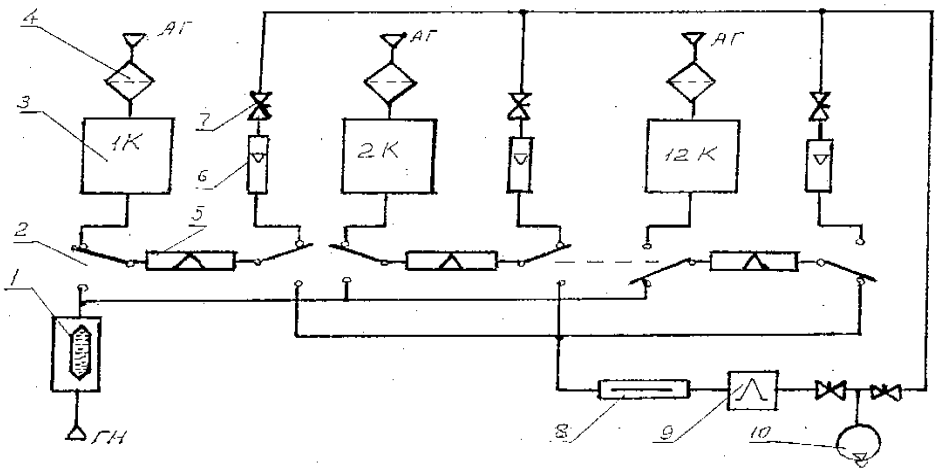


Рис. 4.8. Установка контроля газовыделений автоматическая многоканальная (УКГАМ). Схема функциональная: 1 – СИМГПА «Микрогаз», 2 – переключатель точек контроля, 3 – камеры контроля газовыделений, 4 – фильтры воздуха, 5 – адсорбционные колонки (ПСТ), 6 – ротаметры, 7 – регулирующие вентили, 8 – хроматографическая колонка, 9 – детектор, 10 – ваукум-насос

Проверку работы установок УКГ надежно обеспечивают стабильные источники микропотоков газов, паров и аэрозолей (СИМГПА) «Микрогаз», установленные в камере вместо контролируемого образца или вместе с ним,

а их калибровку – динамические установки «МИКРОГАЗ-ФМ». Рассмотренные способы анализа и устройства являются базовыми. Они иллюстрируют рациональный общий подход к промышленному высокопроизводительному токсикологическому контролю, при котором обеспечиваются единство измерений и достоверность полученных результатов.

При использовании установок УКГ благодаря НСП обеспечивается представительность отобранных проб и непрерывность контроля, повышается чувствительность и точность анализов, снижается их трудоемкость и стоимость.

Заключение

1. Непрерывные хроматографические методы анализа перспективны в промышленности, экологии и токсикологии. С их применением реализуются:

– контроль воздуха рабочих и жилых зон;

– индивидуальный химический дозиметрический контроль;

– системы непрерывного промышленного эколого-аналитического контроля загрязнения воздуха городов и промышленных зон;

– контроль состава, расхода и количества выбросных технологических газов;

– контроль состава, расхода и количества природного газа;

– диагностика повреждений маслонаполненного и газонаполненного электрооборудования;

– непрерывный газохроматографический контроль газовыделений из веществ, материалов и изделий производственного и бытового назначения;

– определение технических и метрологических характеристик биоиндикаторов и биоанализаторов;

2. В разработанных приборах и аналитических системах применены современные конструкционные материалы: фторопласты, коррозионно-стойкие металлы и сплавы, новые электронные компоненты, обеспечивающие технологичность изготовления и эксплуатационную надежность устройств.

3. Промышленному выпуску разработанных средств и систем контроля препятствует отсутствие нормативно-технической документации, регламентирующей их применение.

ГЛАВА 5
ДИНАМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

5.1. Требования к метрологическому обеспечению средств газоаналитических измерений

Динамические методы метрологического обеспечения измерений (ДММОИ) – неотъемлемая часть способов и методик газового анализа динамических объектов. ДММОИ реализуются в системах внутреннего и внешнего контроля результатов анализов. Важные условия правильного метрологического обеспечения (МО) газоаналитических измерений на динамических объектах:

– МО средств газоаналитических измерений при концентрации определяемых веществ меньше 10^{-2}% об следует производить динамическими методами;

– МО подлежат аналитические приборы в комплекте с устройствами (системами) пробоотбора и пробоподготовки;

– МО аналитических приборов и измерительных систем необходимо осуществлять в условиях, соответствующих рабочим;

– МО средств газоаналитических измерений в диапазоне макроконцентраций (10^{-2} – 10^{2}% об) также необходимо производить динамическими методами [1].

Широко применяемые до настоящего времени в сети аналитических лабораторий статические методы приготовления небольших количеств поверочных газовых смесей (ПГС) в стеклянных, пластмассовых и металлических газометрах, вакуумированных сосудах, резиновых камерах, баллонах под давлением не пригодны для градуировки и поверки газоаналитических приборов при концентрациях анализируемых веществ меньше 0,01% об. [1]. Это обусловлено адсорбцией примесей определяемых веществ на поверхностях элементов схем приготовления ПГС, отбора и анализа проб, невозможностью приготовления и хранения больших количеств ПГС, необходимых и достаточных для многократной градуировки и поверки газоаналитических приборов; малой точностью и большой трудоемкостью получения ПГС.

В диапазоне макроконцентраций (от 10^{-2} до 10^{2} % об.) статические методы получения ПГС в баллонах под давлением во многих случаях не только трудны и дороги, но и недостаточны по количеству, ассортименту и точности ПГС.

Правильное решение задачи МО газоаналитических измерений и динамических, и статических объектов контроля состоит в разработке устройств, пригодных для приготовления любых количеств ПГС динамическими непрерывными методами непосредственно потребителями по аттестованным органами Госстандарта методикам с использованием сертифицирован-

ных поверочных средств, и в проведении калибровок приборов в условиях, соответствующих рабочим [63–68].

Из известных методов непрерывного динамического приготовления ПГС наибольшее применение получили методы смешивания газовых потоков, диффузионного дозирования и экспоненциально-сорбционного приготовления ПГС. Эти методы наиболее применимы для определения метрологических характеристик газоаналитических приборов для ТеАК, ЭАК и ТоАК. Они обеспечивают:

– получение заданных концентраций определяемых веществ с требуемой точностью;

– получение ПГС в количествах, достаточных для многократной градуировки и поверки приборов;

– гомогенность потока ПГС;

– стабильность состава ПГС в течение длительного времени, не меньшего межповерочного интервала проверяемых приборов;

– устранение влияния адсорбции при приготовлении и применении ПГС на точность определения метрологических характеристик аналитических приборов и пробоотборных устройств;

– возможность приготовления и дозирования ПГС при разных значениях температуры, давления и расхода газов;

– возможность приготовления и применения ПГС в условиях эксплуатации приборов.

Вместе с тем устройства для приготовления ПГС динамическими методами должны быть технологичными в изготовлении, надежными и простыми в эксплуатации и недорогими.

5.2. Динамические способы и устройства для приготовления ПГС в диапазоне микроконцентраций

5.2.1. Смешивание газовых потоков

Динамические способы и устройства для приготовления ПГС в диапазоне микроконцентраций смешиванием газовых потоков анализируемого газа и газа-разбавителя были изучены Д. К. Коллеровым [63]. Схемы переносных и стационарных газосмесительных установок этого типа, разработанные на Кирово-Чепецком химическом комбинате и предназначенные для метрологического обеспечения (МО) измерений состава агрессивных и легкосорбирующихся фторхлорсодержащих сред (рис. 5.1), имели следующие особенности:

– на внутреннюю поверхность баллонов для исходных газовых смесей дозируемых веществ наносили коррозионностойкое и малосорбирующее фторполимерное покрытие с малой сорбционной емкостью, например, из политетрафторэтилена;

– трубки и смесители газовых потоков изготавливали из фторопласта-4;

– использовали в качестве затворной жидкости в стабилизаторах давления (маностатах) химически инертную, обладающую низкой упругостью паров перфторуглеродную манометрическую жидкость с удельной массой 2 г/см^3.

Это позволило приготавливать до 10 м^3 ПГС с примесями агрессивных и легкосорбирующихся галогеносодержащих веществ в диапазоне концентраций от 0,1 до 0,001% об. (рис. 5.2) и хранить исходные газовые смеси с концентрациями не более 0,1% об. в течение не менее месяца.

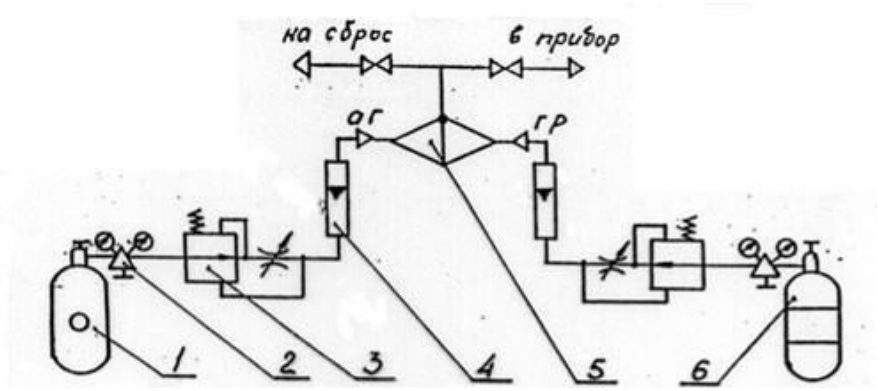


Рис. 5.1. Функциональная схема динамической газосмесительной установки смешивания потоков: 1 – баллон с анализируемым газом, 2 – редуктор, 3 – регулятор расхода, 4 – ротаметр, 5 – смеситель, 6 – баллон с газом-разбавителем

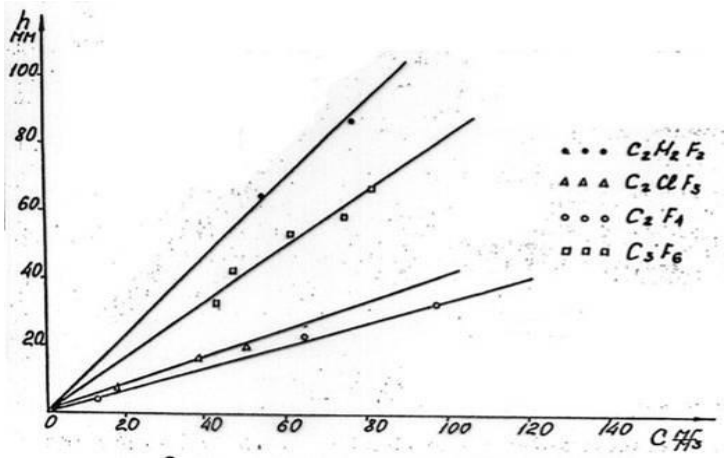


Рис. 5.2. Градуировочные характеристики хроматографа «ПАФОС-М1», полученные при использовании установки для непрерывного смешивания газовых потоков

Аттестацию этих ПГС производили по процедуре приготовления, измеряя расходы, давление и температуру газовых потоков. Относительная погрешность приготовления ПГС способом смешивания газовых потоков не более ±15 %.

Концентрацию анализируемого газа-примеси в исходной газовой смеси Сп определяли из соотношения:

$$\text{Сп} = \text{Спо} \cdot \frac{V_n}{V_p + V_n}, \qquad (5.1)$$

где Спо — концентрация основного компонента в газе-примеси, % (об.);

Vp = Vб· $\frac{P_р + P_б}{P_б}$ – объем газа-разбавителя в баллоне при температуре Т и барометрическом давлении Рб, м^3; Vб – объем баллона, м^3;

Vn = Vпо· $\frac{760(273{,}2 + T)}{273{,}2P_б}$ – объем газа-примеси в баллоне при Т и Рб, м^3.

Vпо – объем газа-примеси при Т=273,2°С и Рб=760 мм рт. ст.

Концентрацию анализируемого газа Са в ПГС определяли из соотношения расходов газовой смеси ν_1 и газа-разбавителя ν_2:

$$Са=Сп \cdot \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2} \qquad (5.2)$$

Разработанные установки были применены на Кирово-Чепецком химическом комбинате в середине 60-х годов XX века для градуировки и проверки сходимости, стабильности и других метрологических характеристик первых промышленных хроматографических анализаторов фторорганических соединений в воздухе типа «ПАФОС» в комплекте с системами отбора проб.

У установок для приготовления ПГС, основанных на смешивании газовых потоков, была несовершенная конструкция, сравнительно узкий диапазон концентраций приготавливаемых ПГС, большая погрешность. Но они были просты в изготовлении, коррозионно-стойкие и позволили решить задачу метрологического обеспечения средств измерения концентраций токсичных фторхлорсодержащих газов в воздухе рабочих зон ряда опасных химических производств.

5.2.2. Диффузионное дозирование

В наибольшей мере требованиям, предъявляемым к средствам метрологического обеспечения газоаналитических измерений в диапазоне микроконцентраций, удовлетворяют диффузионные дозаторы и динамические установки для приготовления ПГС с их применением. Действие этих установок основано на непрерывном разбавлении известным постоянным потоком газа-разбавителя микропотока одного или нескольких анализируемых веществ, диффундирующих через газопроницаемые мембраны при постоянных заданных температурах [66–68].

На Кирово-Чепецком химическом комбинате в 70-х годах были впервые разработаны несколько конструкций диффузионных дозаторов из фторопласта-4, фторопласта-4МБ, фторопласта-3М и других плавких фторопластов в форме газопроницаемых трубок и ампул с пробками из того же материала, но с более высоким индексом расплава, и газонепроницаемых сосудов с газопроницаемыми мембранами (рис. 5.3) [69]. Фторопластовые диффузионные дозаторы предназначены для непрерывного дозирования микропотоков большого числа химических веществ, в том числе агрессивных, низкокипящих и летучих высококипящих соединений.

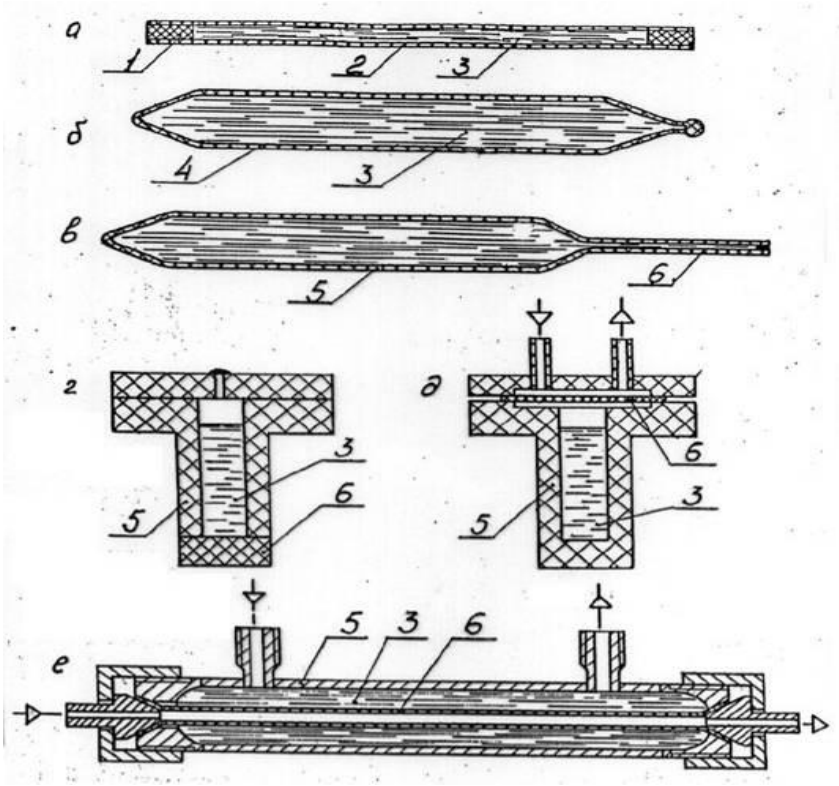


Рис. 5.3. Стабильные источники микропотоков газов,
паров и аэрозолей СИМГПА «Микрогаз»:
а – СИМГПА «Микрогаз-1»,
б – СИМГПА «Микрогаз-2»,
в – СИМГПА «Микрогаз-3»,
г – СИМГПА «Микрогаз-4»,
д – СИМГПА «Микрогаз-5»,
е – СИМГПА «Микрогаз-6»,
1 – пробка, 2 – трубка, 3 – дозируемая жидкость, 4 – ампула,
5 – газонепроницаемый корпус, 6 – газопроницаемый элемент

СИМГПА «Микрогаз» характеризуются широким диапазоном концентраций дозируемых веществ в приготавливаемых газовых смесях (от 10^4 до 10^{-2} мг/м^3), простотой конструкции и высокой точностью дозирования микропотоков летучих химических веществ. Они обусловлены гравиметрическим методом градуировки каждого дозатора при заданной постоянной температуре, регулируемой с высокой точностью [70–76].

Фторполимерные газопроницаемые мембраны с постоянными физическими свойствами: стабильной молекулярной структурой, высокой тепло-, морозо- и атмосферостойкостью, непревзойденной химической стойкостью – стали широко использоваться в диффузионных дозаторах, применяемых в метрологических целях. Конструкция стабильного источника микропотока газов, паров и аэрозолей СИМГПА «Микрогаз» в форме ампул из фторопласта-4МБ, получившая наиболее широкое применение, приведена на рис. 5.4.

Фторопластовые диффузионные дозаторы микропотоков газов, паров и аэрозолей используются также для создания и поддержания в течение длительного времени заданных концентраций веществ, загрязняющих воздух в

сорбционных устройствах, климатических и затравочных камерах при изучении сорбционных характеристик сорбентов, проведении медико-биологических и токсикологических исследований.

В стационарном процессе диффузии количество диффундирующего вещества *G*, прошедшего за время t через мембрану толщиной *X* с площадью поверхности S, может быть определено с помощью уравнения Фика [77]:

$$G = \mathrm{P} \cdot \frac{\Delta p}{X} \cdot \mathrm{St}, \qquad (5.3)$$

где P – коэффициент диффузионной проницаемости;

Δp – упругость паров диффундирующего вещества при температуре диффузии T;

t – время диффузии.

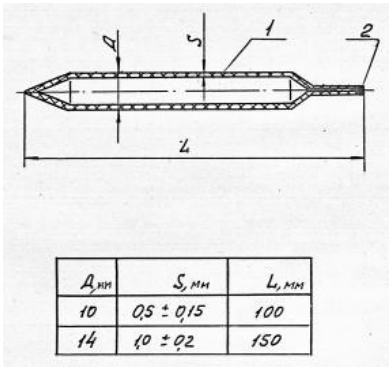
Поток диффундирующего вещества

$$\mathrm{Q} = \frac{G}{t} \qquad (5.4)$$

Когда P=const, что определяется физико-химическими свойствами мембраны, ее геометрическими размерами и формой, и T=const, то скорость диффузии Q=const. Это позволяет калибровать фторопластовые диффузионные дозаторы косвенным гравиметрическим методом. Градуировочная характеристика фторопластового диффузионного дозатора будет сохраняться до тех пор, пока в нем находится дозируемое вещество в жидкой или твердой фазе, т. е. сохраняется начальная концентрация дозируемого вещества.

Стабильность диффузионных дозаторов и возможности существенного изменения их производительности были изучены на примерах дозаторов фтороводорода, трифтортрихлорэтана (фреона-113) и ряда других неорганических и органических веществ. Градуировочная характеристика – зависимость убыли массы ампулы из фторопласта-4МБ, заполненной безводным фтороводородом, от времени и температурная характеристика – зависимость изменения скорости диффузии HF при изменении температуры ампулы, приведены на рис. 5.5.

При изменении концентрации HF от 100 до 60% (об.) производительность дозаторов уменьшается в 15 раз. При этом экспериментальные данные гравиметрической градуировки соответствовали расчетным с допустимой погрешностью, т. е. вкладом паров воды в диффузию можно было пренебречь. При дальнейшем снижении концентрации HF с 60 до 40% об. необходимо было учитывать вклад паров воды в диффузию при гравиметрической градуировке. А при концентрациях HF от 40 до 20% об. гравиметрическая градуировка давала недопустимо высокую погрешность. Для последних двух случаев был разработан комбинированный гравиметрический и кондуктометрический способ градуировки фторопластовых диффузионных дозаторов HF (а также HCl, NH_3 и других веществ) и аттестации поверочных газовых смесей с их применением [78].



D, мм	S, мм	L, мм
10	0,5 ± 0,15	100
14	1,0 ± 0,2	150

Рис. 5.4. СИМГПА «Микрогаз»
1 – ампула, 2 – пробка

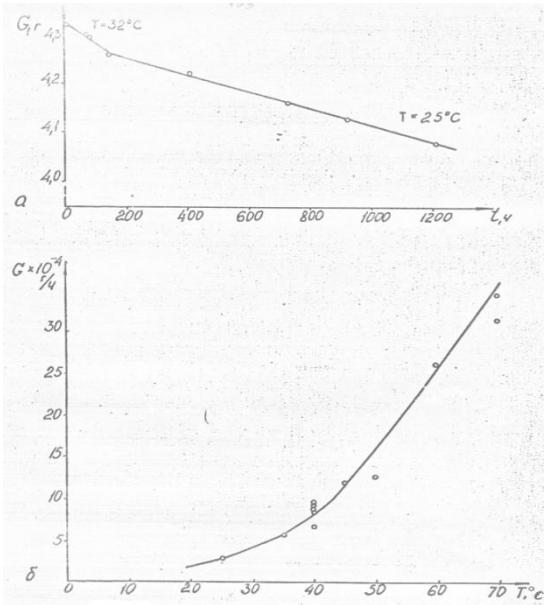


Рис. 5.5. Характеристика СИМГПА «Микрогаз» по безводному фтористому водороду:
а – градуировочная характеристика СИМГПА «Микрогаз»,
б – температурная характеристика СИМГПА «Микрогаз»

Использование 60–70% растворов плавиковой кислоты вместо безводного фтористого водорода позволило не только уменьшить производительность дозаторов в 10–15 раз, но и увеличило стабильность получаемых ПГС (рис. 5.6) и существенно упростило заполнение ампул HF. Разработанный способ заполнения диффузионных дозаторов растворами дозируемых веществ в более высококипящих растворителях позволил увеличить номенклатуру дозируемых веществ и расширить диапазон их концентраций в ПГС [71].

Для диффузионного дозирования низкокипящих веществ разработана конструкция фторопластового диффузионного дозатора обращенного типа (рис. 5.3 е).

На основе проведенных исследований были разработаны фторопластовые стабильные источники микропотоков газов, паров и аэрозолей СИМГПА «Микрогаз» более 100 веществ, удовлетворяющие техническим требованиям, предъявляемым к образцовым мерам и стандартным образцам [66–70].

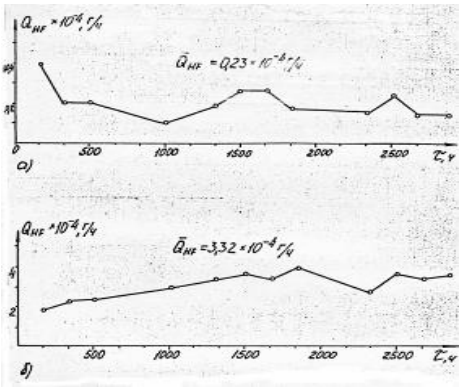


Рис. 5.6. Скорость диффузии HF из СИМГПА «Микрогаз»:
а – C_{HF} = 60,9% объемн. б – C_{HF} = 100% объемн.

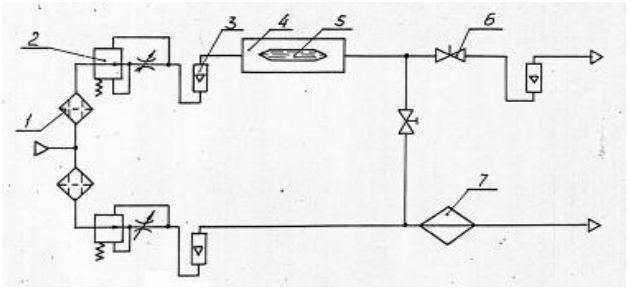


Рис. 5.7. Динамическая газосмесительная установка «МИКРОГАЗ»:
1 – фильтр-осушитель, 2 – регулятор расхода газа, 3 – индикатор расхода,
4 – термостатируемая камера для СИМГП, 5 – СИМГП «Микрогаз»,
6 – регулирующий дросель, 7 – смеситель газов

Для непрерывного приготовления ПГС с использованием СИМГПА «Микрогаз» в 1980 году были разработаны динамические газосмесительные установки «МИКРОГАЗ» нескольких моделей [73, 74, 79] (рис. 5.7). Их серийное производство освоило ДОКБА [73]. В установках «МИКРОГАЗ» предусматривалось применение от 1 до 5 СИМГПА в одном термостате. Двадцатилетний опыт эксплуатации этих установок выявил несколько существенных недостатков в них.

В 2002 году был разработан типоразмерный ряд новых фторопластовых динамических установок для приготовления ПГС «МИКРОГАЗ-Ф». В них предусмотрены от 1 до 4 независимых газовых схем с отдельными термостатами для СИМГПА «Микрогаз», терморегуляторами и регуляторами расхода потоков газа-разбавителя, а также дополнительный контур разбавления приготавливаемой газовой смеси. В «МИКРОГАЗ-Ф» обеспечивается более высокая, чем в известных устройствах, точность установки и поддержания температуры в термостатах и расходов газа-разбавителя. Они позволяют получать ПГС веществ с различными температурами кипения и, коммутируя в различных сочетаниях потоки газовых смесей из термостатов, получать до 30 различных ПГС [71] (рис. 5.8).

Установки «МИКРОГАЗ-Ф» – первые интеллектуальные устройства для приготовления ПГС. В них предусмотрена микропроцессорная схема расчета и цифрового отображения концентрации дозируемого компонента в

ПГС в процессе её приготовления. В 2013 году на новой элементной базе были разработаны модернизированные многоканальные динамические установки для приготовления ПГС «МИКРОГАЗ ФМ».

Способ диффузионного дозирования микропотоков газов, паров и аэрозолей с использованием динамических установок «МИКРОГАЗ» был применен при исследовании твердых селективных сорбентов, предназначенных для предварительного концентрирования анализируемых примесей из контролируемого газового потока. Он использован при выборе режимов адсорбции, десорбции и параметров адсорбционных колонок.

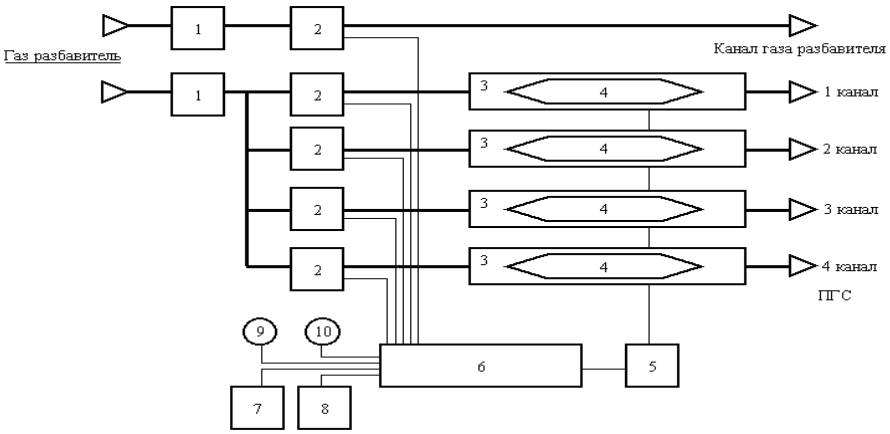


Рис. 5.8. Функциональная схема установки динамической фторопластовой для приготовления поверочных газовых смесей «МИКРОГАЗ-Ф42»: 1 – побудитель расхода газа, 2 – электронный измеритель и регулятор расхода газа, 3 – термостат, 4 – СИМГПА «Микрогаз», 5 – четырехканальный программируемый регулятор и измеритель температуры, 6 – цифровой дисплей, 7 – переключатель каналов температуры, 8 – переключатель каналов расхода газов, 9 – кнопка включения заданной температуры, 10 – кнопка включения заданного расхода газа

При калибровке и поверке хроматографов «ПАФОС» и «ТОКСИГАЗ» (рис. 5.9) известный поток анализируемого вещества, диффундирующего из СИМГПА «Микрогаз» (1) в поток анализируемого газа, являющегося газом-носителем хроматографа, непрерывно сорбируется в адсорбционной колонке (2). Периодически сконцентрированное вещество десорбируется, разделяется с другими компонентами в хроматографической колонке (3) и детектируется детектором (4).

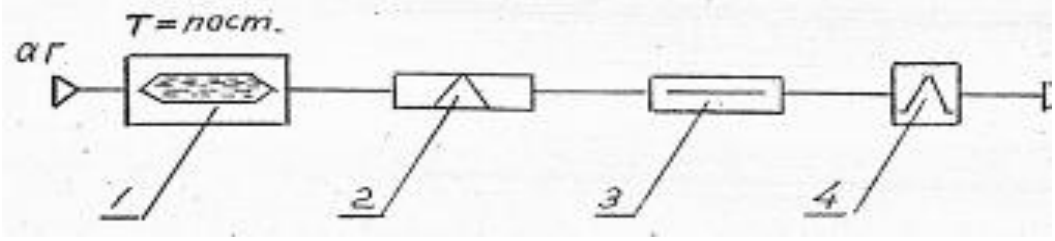


Рис. 5.9. Способ проверки и градуировки хроматографа «ТОКСИГАЗ» для анализа примесей ЗВ в воздухе методом диффузионного разбавления: 1 – диффузионный дозатор с СИМГПА «Микрогаз», 2 – адсорбционная колонка, 3 – хроматографическая колонка, 4 – детектор, АГ – анализируемый газ (воздух)

5.2.3. Экспоненциально-сорбционное приготовление ПГС

Способ приготовления поверочных газовых смесей путем экспоненциального разбавления известного количества анализируемого вещества заданным постоянным потоком газа-разбавителя был разработан для калибровки газоаналитических приборов и проверки линейности детекторов газовых хроматографов [76, 77]. Неэффективность использования исходной газовой смеси, из которой отбирают лишь небольшие разовые пробы, трудность точного определения момента времени отбора проб на анализ и вредные проявления адсорбции анализируемых компонентов на поверхностях элементов схем пробоподготовки и анализа ограничивают применение этого способа приготовления ПГС.

СИМГПА «Микрогаз» с установками «МИКРОГАЗ» и ПСТ с твердыми селективными сорбентами позволили разработать новый динамический способ приготовления ПГС и градуировки газовых хроматографов [69]. Этот способ получения ПГС путем экспоненциального разбавления исходной газовой смеси с последующим непрерывным сорбционным концентрированием и периодической десорбцией сконцентрированных примесей назван экспоненциально-сорбционным (ЭС) приготовлением ПГС.

ЭС способ приготовления ПГС (рис. 5.10) состоит в том, что экспоненциальный дозатор (1) объемом V_g предварительно заполненный заданным количеством исходной газовой смеси G_O, приготовленной с помощью СИМГПА «Микрогаз» и установки «МИКРОГАЗ» (5), продувают постоянным потоком $V_{гн}$ газа-носителя. В соединенной последовательно с дозатором пробоотборной сорбционной трубке (2) непрерывно сорбируют выходящие из дозатора примеси анализируемого вещества. Периодически сконцентрированные в ПСТ примеси импульснотермически десорбируют в тот же поток газа-носителя, направляют в проверяемый хроматограф, разделяют на отдельные компоненты и детектируют детектором (4).

В ЭС способе приготовления ПГС вместо небольших разовых проб, отбираемых в хроматограф в моменты t_i (рис.5.11а.) при калибровке приборов известным способом экспоненциального разбавления, на анализ поступает все количество анализируемого вещества, введенного в экспоненциальный дозатор (рис. 5.11 б). Благодаря этому измеренная сумма площадей пиков S_i, зарегистрированных на хроматограмме, с учетом градуировочного коэффициента К соответствует введенному в экспоненциальный дозатор количеству анализируемого вещества G_O. При линейной характеристике детектора

$$K = \frac{\sum S_i}{G_0} \qquad (5.5)$$

рассчитывается концентрация анализируемого вещества в каждом цикле анализа

$$C_i = K \cdot S_i \qquad (5.6)$$

и градуируется хроматограф по анализируемому веществу (рис. 5.12).

Расчет градуировочной характеристики хроматографа может быть выполнен с помощью рекурентных формул, характеризующих значение i-го

члена числовой последовательности. Накопление анализируемого вещества в ПСТ на входе экспоненциального дозатора характеризуется уравнением

$$G_i = -G_0 \cdot e^{-\frac{v_{гн}}{V_g} t_i} \qquad (5.7)$$

Количество вещества, которое должно быть проанализировано в каждом i-м цикле, равно

$$G_i = G_O \cdot (1\text{-}A) \cdot A^{i-1}, \qquad (5.8)$$

а средняя концентрация анализируемого вещества в газе-носителе в каждом i-м цикле анализа составляет

$$C_i = C_O \cdot (1\text{-}A) \cdot A^{i-1}, \qquad (5.9)$$

где C_O – начальная концентрация анализируемого вещества в экспоненциальном дозаторе,

$A = e^{-\frac{v_{гн}}{V_g} \cdot t_ц}$ – постоянный член числовой последовательности;

$t_ц = ti - ti\text{-}1$ – цикл сорбции.

Полученная из уравнений (5.8) и (5.9) числовая последовательность представляет собой степенной ряд. В линейном диапазоне детектирования хроматографа логарифм этой степенной функции в координатах $t - \lg \frac{C_i}{C_0}$ описывается уравнением первой степени с угловым коэффициентом $tg\alpha = -0{,}434 \cdot \frac{v_{гн}}{V_g} t_ц$.

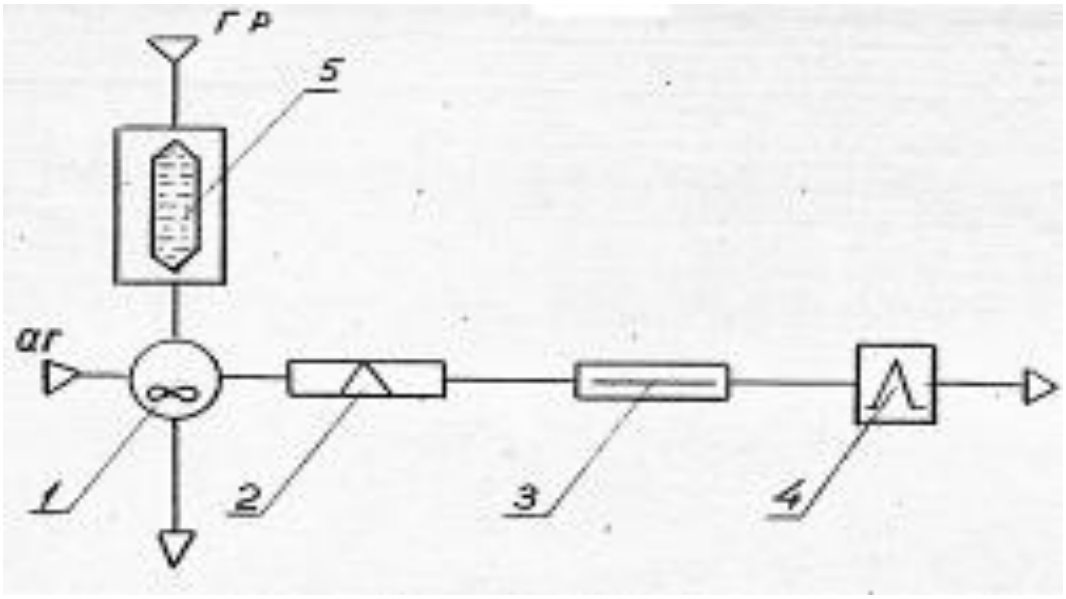


Рис. 5.10. Способ проверки и градуировки хроматографа для анализа примесей в воздухе экспоненциально-сорбционным методом: 1 – экспоненциальный разбавитель, 2 – адсорбционная колонка, 3 – хроматографическая колонка, 4 – детектор, 5 – диффузионный дозатор, АГ – анализируемый газ (воздух), ГР – газ-разбавитель (азот, воздух)

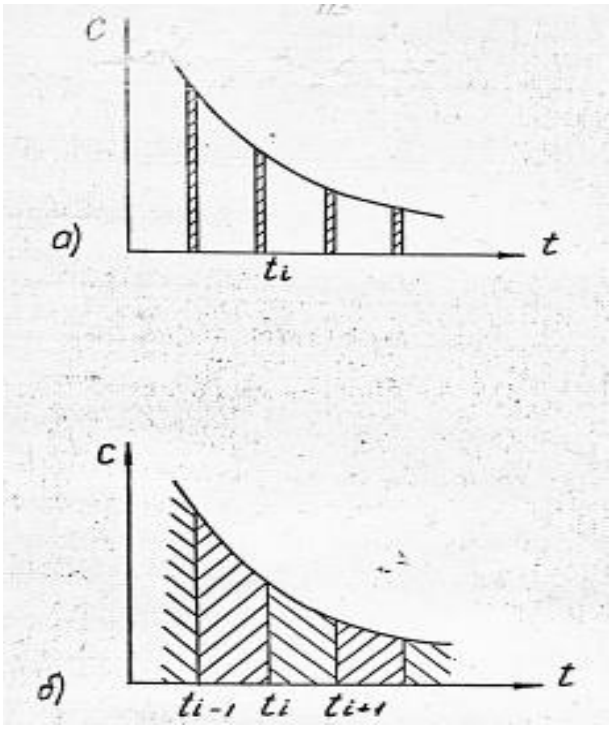


Рис. 5.11. Диаграммы дозирования проб газов при градуировке приборов с помощью установки для экспоненциального разбавления газов и экспоненциально-сорбционным методом:а – с использованием крана-дозатора, б – с использованием адсорбционной колонки

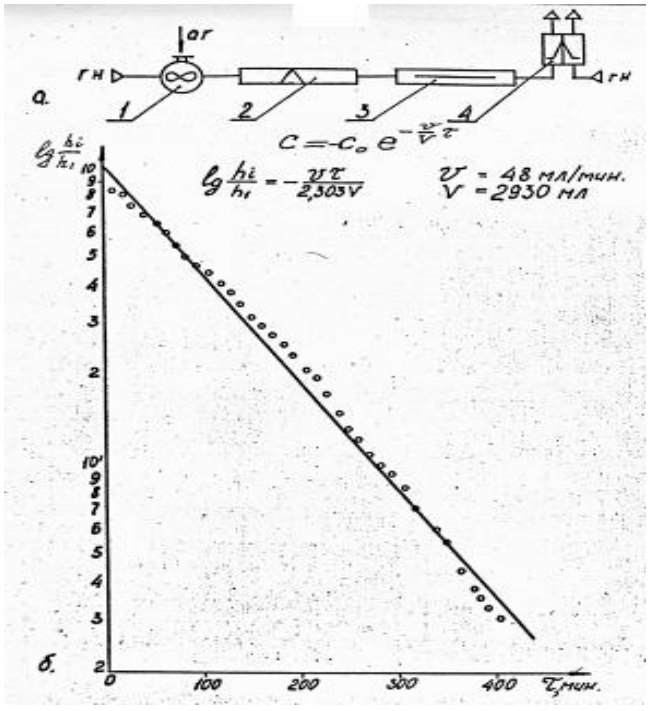


Рис. 5.12. Градуировка хроматографа «ПАФОС» экспоненциально-сорбционным методом: а – схема градуировки, б – градуировочная характеристика дозатора по фреону-22, 1 – экспоненциальный дозатор, 2 – адсорбционная колонка, 3 – хроматографическая колонка, 4 – ДТП

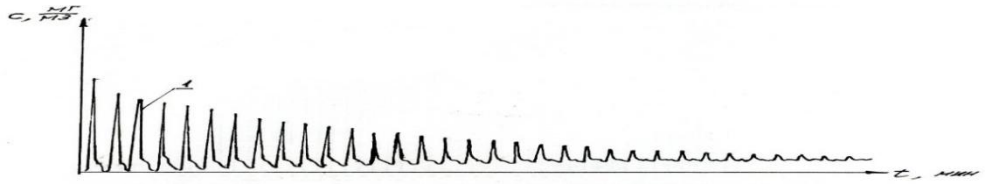


Рис. 5.13. Хроматограмма градуировки хроматографа типа ПАФОС-М13 по фреону-22 методом экспоненциально-сорбционного приготовления ПГС

Сопоставляя зависимости: $\lg \frac{C_{ig}}{C_0}$ = f1(t) – расчетная функция, характеризующая изменение концентрации анализируемого вещества в дозаторе, и $\lg \frac{C_{ig}}{C_0}$ = f2(t) – экспериментальная функция, характеризующая изменение концентрации анализируемого вещества в хроматографе, оценивают правильность работы экспоненциального дозатора, а также полноту адсорбции и десорбции анализируемых примесей в ПГС и линейность детектора хроматографа.

Постоянная времени экспоненциального дозатора

$$\tau = \frac{V_g}{\nu_{гн}}. \qquad (5.10)$$

Время дозирования, соответствующее времени переходного процесса, равно

$$t \geq 3\tau. \qquad (5.11)$$

Если за это время необходимо выполнить не менее 10 анализов, то

$$t \geq 10t_ц. \qquad (5.12)$$

Следовательно,

$$Vg > 3\nu_{гн} \cdot t_ц. \qquad (5.13)$$

ЭС способ приготовления ПГС был применен при калибровке промышленных анализаторов фторорганических соединений в воздухе «ПАФОС». С помощью одной исходной смеси хроматограф «ПАФОС-М1» был откалиброван по фреону-22 во всем диапазоне измерений от максимума до нижнего предела обнаружения. В качестве ПСТ использовалась адсорбционная колонка хроматографа, что существенно упростило калибровку и приблизило ее к условиям работы прибора. Линейность функции $f_2 = \lg \frac{K_i}{K_1}$ подтвердила экспоненциальный закон работы дозатора, линейность детектора и полноту адсорбции анализируемого вещества (рис. 6.13).

5.3. Приготовление ПГС в диапазоне макроконцентраций

В диапазоне концентраций от 10^{-2} до 10^2% (об.) используются преимущественно статические методы приготовления ПГС в баллонах под давлением, газометрах, вакуумированных пипетках, емкостях из эластичных полимерных материалов. Они позволяют получать смеси многих веществ с относительной погрешностью не более ±5,0% и использовать их при проведении ответствен-

ных метрологических работ. Недостатками статических методов приготовления газовых смесей в диапазоне макроконцентраций являются возможность получения лишь относительно небольших количеств газов и низкая точность газовых смесей коррозионноактивных и легкосорбирующихся газов.

В диапазоне макроконцентраций для поверки автоматических газоаналитических приборов и аналитических комплексов, включенных в информационно-измерительные системы и системы автоматического регулирования технологических процессов, а также для приготовления газовых смесей коррозионноактивных и легкосорбирующихся газов применяются динамические методы приготовления ПГС. Этими методами можно получать практически любые количества газовых смесей известного состава с относительной погрешностью не более ±(5–10)%, что удовлетворяет техническим требованиям контроля многих технологических процессов.

Действие динамических дозаторов для диапазона макроконцентраций основывается на смешении струй газов и измерении их состава при заданных постоянных условиях.

Для проверки метрологических характеристик и калибровки газоанализаторов в системе автоматического газового анализа «САГА» в производстве аммиака разработана схема динамической установки для приготовления ПГС H_2, O_2, CH_4, CO_2 и CO с азотом в диапазоне концентраций 0,5–50% (об.) (рис. 5.14). В схеме использованы баллоны с чистыми анализируемыми газами, газом-разбавителем и комплект диффузионных дозаторов с фторопластовыми диффузионными мембранами. Дозаторы термостатированы при заданных температурах. Поток каждого анализируемого компонента, продиффундировавшего через мембрану, смешивается с потоком газа-разбавителя и подается в проверяемый прибор.

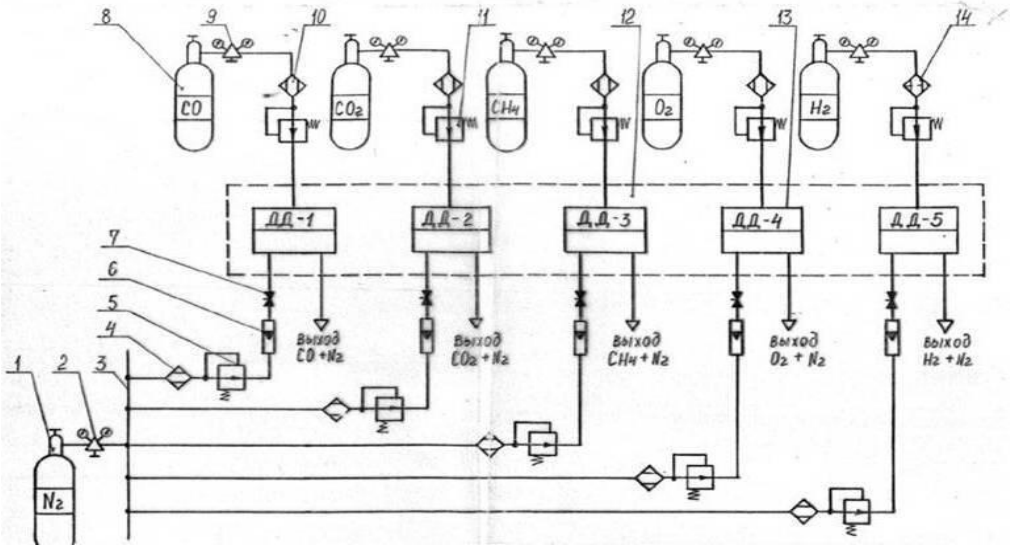


Рис. 5.14. Схема динамической установки для приготовления поверочных газовых смесей
1 – баллон с газом-разбавителем; 2,9 – редуктор; 3 – гребёнка; 4, 10 – фильтр-осушитель; 5, 11 – регулятор давления; 6 – ротаметр; 7 – вентель регулирующий; 8 – баллоны с дозируемыми газами; 12 – термостат; 13 – диффузионные дозаторы; 14 – фильтр-огнепреградитель

Заключение

1. Динамические методы приготовления поверочных газовых смесей более пригодны, чем статические, для метрологического обеспечения средств газоаналитических измерений.

2. Современный уровень аналитической техники позволяет создавать динамические методы и средства метрологического обеспечения газоаналитических измерений в диапазонах микроконцентраций и макроконцентраций анализируемых веществ, проверять работу и поверять анализаторы газов в условиях, соответствующих рабочим, с требуемой точностью.

ГЛАВА 6
ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ В АНАЛИТИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ

6.1. Основные понятия теории измерений

6.1.1. Физическая величина

Свойство, для которого можно установить единицу и физически реализовать её в виде меры, называется физической величиной.

Физическая величина – это свойство, общее в качественном отношении для множества объектов и систем, их состояний и происходящих в них процессов, но индивидуальное в количественном отношении для каждого из них [84-86].

Качественная сторона понятия физическая величина определяет её род: например, концентрация как характеристика содержания вещества в среде.

Количественная – её размер: например, значение концентрации конкретного вещества в анализируемой пробе.

Размер физической величины существует объективно, независимо от того, знаем мы его или не знаем. В теории измерений используются понятия истинного, действительного и измеренного значений физической величины.

Истинное значение физической величины – это её значение, которое идеально отражает качественно и количественно соответствующее свойство объекта. Однако определить его путем измерений невозможно.

Действительное значение – это значение физической величины, найденное экспериментально и настолько приближающееся к истинному, что может быть использовано вместо него.

Под измеренным значением понимается значение физической величины, которое определено по отсчетному устройству средства измерения.

Измеряемая физическая величина – физическая величина, измеряемая средством измерения.

Влияющая физическая величина – физическая величина, не измеряемая средством измерения, но оказывающая влияние на него или на объект измерения таким образом, что это приводит к искажению результата измерения.

Физический параметр – физическая величина, характеризующая частную особенность измеряемой величины.

Постоянная величина – физическая величина, размер которой, по условиям измерительной задачи, можно считать не изменяющимся за время, превышающее длительность измерения.

Переменная величина – физическая величина, изменяющаяся по размеру в процессе измерения.

6.1.2. Измерение

Измерение – это познавательный процесс, который заключается в сравнении путем физического эксперимента измеряемой величины с некоторым её значением, принятым за единицу, т. е. с мерой, стандартным образцом или эталоном.

Измерять можно только свойства реально существующих объектов познания, отражаемые физическими величинами. Никакие теоретические рассуждения или расчеты сами по себе не могут квалифицироваться как измерение. Для проведения измерения необходимы технические средства – средства измерений. Результатом измерения является оценка физической величины в виде некоторого числа принятых для неё единиц. Метрологическая сущность измерения описывается уравнением

$$X=n[x], \qquad (6.1)$$

где X – измеряемая величина, [x] – единица величины, n – число измерений.

Измерением называют нахождение физической величины с помощью специальных технических средств.

6.1.3. Классификация измерений

Измерения классифицируются по ряду признаков.

По способу нахождения искомого значения измеряемой величины различают прямые, косвенные, совместные и совокупные измерения.

Прямое измерение – измерение, при котором искомое значение измеряемой величины находят непосредственно по показаниям средства измерений. Например, измерение длины линейкой, массы – весами, времени – часами.

Косвенное измерение – измерение, при котором искомое значение измеряемой величины находят расчетным путем на основании известной зависимости между этой величиной и величинами, функционально связанными с искомой и определяемыми экспериментально. Например, измерение концентрации газов в газовом потоке хроматографическим методом.

Совместные измерения – одновременные измерения двух или нескольких разнородных величин для установления зависимости между ними. Например, ряд одновременных прямых измерений массы диффузионного дозатора микропотока газа, времени и температуры для установления зависимости скорости диффузии микропотока газа от температуры.

Совокупные измерения – одновременные измерения нескольких разнородных величин, при которых искомые значения величин находят решением системы уравнений, получаемых при прямых измерениях различных сочетаний этих величин. Например, измерение концентрации газов в газовой смеси расчетом систем уравнений для нескольких газовых смесей разного состава.

По числу отсчетов показаний прибора измерения могут быть однократные и многократные, произведенные путем нескольких следующих друг за другом измерений с последующей статистической обработкой результатов.

По режиму работы различают динамические и статические средства измерения. В том случае, когда показания средства измерения зависят от его

динамических свойств или динамических свойств объекта измерения, которыми нельзя пренебречь, говорят, что средство измерения работает в динамическом режиме, а само измерение называют динамическим. В противном случае измерения относят к статическим.

В аналитике различают понятия: принцип измерения, метод измерения, способ измерения и методика измерения. При обработке результатов измерений это необходимо учитывать. Взаимосвязь этих понятий иллюстрируется на рис. 6.1.

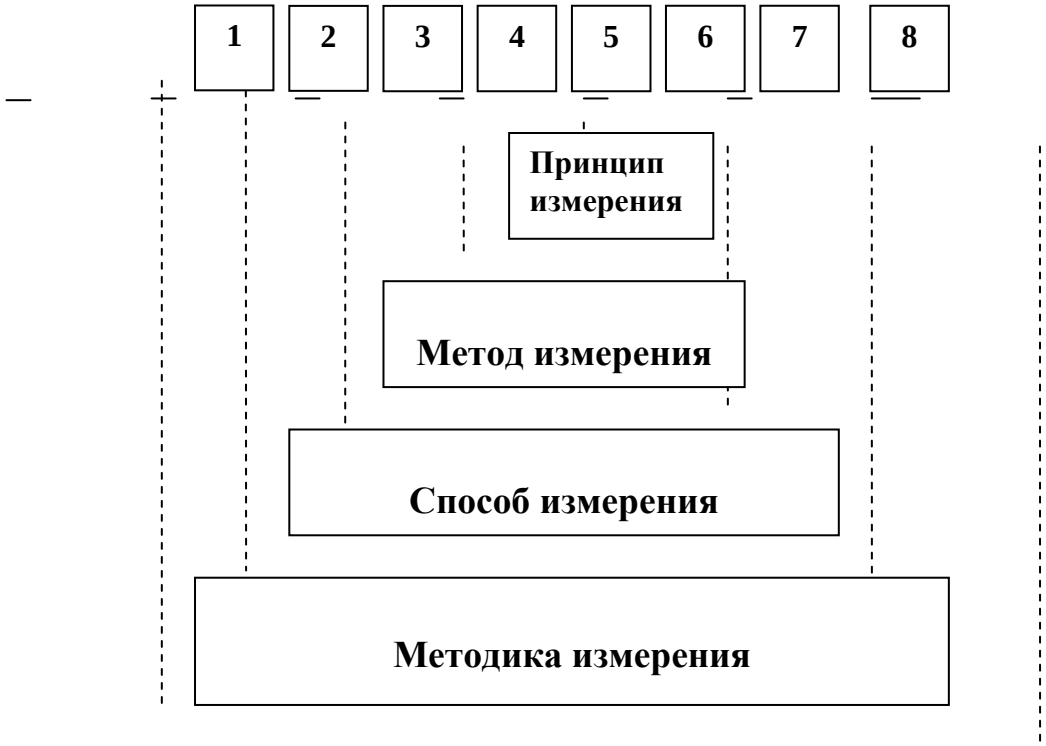


Рис. 6.1. Понятия принцип измерения, метод измерения, способ измерения, методика измерения: 1 – параметры объекта. Условия измерений; 2 – объект измерений; 3 – отбор пробы; 4 – подготовка пробы; 5 – измерение; 6 – обработка данных; 7 – информация; 8 – управленческие решения

Принцип измерения – это использование физических, химических или биологических параметров, состава или свойств измеряемой физической величины для решения измерительной задачи.

Метод измерения – это совокупность принципов и приемов, а также средств измерений, выбранных для решения измерительной задачи. В газоаналитических измерениях метод анализа включает в себя такие последовательно осуществляемые операции: отбор пробы, подготовка пробы к анализу, измерение состава (свойства) пробы, обработка результатов измерения. Один и тот же метод газового анализа может быть применен для измерения состава различных объектов.

Способ измерения – это совокупность операций, необходимых для осуществления измерения конкретного объекта и получения информации заданного вида. В газовом анализе способ анализа включает в себя помимо операций,

составляющих метод анализа, операции, характеризующие объект измерения и информацию о результатах измерения. Один и тот же способ анализа может быть применен для измерения только одних и тех же объектов.

Методика измерения – это совокупность операций, включающая в себя помимо операций, вошедших в способ измерения, операции, характеризующие параметры объекта измерений, условия проведения измерений и операции, позволяющие принимать технические и управленческие решения на основе полученной информации о результатах измерения.

6.2. Погрешности измерений

6.2.1. Абсолютная и относительная погрешности измерения

Погрешность измерения ΔX – это количественная характеристика качества измерения. Она определяется как разность между измеренным $X_{изм}$ и истинным $X_{ист}$ значениями измеряемой величины

$$\Delta X = X_{изм} - X_{ист} \qquad (6.2)$$

Но истинное значение измеряемой величины неизвестно, и определить его невозможно вследствие несовершенства методов и средств измерений, воздействия неучитываемых внешних факторов и субъективных причин. Поэтому в практических расчетах $X_{ист}$ заменяется на его оценку – действительное значение измеряемой величины – $X_д$ и погрешность измерения рассчитывается по формуле

$$\Delta X = X_{изм} - X_д \qquad (6.3)$$

Погрешность, выраженная формулой (6.3), является приближенной оценкой истинной погрешности измерения. Погрешность в (6.1) и (6.2) имеет размерность измеряемой величины и называется абсолютной погрешностью. Значение этой погрешности без учета знака называют абсолютным значением погрешности.

Погрешность измерения, выраженная отношением абсолютной погрешности к действительному значению измеряемой величины, называется относительной погрешностью δ:

$$\delta = \frac{\Delta X}{X_{изм}} \text{ или } \delta = \frac{\Delta X}{X_{изм}} \cdot 100\% \qquad (6.4)$$

Относительная погрешность более информативна, чем абсолютная. Она дает возможность объективно сопоставлять результаты и оценивать качество измерений, выполненных в разное время разными людьми, приборами с разной погрешностью.

Понятие погрешности характеризует несовершенство измерения. Позитивной характеристикой качества измерения является точность измерения. Точность и погрешность связаны обратной зависимостью – измерение тем точнее, чем меньше его погрешность.

Точность – это характеристика качества средства измерения, отражающая близость его погрешности к нулю. Синонимом точности измерения является термин достоверность измерения.

6.2.2. Классификация погрешностей средств измерения

Погрешности средств измерений и их составляющие классифицируются по ряду признаков. По характеру проявления во времени выделяют систематические и случайные погрешности.

Систематической погрешностью средства измерения называют погрешность, которая при повторных измерениях одной и той же величины в одних и тех же условиях остается постоянной или закономерно изменяется.

Случайной погрешностью средства измерения называют погрешность, которая при повторных измерениях одной и той же величины в одних и тех же условиях изменяется случайным образом по знаку и (или) по величине.

По источнику возникновения различают инструментальные и методические погрешности, а также субъективные погрешности, допускаемые человеком, проводящим измерения.

Инструментальная погрешность измерения обусловлена погрешностью применяемого средства измерения. Во многих случаях она проявляется как систематическая погрешность.

Методическая погрешность (погрешность метода измерения) – это составляющая систематической погрешности, обусловленная несовершенством принятого метода измерения. Погрешность метода называют ещё теоретической погрешностью. Иногда погрешность метода может проявляться как случайная.

Субъективная погрешность – составляющая систематической погрешности измерения, обусловленная индивидуальными особенностями оператора. Иногда субъективную погрешность называют личной погрешностью, человеческим фактором.

По условиям возникновения различают основную и дополнительные погрешности. В нормативно-технической документации на средства измерения устанавливают правила их применения. Условия измерений, при которых значения дополнительных погрешностей не выходят из заданных пределов, – нормальные условия. Условия измерений, при которых значения влияющих величин выходят за пределы нормальных (заданных) значений, но находятся в пределах рабочих областей, – рабочие условия.

Основная погрешность – погрешность средства измерения, определенная при нормальных условиях.

Дополнительная погрешность – погрешность средства измерения, обусловленная выходом влияющих величин за пределы нормативных значений.

По режиму работы средства измерения в нем выделяют статические и динамические составляющие погрешности.

Статическая погрешность – погрешность средства измерения, применяемого при измерении физической величины, принятой за неизменную.

Динамическая погрешность – погрешность средства измерения, возникающая дополнительно при измерении переменной физической величины и обусловленная несоответствием его реакции на скорость (частоту) изменения входного сигнала. Динамическая составляющая погрешности возникает

при работе средства измерения в динамическом режиме и определяется двумя факторами: инерционными свойствами средства измерений и характером (скоростью, частотой) изменения измеряемой величины.

При измерении детерминированных (неизменных в процессе измерения) сигналов динамические погрешности рассматриваются как систематические. При случайном характере измеряемой величины динамические погрешности рассматриваются как случайные.

По зависимости от изменения измеряемой величины погрешности средств измерений разделяют на аддитивные и мультикативные.

Аддитивная погрешность средства измерений – это погрешность, которая не зависит от измеренных значений измеряемой величины.

Мультикативная погрешность средства измерения – это погрешность, которая изменяется при изменении значения измеряемой величины.

6.2.3. Принципы описания и оценки погрешностей

В основе современных подходов к оцениванию погрешностей лежат принципы обеспечения единства измерений. В зависимости от требований к измерительной информации для описания и оценивания погрешностей выбирают определенную модель: суммарная погрешность, систематическая, случайная, методическая, инструментальная и другие значимые для решения конкретной измерительной задачи составляющие погрешности.

Обработка результатов измерений состоит в нахождении оценок этих характеристик, а точность оценок согласуется с целью измерений.

Модели погрешности разделяют на детерминистские (систематические) и недетерминистские (случайные).

Систематическая погрешность может быть представлена постоянной величиной или известной зависимостью от времени или номера наблюдения.

Общей моделью случайной погрешности служит случайная величина, обладающая функцией распределения вероятностей. Распространенной ошибкой при оценивании результатов и погрешностей измерений является вычисление их и запись с чрезмерно большим числом значащих цифр.

Погрешности измерений определяют лишь зону недостоверности, т. е. неопределенность результатов. Они дают представление о том, какие цифры в числовом значении результата являются сомнительными. Эти погрешности не требуется знать очень точно. Для технических измерений допустимой считается погрешность оценивания погрешности в 15–20%.

Стандартом установлено, что в численных показаниях точности измерений должно быть не более двух значащих цифр. При записи результатов измерений наименьшие разряды числовых значений результата измерения и числовых показателей его точности должны быть одинаковы [85–88].

6.3. Определение результатов и погрешностей измерений

6.3.1. Систематические погрешности. Обнаружение и исключение

Источниками систематических составляющих погрешности измерения могут быть все его компоненты: принцип измерения, метод измерения, способ измерения, методика измерения, средства измерения и экспериментатор. Знание систематической погрешности позволяет внести соответствующую поправку в результат измерения и повысить его точность. Но систематическую погрешность трудно выявить, поскольку она не может быть выявлена путем повторных измерений.

Постоянные инструментальные систематические погрешности обычно выявляют путем поверки средств измерения.

Поверкой называют сравнение показаний поверяемого прибора с показаниями более точного (образцового) средства измерения. Если на поверяемой отметке шкалы показания поверямого прибора $X_{пов}$, а образцового – $X_{обр}$, то погрешность поверямого прибора на этой отметке шкалы

$$\Delta X_{пов} = X_{пов} - X_{обр} \qquad (6.5)$$

Обнаруженная систематическая погрешность исключается из результата измерения введением поправки ($-\Delta X_{пов}$).

Систематическая погрешность оказывает постоянное и направленное воздействие на результаты всех определений. По отношению к истинному значению измеряемой величины они оказываются смещенными в одну сторону даже на фоне случайных погрешностей определения.

Если все результаты анализа искажены на одну и ту же величину, то говорят о постоянной систематической погрешности.

Отклонения, изменяющиеся пропорционально величине результата измерения, называют линейно изменяющейся систематической погрешностью.

Постоянные и линейно изменяющиеся погрешности могут присутствовать одновременно. Влияние тех и других на результат измерения можно представить в виде соотношения [79]:

$$X_{изм} = (\alpha + b)\, X_{действ}, \qquad (6.6)$$

где $X_{изм}$ – измеренное значение измеряемой величины,

$X_{действ}$ – действительное значение измеряемой величины,

$\alpha + b$ – постоянная и линейно изменяющаяся систематические погрешности.

Единых рекомендаций по обнаружению методических составляющих систематической погрешности нет. Поэтому задача решается в каждом конкретном случае индивидуально на основе анализа примененного метода измерения.

Субъективные (личные) составляющие систематической погрешности связаны с индивидуальными особенностями экспериментатора, зависят от его квалификации и опыта. Чтобы избежать субъективных погрешностей, необходимо строго соблюдать правила эксплуатации средств измерений и иметь навыки работы с измерительной техникой.

Компенсация систематической погрешности в процессе измерения производится методами замещения измеряемой величины известной величиной, противопоставления и компенсации погрешности по знаку.

Результирующая суммарная систематическая погрешность ΔC_Σ представляет собой алгебраическую сумму составляющих

$$\Delta C_\Sigma = \sum_{i=1}^{n} \Delta C_i, \qquad (6.7)$$

где C_i – измеряемая величина.

6.3.2. Случайные погрешности. Описание результатов

Если при проведении в одинаковых условиях повторных измерений одной и той же постоянной величины получают результаты, отличающиеся друг от друга, то это свидетельствует о случайности этих результатов и наличии в них случайных погрешностей. Каждая такая погрешность возникает вследствие одновременного воздействия на результат измерения многих случайных возмущений. Методы теории вероятности и математической статистики позволяют установить вероятностные (статистические) закономерности появления случайных погрешностей и дать количественные оценки результата измерения и его случайной погрешности. В практике измерений суммарное воздействие на измеряемую величину даже сравнительно небольшого числа возмущений, ни одно из которых не является преобладающим, приводит к закону распределения результатов и погрешностей, близкому к нормальному

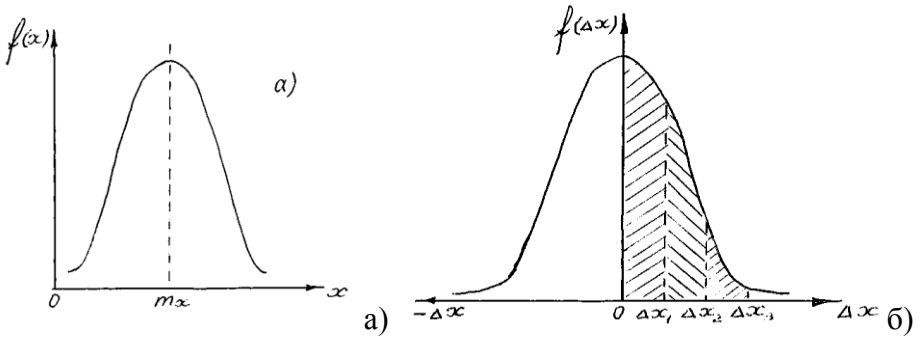


Рис. 6.2. Кривые нормального распределения результатов и погрешностей измерений

Для группы из n измерений, распределенных по нормальному закону (рис. 6.2 а), математическое ожидание (среднее арифметическое значение) измеряемой величины

$$m_x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_i, \qquad (6.8)$$

а среднее квадратическое отклонение (СКО)

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - m_x)^2}{n-1}} \qquad (6.9)$$

Кривая нормального распределения погрешностей симметрична относительно оси ординат. Это означает, что погрешности, одинаковые по величине, но противоположные по знаку, имеют одинаковую плотность вероятностей, т. е. при большом числе измерений встречаются одинаково часто. Математическое ожидание случайных погрешностей равно нулю. Из формы кривой нормального распределения следует, что малые погрешности встречаются чаще, чем большие. Так, вероятность погрешностей, укладывающихся в интервал от 0 до ΔX_1 (площадь S_1), будет значительно больше, чем вероятность погрешностей в интервале от ΔX_2 до ΔX_3 (площадь S_3) (рис. 6.2 б). Чем меньше СКО, тем меньше рассеяние результатов измерений и тем больше вероятность того, что большее число случайных погрешностей будет мало. Качество измерений тем выше, чем меньше СКО (рис. 6.3).

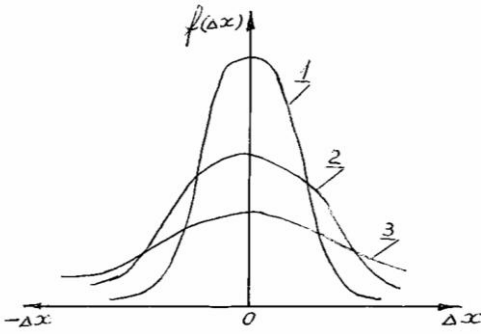


Рис. 6.3. Кривые нормального распределения случайных погрешностей с различными СКО: $\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$

Если случайная величина X принимает значение лишь в пределах некоторого конечного интервала от X_1 до X_2 с постоянной плотностью вероятностей (рис.6.4), то такое распределение называется равномерным и описывается соотношениями (6.10).

$$f(x) = C \text{ при } X_1 \le X \le X_2$$
$$f(x) = 0 \text{ при } X < X_1,\ X > X_2 \qquad (6.10)$$

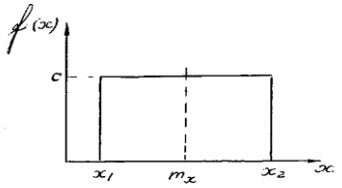


Рис. 6.4. Равномерное распределение случайной погрешности

Интервал с границами $\pm\Delta X$ (P) называется доверительным интервалом случайной погрешности, а соответствующая ему вероятность – доверительной вероятностью. Доверительные границы случайной погрешности ΔX (P), соответствующие доверительной вероятности P, находят из уравнения

$$\Delta X (P) = t\,\sigma \qquad (6.11)$$

где t – коэффициент, зависящий от P и формы закона распределения. Значения случайных погрешностей при их нормальном распределении и разных σ и P приведены на рис. 6.5 и в табл. 6.1.

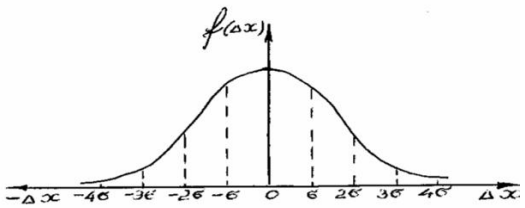


Рис. 6.5. График нормального распределения погрешностей

В теории вероятностей показано, что суммирование статистически независимых случайных величин осуществляется путём суммирования их дисперсий.

$$D_\Sigma = \sum_{i=1}^{n} Di \text{ или } \sigma_\Sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \sigma_i^2} \qquad (6.12)$$

Таблица 6.1

Значения случайных погрешностей при разных σ и P

σ	P
± σ	0,68
±2 σ	0,95
±3 σ	0,97
±4 σ	0,999

Для того чтобы отдельные составляющие случайной погрешности можно было суммировать расчетным путём, они должны быть представлены своими СКО.

В практических условиях результат получают либо путём обработки ограниченного числа измерений, либо на основе однократного измерения. Правила обработки данных для получения оценок результата и погрешности статистических измерений определены стандартом Государственной системы обеспечения единства измерений [82–86].

6.4. Прямые многократные измерения. Обработка данных

Повторяя многократно серии измерений случайной величины X и вычисляя каждый раз их среднее арифметическое значение, принимаемое за результат измерения, можно убедиться в рассеянии средних арифметических значений. Характеристикой этого рассеяния является среднее квадратическое отклонение среднего арифметического $S_{\bar{x}}$:

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - m_x)^2}{n(n-1)}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \qquad (6.13)$$

Среднее квадратическое отклонение $S_{\bar{x}}$ используется для оценки погрешности результата измерений с многократными наблюдениями (результата серии многократных измерений).

При нормальном законе распределения плотности вероятностей результатов измерений и небольшом числе измерений среднее арифметическое подчиняется закону распределения Стьюдента с тем же средним арифметическим значением m_x. Особенностью этого распределения является то, что доверительный интервал с уменьшением числа измерений расширяется по сравнению с нормальным законом распределения при той же доверительной вероятности.

$$\Delta X(P) = t_{p(n)}\,\sigma, \qquad (6.14)$$

где $t_{p(n)}$ – коэффициент Стьюдента.

Значение коэффициента Стьюдента $t_{p(n)}$ при разных значениях доверительной вероятности P приводят в таблицах. Например, при числе измерений n=10 и доверительной вероятности P=0,95 $t_{p(n)}$=2,26.

6.4.1. Обработка результатов многократных измерений

В соответствии с требованиями ГОСТ 8.011.-72 и 8.207-76 рекомендуется производить обработку результатов измерений в такой последовательности [84–88].

1. Проверить годность измерений. Для этого выписать все измеренные значения определяемой величины в ряд в возрастающем порядке и вычислить q' – отношение разности между сомнительным и средним арифметическим значениями к разности между крайними значениями измеренной величины.

$$q' = \frac{X_к - \overline{X}}{X_n - X_1}, \qquad (6.15)$$

где $1 \leq к < n$.

Вычисленную величину q сопоставить с величиной q = 0,4, которая вычислена для 10 измерений при доверительной вероятности P = 0,95. Если $q' > q$, то сомнительное значение следует исключить. Если же $q' \leq q$, то сомнительное значение следует принять в расчет. Если сомнение вызывает не одно, а несколько значений измеряемой величины, то сначала следует произвести указанные выше расчеты только для одного из них (наиболее отклоняющегося от среднего арифметического значения). После его исключения повторяют расчет для следующего сомнительного значения.

В результате отбраковки может быть исключено не более 1/3 всех измерений. Если исключению подлежат большее число измерений, то все полученные аналитические данные считаются неудовлетворительными и измерения необходимо повторить с тщательной проверкой условий их выполнения.

2. Вычислить среднее арифметическое значение измеренной величины из n измеренных значений

$$\dot{X} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} X_i \qquad (6.16)$$

3. Вычислить абсолютные отклонения измеренных значений от их среднего арифметического значения (абсолютные погрешности каждого измерения)

$$\Delta X_i = \left| X_i - \overline{X_n} \right| \qquad (6.17)$$

4. Вычислить квадраты отклонений ΔX_i^2.

5. Вычислить сумму квадратов отклонений $\sum_{i=1}^{n} \Delta X_i^2$.

6. Вычислить среднее квадратическое отклонение измеренных значений величины от её среднего арифметического значения

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} \Delta X_i^2}{n-1}} \qquad (6.18)$$

7. Вычислить среднее квадратическое отклонение среднего арифметического значения $S_{\bar{x}}$ (при многократных сериях измерений)

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{q=1}^{n} \Delta X_{iq}^2}{n(n-1)}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \qquad (6.19)$$

8. Вычислить доверительные границы случайной абсолютной погрешности результата измерения при доверительном интервале (коэффициенте Стьюдента) $t_p(n)$ с доверительной вероятностью P = 0,95.

$$\Delta X = t_p(n)\ \frac{\sigma}{\sqrt{n}}, \qquad (6.20)$$

где $t_p(n)$ – коэффициент Стьюдента.

При P=0,95 для n = 10 $t_{p(n)} = 2{,}26$ для n = 4 $t_{p(n)} = 3{,}18$

9. Вычислить относительную погрешность результата измерения с доверительной вероятностью P = 0,95

$$\delta = \frac{\Delta X}{\overline{x}_n} 100\% \qquad (6.21)$$

10. Определить действительное значение измеряемой величины с доверительной вероятностью P = 0,95.

$$X = \overline{X_{(n)}} \pm \Delta X \qquad (6.22)$$

Записать вычисленные результаты в таблицу

№№ п/п	Xi	$\overline{X}(n)$	ΔXi	ΔX_i^2	$\sum_{i=1}^{n} \Delta_i^2$	σ	ΔX	δ	X

Пример

Три СИМГПА «Микрогаз», заполненные перхлорэтиленом, калибровались одновременно гравиметрическим методом при температуре 100 ^{0}С в течение 314 часов (13 суток). Было выполнено по шесть измерений. Среднее значение скорости диффузии (производительности СИМГПА) при Т = 100 ^{0}С составили $1{,}27\frac{мг}{ч}$, $1{,}45\frac{мг}{ч}$ *и* $1{,}68\frac{мг}{ч}$. Относительная погрешность результатов измерений была соответственно 1,4%, 4,1% и 2,7%, что удовлетворяло техническим требованиям, предъявляемым к СИМГПА «Микрогаз». Вычисленные результаты приведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Определение погрешности гравиметрической калибровки фторопластовых стабильных источников микропотоков перхлорэтилена СИМГПА «Микрогаз» при Т = 100 ^{o}С

№ п/п	Qi мг/ч	$\overline{Q}(n)$ $мг/ч$	ΔQi $мг/ч$	ΔQ_i^2	$\sum_{i=1}^{n}\Delta Q_i^2$	σ мг/ч	ΔQ мг/ч	δ %	Q мг/ч
1									
1.1	1,3262	1,27	0,0562	0,0003	0,0308	0,0157	0,02	1,4	1,27±0,02
1.2	1,2545		0,0155	0,0002					
1.3	1,2602		0,0098	0,0001					
1.4	1,2064		0,0636	0,0040					
1.5	1,3646		0,0946	0,0089					
1.6	1,2082		0,0618	0,0038					
2									
2.1	1,5064	1,45	0,0564	0,0031	0,0133	0,0516	0,06	4,1	1,45±0,06
2.2	1,4354		0,0146	0,0002					
2.3	1,4205		0,0295	0,0009					
2.4	1,3968		0,0532	0,0003					
2.5	1,5087		0,0587	0,0034					
2.6	1,3764		0,0736	0,0054					
3									
3.1	1,7319	1,68	0,0519	0,0027	0,0096	0,04	0,05	2,7	1,68±0,05
3.2	1,7327		0,0527	0,0028					
3.3	1,6282		0,0518	0,0027					
3.4	1,6742		0,0058	0					
3.5	1,7083		0,0283	0,0008					
3.6	1,6018		0,0782	0,0006					

В этом расчете не учтена суммарная не исключенная систематическая погрешность результата измерений, которая образуется из не исключенных систематических погрешностей метода, средств измерений, субъективной погрешности, погрешностей поправок и т. д. При суммировании эти составляющие рассматриваются как случайные величины. При отсутствии данных о виде распределения не исключенных составляющих систематических погрешностей их распределения принимают за равномерные и вычисляют границы не исключенной систематической погрешности измерения Θ по формуле

$$\Theta = к \sqrt{\sum_{i=1}^{m} \Theta_i^2}\ , \qquad (6.23)$$

где Θ_i – границы i-й не исключенной составляющей систематической погрешности;

к – коэффициент, определяемый принятой доверительной вероятностью, при P = 0,95 к = 1,1;

m – количество не исключенных составляющих систематической погрешности.

Доверительную вероятность для вычисления границ не исключенной систематической погрешности принимают той же, что при вычислении границ случайной погрешности результата измерений.

Анализ соотношения между не исключенной систематической погрешностью и случайной погрешностью показывает, что:

– если $\frac{\Theta}{S\bar{x}} < 0{,}8$, то не исключенной систематической погрешностью можно пренебречь и принять границы погрешности результата Δ равными ±ΔX;

– если $\frac{\Theta}{S\bar{x}} > 8$, то случайной погрешностью можно пренебречь и принять границы погрешности результата Δ равными ±Θ;

– если оба неравенства не выполняются, вычисляют СКО результата измерения как сумму не исключенной систематической погрешности и случайной погрешности.

$$S_\Sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^{m} \frac{\Theta_i^2}{3} + S_{\bar{x}}^2} \qquad (6.24)$$

Границы погрешности результата измерения в этом случае вычисляют по формуле

$$\Delta = \pm K S_\Sigma \qquad (6.25)$$

Коэффициент K вычисляется по эмпирической формуле

$$K = \frac{\Delta X + \Theta}{S\bar{x} + \sqrt{\sum_{i=1}^{m} \frac{\Theta_i^2}{3}}} \qquad (6.26)$$

6.4.2. Прямые однократные измерения. Оценивание погрешности

Подавляющее большинство технических измерений являются однократными. В производственных условиях их точность может быть вполне приемлемой, а простота, высокая производительность (количество измерений в единицу времени) и низкая стоимость ставят однократные измерения вне конкуренции с любыми другими.

При однократных измерениях для получения результата измерения используется одно-единственное значение отчета показаний прибора. Будучи, по сути дела, случайным, однократный отсчет X включает в себя инструментальную, методическую и субъективную (личную) составляющие погрешности измерения, в каждой из которых могут быть выделены систематические и случайные составляющие.

При измерении с точным оцениванием погрешности выявляют систематические и случайные составляющие погрешности и суммируют их раздельно. Как и при многократных измерениях, однократный отсчет показаний может содержать грубую погрешность. Во избежание грубой погрешности однократное измерение рекомендуется повторять два-три раза (выполнять два-три параллельных измерения) и принимать за результат среднее арифметическое значение величины $\overline{X}_{испр}$. Результат однократного измерения записывается в виде

$$\overline{X}_{испр} \pm \Delta \qquad (6.27)$$

При однократных измерениях с проблемным оцениванием погрешностей в качестве результата измерения принимают значение отсчета X, а погрешности оценивают на основе нормативных данных о свойствах используемых средств измерений по данным, приведенным в технических характеристиках средства измерения. Такими данными являются: пределы допустимой основной погрешности, дополнительные погрешностей и т. д. Поскольку эти данные относятся к множеству средств измерения данного типа, то у конкретного экземпляра прибора, используемого для измерения, действительные свойства могут отличаться от нормированных. Тем не менее, не имея другой достоверной информации о реальных метрологических характеристиках, производят оценку погрешности измерений на основе предельных норм. Такие оценки хотя и грубо, но всё же дают возможность оценивать погрешность сверху. Процедура приближенного оценивания погрешности однократного измерения включает в себя:

– выбор необходимого средства измерений, исходя из условий измерительной задачи;

– уточнение условий измерения (нормальных и рабочих);

– оценивание возможных дополнительных погрешностей, возникающих от воздействия влияющих величин.

Получают информацию о пределе допускаемой основной погрешности прибора $\Delta_{пр}$ и дополнительных погрешностях $\Psi_1 \ldots \Psi_m$ и вычисляют погрешность результата измерения суммированием этих составляющих по абсолютной величине

$$\Delta\Sigma = |\Delta_{пр}| + \sum_{i=1}^{m} |\Psi_i| \qquad (6.28)$$

Более реальная оценка погрешности может быть получена статистическим сложением составляющих погрешности. Поскольку основная и дополнительные погрешности средства измерения заданы границами, то, считая их случайными величинами с равномерным распределением, границы их суммы можно вычислить по формуле (6.23).

6.5. Косвенные измерения

При косвенных измерениях искомое значение измеряемой величины находят расчетом на основе измерения других величин, связанных с искомой известной зависимостью

$$A = f(a_1, \ldots, a_m) \quad (6.29)$$

Результатом косвенного измерения является оценка величины А, которую находят подстановкой в формулу (6.29) оценок аргументов a_i.

Погрешность результата А сводится к суммированию погрешностей измерения аргументов a_i. Особенность косвенных измерений состоит в том, что вклад отдельных погрешностей измерения аргументов в погрешность результата зависит от вида функции (6.29).

Для оценки погрешностей существенно разделение косвенных измерений на линейные и нелинейные. Уравнение линейных косвенных измерений имеет вид

$$A = \sum_{i=1}^{m} b_i a_i \quad (6.30)$$

где b_i – постоянные коэффициенты при аргументах a_i.

Любые другие функциональные зависимости (6.29) относятся к нелинейным косвенным измерениям. Погрешности косвенных измерений могут быть заданы границами погрешности аргументов Δa_i или доверительными границами $\Delta a\,(P)_i$ с доверительными вероятностями Pi.

$$\Delta A = \Delta a_1 + \Delta a_2 + \ldots + \Delta a_m \quad (6.31)$$

$$\Delta A(P) = k \sqrt{\sum_{i=1}^{m} b_i \Delta a_i^2}, \quad (6.32)$$

где коэффициент k определен в (6.23).

Заключение

1. Специалист в области ТеАК, ЭАК и ТоАК должен знать методы обработки результатов измерений, чтобы квалифицированно решать многообразные задачи метрологического обеспечения измерений объектов, средств и систем контроля.

2. Средства промышленного ТеАК, ЭАК и ТоАК являются динамическими средствами измерений. Их показания зависят от периодичности пробоотбора и анализа контролируемых веществ, инерционности средств и объектов контроля и других факторов, значимых для конкретных контролируемых объектов. Динамические характеристики этих средств и систем измерения необходимо учитывать при вычислении результатов и погрешностей измерений.

3. Автоматические аналитические приборы с непрерывным и непрерывным сорбционным отбором проб позволяют соблюдать установленные законодательной метрологией нормы и правила обеспечения требуемой точности, достоверности и единства измерений.

4. При калибровке, поверке и во время работы автоматические аналитические комплексы позволяют учитывать время выхода прибора на стабильный режим работы (время переходного процесса) и выбирать требуемое число измерений при определении погрешностей.

5. Для обработки результатов и определения погрешностей многократных газоаналитических измерений рекомендуется применять статистический метод наименьших квадратов [84].

ГЛАВА 7
ПРИМЕНЕНИЕ ФТОРПОЛИМЕРОВ В СРЕДСТВАХ НХМА

7.1. Достоинства фторполимерных материалов и изделий

Фторопласты, фторкаучуки, фторуглеродные и фторхлоруглеродные жидкости и смазки отличаются непревзойденной химической стойкостью, превосходными электроизоляционными свойствами, лучшей среди многих пластмасс термостойкостью и хладостойкостью, атмосферостойкостью, биологической инертностью и стабильностью молекулярной структуры, высокой радиационной стойкостью, самыми низкими среди полимерных материалов значениями коэффициентов трения и теплопроводности.

Многие фторопласты пропускают излучение в инфракрасном, видимом, ультрафиолетовом и СВЧ диапазонах спектра электромагнитного поля. В то же время промышленность освоила выпуск материалов и изделий из фторполимеров и их композиций с углеродом и другими наполнителями. Из таких фторопластов получают изделия с достаточной для многих случаев применения теплопроводностью и электропроводностью, повышенной адгезией к металлам, стабильной в течение длительного времени диффузионной проницаемостью.Выпускаются фторполимеры, обладающие растворимостью и ионообменными свойствами. Благодаря этим качествам фторопласты получили широкое применение в датчиках аналитических приборов [89].

Во многих аналитических приборах используются:

– достаточная теплопроводность и электропроводность изделий из композиций фторопластов-4 и -40 с углеродом;

– высокая радиационная стойкость изделий из фторопластов-40, -2 и -2М; светопропускание пленок и пластин из фторопластов -3М, -3, -4, -10, 50, 100, 400 в инфракрасной области спектра (от 1 до 5 мкм);

– светопропускание пленок и пластин из фторопластов -32л, -4МБ, -50, – 10, -100 в ультрафиолетовой области спектра (от 250 до 400 нм);

– повышенная адгезия к металлу у изделий из фторопласта 4МД и пористых изделий из фторопласта-4;

– стабильная во времени низкая диффузионная проницаемость у пленок и мембран из фторопластов 4МБ, -3М, -40, -50;

– ионообменные свойства у сульфокатионитовых мембран на основе окиси гексафторпропилена: пленок – МФ-4СК и трубок – ТФ-4СК;

– избирательная растворимость, высокая адгезия покрытий на основе фторопластовых лаков ЛФ-42л, ЛФ-32л, ЛФ-23, ЛФ-26, ЛФ-2М.

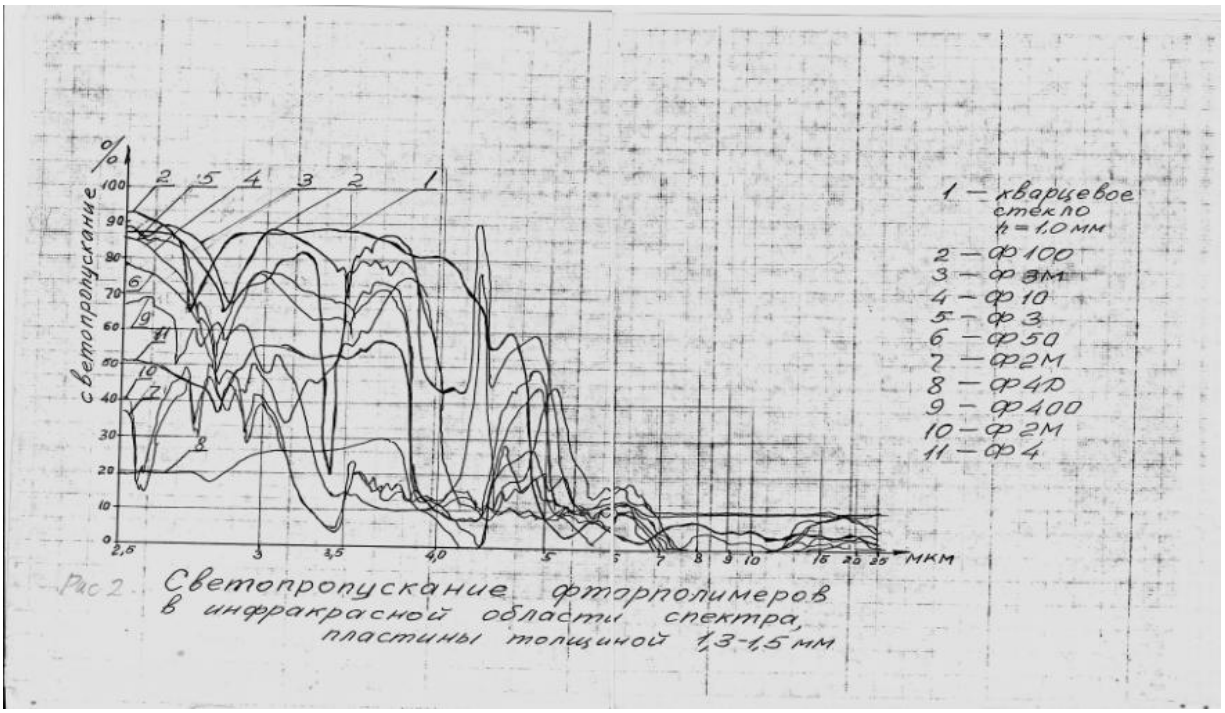


Рис. 7.1. Светопропускание фторполимеров в инфракрасной области спектра
1 – кварц. стекло h=1,0 мм; 2 – Ф100; 3 – Ф3М; 4 – Ф10; 5 – Ф3; 6 – Ф50; 7 – Ф2М;
8 – Ф4Д; 9 – Ф400; 10 – Ф4 в диапазоне 2,5–25 мкм
Пластины толщиной 1,3–1,5 мм

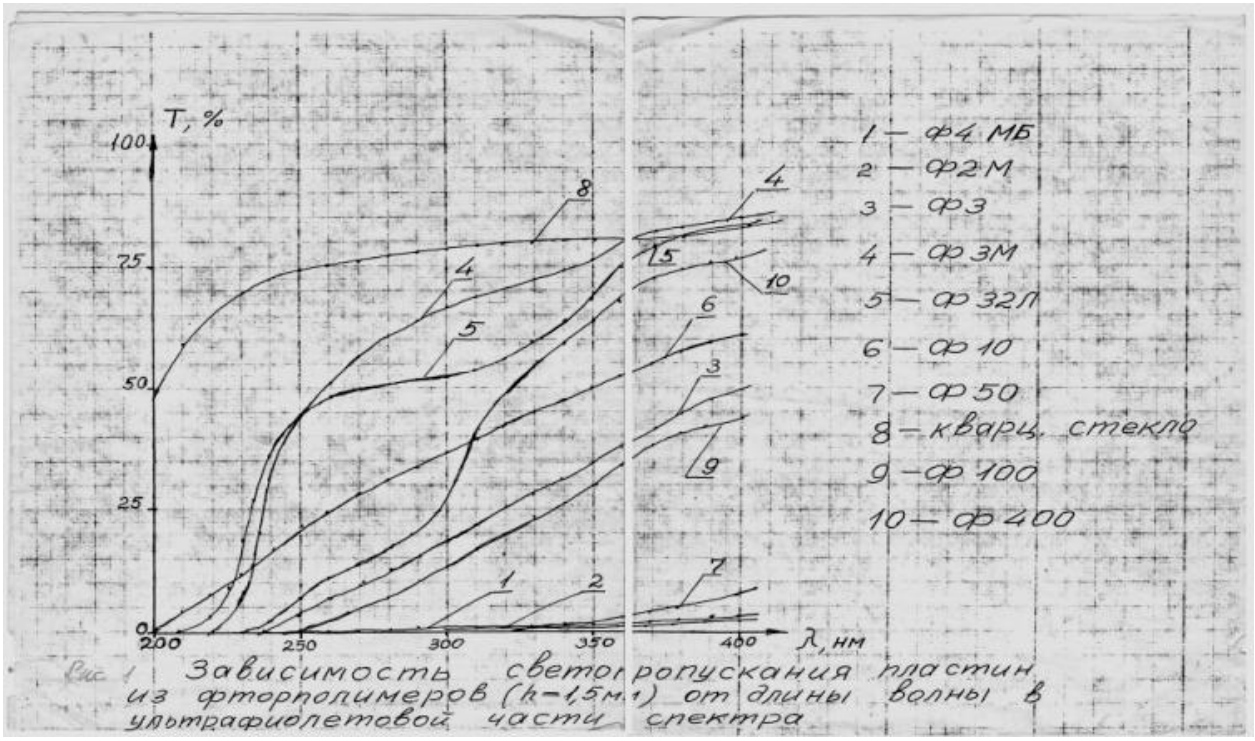


Рис. 7.2. Светопропускание фторполимеров в ультрафиолетовой области спектра
в диапазоне 200–400 нм. Пластины толщиной 1,3–1,5 мм.
1 – Ф4МБ; 2 – 2М; 3 – Ф3; 4 – Ф3М; 5 – Ф32Л; 6 – Ф10; 7 – Ф50; 8 – кварц.
стекло толщиной 1,0 мм; 9 – Ф100; 10 – Ф400

7.2. Возможности применения фторполимеров в аналитических приборах

Фторопластовые материалы и изделия наиболее пригодны для изготовления элементов и схем пробоотбора, пробоподготовки и анализа в специализированных промышленных и лабораторных газовых, жидкостных и ионных хроматографах, предназначенных для работы с агрессивными и высокочистыми средами.

Трубки из фторопластов -4 и -4Д используются в промышленных хроматографах для анализа примесей агрессивных сред в качестве пробоотборных линий, насадочных, микронабивных и капиллярных хроматографических колонок, элементов коммутации газовых схем.

Пористые пластины и пленки из Ф-4, Ф-4Д, Ф-3 применяются в качестве монолитных сорбентов, фильтров, огнепреградителей, диффузионных мембран, дросселей и других элементов схем формирования газовых потоков.

Для ионной хроматографии был разработан и применен комплект фторопластовых элементов аналитической схемы лабораторного и промышленного ионного хроматографа: разделительные, концентрирующие и дросселирующие колонки, трубчатые – из ТФ-4СК и мембранные – из МФ-4СК подавительные колонки непрерывного действия, краны-дозаторы, кондуктометрические детекторы с фторопластово-углеродными и металлическими электродами, соединительные линии, штуцера, гайки, уплотнительные втулки, фильтры. Это обеспечило более надежное, точное, высокочувствительное и избирательное определение катионов в агрессивных жидких средах.

Разработаны, сертифицированы и выпускаются в качестве государственных стандартных образцов, мер сравнения (рабочих мер) и стандартных образцов предприятий (СОП) фторопластовые стабильные источники микропотоков газов, паров и аэрозолей более 100 химических веществ СИМГПА «Микрогаз».

Разработаны конструкции сорбционных трубок из Ф-4, Ф-4Д, Ф-4МБ и других фторопластов для пробоотборных устройств разового и непрерывного сорбционного пробоотбора на ВИОН примесей анионов и катионов, растворенных в воде.

Для пробоотбора и термостатирования газов, содержавших агрессивные неорганические и органические фториды, кипящие при температурах более 50^{o} С, изготавливались фторопластовые электронагреваемые трубки и пластины с металлическими и углеродными нагревательными элементами (ФЭНы).

Для разового мгновенного отбора проб ЗВ из атмосферного воздуха изготавливались фторопластовые шприцы-пробоотборники объемом 100, 200, 500 и 1000 мл.

Для разового отбора проб жидкостей из бутылей, бочек, цистерн были разработаны, применены и переданы для промышленного производства фторопластовые ботометры.

Для интегрального отбора среднесменных, среднесуточных, среднедекадных проб сточных и поверхностных вод были разработаны и применены фторопластовые автоматизированные пробоотборники средних проб жидких сред ПСП.

Из фторопластов -3, -3М, -32Л, прозрачных в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной области спектра, разработаны конструкции кювет и оптических фильтров для спектрометрических приборов

Фторопласты -4, -4Д и -4МБ применяют для изготовления лабораторной химической посуды, предназначенной для работы с агрессивными и высоко чистыми веществами. Фторопластовые стаканы, колбы, пробирки, цилиндры, пипетки, трубки, делительные воронки, бюксы, чашки, ампулы и другие изделия успешно заменили платиновые и стеклянные [89].

Для эффективной очистки горячих выбросных технологических газов от твердых и парообразных не анализируемых примесей и избирательного пробоотбора анализируемых газов были применены разработанные на КЧХК пористые диффузионные мембранные фильтры из термообработанного и сырого фторопласта-4 с заданной пористостью и размером пор [90].

Пористые мембраны изготавливали прессованием цилиндрических заготовок d = 50–100 мм и h = 50–100 мм из предварительно термообработанного порошка фторопласта-4 или его смеси с сырым порошком Ф-4 с последующим их спеканием при разных значениях давления прессования температуры и времени нагрева и охлаждения. Строжкой заготовок специальным резцом на токарном станке получали ленточные мембраны толщиной от 0,5 до 1,0 мм. Пористость и размер пор мембран определяли их газопроницаемость. Она зависела от гранулометрического состава исходного сырья и соотношения сырого и термообработанного фторопласта, давления прессования, режима тебрмообработки и размеров заготовок. Это позволяло изменять газопроницаемость и селективность мембран в широких пределах. Результаты определения газопроницаемости пластинчатых мембран из пористого фторопласта-4 по окиси углерода приведены в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Газопроницаемость мембран из пористого фторопласта-4

Номер мембраны	Материал мембраны	Давление прессования, кгс/см^2	Толщина мембраны, мм	Газопроницаемость, $м^2 \cdot с^{-1} \cdot Па^{-1} \cdot 10^{-12}$
1	Ф-4 сырой	50	0,5	0,06
2	Ф-4 сырой	100	0,5	0,001
3	Ф-4 термообработанный, фракция меньше 0,25 мм	200	0,5	12
4	Ф-4 термообработанный, фракция от 0,25 до 0,5 мм	300	0,5	11
5	Смесь Ф-4 термообработанного, фракция меньше 0,25 мм (40%) и сырого Ф-4 (60%)	300	0,5	2,5

6	Смесь Ф-4 термообработанного, фракция меньше 0,25 мм (50%) и сырого Ф-4 (50%)	300	0,5	3,1
7	Смесь Ф-4 термообработанного, фракция от 0,25 до 0,5 (50%) и сырого Ф-4 (50%)	300	0,5	5
8	Ф-4 термообработанный, фракция от 0,5 до 1,0 мм	300	0,5	12,5
9	Смесь Ф-4 термообработанного, фракция от 0,25 до 0,5 мм (50%) и сырого Ф-4 (50%)	250	1,0	3,3
10	Смесь Ф-4 термообработанного фракция от 0,25 до 0,5 мм (50%) и сырого Ф-4 (50%)	300	1,0	2,9
11	То же	350	1,0	1,4
12	Ф-4 термообработанный, фракция меньше 0,25 мм	600	1,0	16
13	То же	800	1,0	14
14	То же	800	0,8	15
15	То же	800	0,6	14
16	То же	800	0,4	13

Было установлено, что разница в газопроницаемости мембран в форме пластин из сырого и термообработанного Ф-4 превышает четыре порядка. Было изучено влияние изменения давления прессования на газопроницаемость мембран из Ф-4. Оно велико у мембран из сырого Ф-4, меньше у мембран из смеси сырого и термообработанного Ф-4 и незначительно у мембран из термообработанного Ф-4. У мембран толщиной от 0,4 до 1,0 мм газопроницаемость не зависит от толщины мембраны, а поток газа обратно пропорционален ее толщине.

Исследования показали, что газопроницаемость мембран относительно мало зависит от температуры их применения в диапазоне от 20 до 200 ^{0}C. Изменение температуры на 10 ^{0}C приводит к ее изменению ~2%. Была определена газопроницаемость по CO_2 , CH_4 , NO_2 , NO. Она обратно пропорциональна квадратному корню из молекулярной массы вещества.

Заключение

Фторполимерные материалы и изделия обеспечили возможность надежного непрерывного автоматического и автоматизированного контроля состава и свойств агрессивных фторхлорсодержащих сред.

ГЛАВА 8
НАИЛУЧШАЯ ДОСТУПНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ЭКОЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОЗДУХА

Правительство Российской Федерации обязало органы исполнительной власти субъектов РФ осуществить в период с 2016 до 2022 г. необходимые мероприятия, обеспечивающие отказ от использования устаревших и неэффективных технологий и внедрение современных наилучших доступных технологий и экологического оборудования, повысить культуру работы и снизить выбросы и сбросы отходов [92].

Выдающийся ученый нашей страны академик Игорь Васильевич Петрянов-Соколов, более полувека руководивший отделом аэрозолей НИФХИ им. Л. Я. Карпова, внес большой вклад в выполнение атомного проекта. Он разработал со своим коллективом материалы «ФП» или «Фильтры Петрянова» – лучшие образцы средств и систем эффективной защиты персонала предприятий, перерабатывающих и применяющих материалы, содержащие радиоактивные и химические аэрозоли, загрязняющие воздух рабочих и жилых зон и выбросные технологические газы. Эти работы стали основой новой отрасли промышленности – производства ультратонких волокнистых полимерных материалов и изделий из них. Была создана наилучшая доступная технология коллективной и индивидуальной защиты людей от загрязнения воздуха.

Самым известным достижением коллектива отдела аэрозолей НИФХИ стало широкое промышленное производство легких, эффективных и надежных респираторов «ЛЕПЕСТОК» – обязательных средств индивидуальной защиты людей, работающих в радиохимических, химических и других производствах, от твердых аэрозолей. Эти респираторы имели внутреннюю и внешнюю стороны из марли, а внутри – слой волокон материала ФП (ткани Петрянова). Выпуск респираторов «ЛЕПЕСТОК» превысил несколько миллиардов штук.

Гексафторид урана (ГФУ) – высокотоксичный продукт сублиматного завода радиохимического производста. При появлении в воздухе рабочих зон и выбросных газах конденсирующихся примесей ГФУ образуются высокодисперсные аэрозоли. В начале 60-х годов прошлого века И. В. Петрянов и А. Д. Гильман со своими сотрудниками разработали эффективный способ глубокой двухстадийной очистки выбросных технологических газов с улавливанием ГФУ. Первая стадия фильтрации производилась на зернистых слоях, вторая – на ФП. Этот способ был впервые внедрен в производство на КЧХЗ. Авторами разработки и освоения мощной установки для фильтрации газовых потоков производительностью до 200 000 $м^3$ /час были Я. Ф. Терещенко, Б. П. Зверев, Ю. К. Филатов, В. А. Иванов, А. Д. Гильман, И. В. Петрянов. Инженеры завода разработали автоматизированные пробоотборники среднесменных и среднесуточных проб воздуха АПВ-2 с фильтрующими

элементами АФА ХР-18 и АФА РСП-20 и осуществили непрерывный контроль времени защитного действия зернистых фильтров и фильтров ФП.

И. В. Петрянов одним из первых осознал необходимость создания малоотходных и безотходных технологий и делал все возможное, чтобы эта идея стала достоянием общества. Он считал, что наиболее перспективный путь решения проблемы чистого воздуха – это создание комплексных производств, разработка новых технологических схем, предусматривающих полное использование всех материальных и сырьевых потоков, основанных на замкнутых циклах, с возвратом или использованием всех так называемых отходов.

В 1995 году И. В. Петрянов опубликовал статью «Сколько осталось жить человечеству?»

Он писал, что «третьего тысячелетия у человечества не будет… если оно не изменит структуру и характер промышленного производства. Общество для того, чтобы иметь возможность существовать дальше, вынуждено строить столько же заводов, фабрик, железных дороги пр., сколько… было построено к началу текущего восьмилетия. Возрастающий по экспоненте объем промышленного производства ведет нас к гибели. С начала XX века загрязнение воздушного бассейна нашей страны возросло более чем в 1000 раз, что полностью соответствует ходу возрастающей экспоненты с периодом удвоения 8–10 лет. Пока мы еще живем. Но когда пройдут еще 10 периодов удвоения роста промышленного производства и общее загрязнение воздуха возрастет в миллион раз, жить на Земле будет нельзя. Просто потому, что дышать людям будет нечем. Своим промышленным производством человечество загрязняет и отравляет воздух, воду и землю.

Добыча сырья из недр земли исчисляется многими и многими миллиардами тонн, превышая уже мощности глобальных природных геологических процессов. Из этого огромного чудовищного количества сырья, извлеченного из недр природы, человеческое общество использует для своих нужд приблизительно один-два процента, а остальное в экологически искаженном виде выбрасывается в окружающую природную среду в виде отходов, отравляя все живое.

Долго наша планета этого выдержать не сможет.

Особенно пагубно загрязнение атмосферы выбросами промышленного производства, которые разносятся воздушными потоками по всей планете, оседают с дождями, отравляя почву и все живое. И если общественное сознание в глобальном плане не замечает этого, то может случиться так, что когда это сознание придет, будет уже поздно» [93].

НХМА на основе хроматографов «ТОКСИГАЗ» и динамических методов МОИ с помощью СИМГПА «Микрогаз» и установок «МИКРОГАЗ» – это пример наилучшей доступной технологии (НДТ) в эколого-аналитическом контроле. Такая технология экономически рентабельна, позволяет минимизировать содержание ЗВ в выбросных технологических газах, воздухе рабочих, жилых и природных зон.

Только непрерывный анализ ЗВ в воздухе и выбросах динамических техногенных объектов позволяет осуществлять правильный статистический учет и оперативную диагностику экологических нарушений и преступлений, выявлять их источники и причины, наказывать виновных и обеспечивать эффективную защиту людей и природы от загрязнения воздушной среды.

Эта концепция развивается в институте химии и экологии (ИХЭ) Вятского государственного университета. Организуется базовая кафедра (БК) ИХЭ ВятГУ на заводе «ГалоПолимер Кирово-Чепецк». На БК начнет работать инновационная научно-производственная лаборатория промышленнного ЭАК, в которой по договорам о научно-техническом сотрудничестве с заводом и другими предприятиями и организациями-заказчиками планируется разрабатывать и изготавливать аналитические комплексы, основанные на НХМА. Обучающиеся студенты познакомятся с конструкциями новых приборов и средств метрологического обеспечения измерений, их обслуживанием, ремонтом, обработкой полученных результатов. Они смогут участвовать в выполнении НИР и ОКР, направленных на совершенствование технологических процессов, методов и средств их контроля, обеспечение экологической безопасности людей и окружающей природной среды.

Заключение

НХМА – это наилучшая технология эколого-аналитического контроля загрязнения воздуха.

Концепция непрерывного промышленного эколого-аналитического контроля загрязнения воздуха и выбросов с использованием НХМА обеспечила надежный контроль производственной и экологической безопасности основных технологических процессов на КЧХК и дала большой экологический, технический, экономический и социальный эффекты.

ВЫВОДЫ

1. Промышленный технолого-аналитический, эколого-аналитический и токсиколого-аналитический контроль динамических техногенных и природных объектов – основа безопасности жизнедеятельности людей. Он информативнее, достовернее и дешевле периодического лабораторного контроля с отбором непредставительных разовых проб.

2. ТеАК, ЭАК и ТоАК динамических объектов должны быть непрерывными промышленными автоматическими или автоматизированными. Для решения этой проблемы разработаны и применены на практике непрерывные хроматографические методы анализа, средства пробоотбора, анализа и метрологического обеспечения измерений.

3. Уровень разработки современных методов и средств пробоотбора позволяет перейти от периодического ручного отбора случайных непредставительных разовых проб и их лабораторного анализа с получением недостоверных результатов к непрерывному промышленному автоматизированному и автоматическому представительному пробоотбору и достоверному анализу отобранных проб.

4. НСП наиболее представительный способ пробоотбора газов. Он обеспечивает правильное определение ЗВ в воздухе и выбросных технологических газах и достоверный статистический учет динамики их загрязнения.

5. Непрерывные хроматографические методы анализа – это новое направление автоматического и автоматизированного промышленного контроля загрязнения воздуха. НХМА могут получить широкое применение в ТеАК, ЭАК и ТоАК.

6. На основе НХМА разработаны специализированные промышленные одноканальные и многоканальные хроматографические комплексы «ТОКСИГАЗ-Ф», которые позволяют упростить, повысить надежность, точность и информационность определения примесей газов в воздухе и технологических газовых потоках.

7. Разработаны, сертифицированы и включены в Госреестр средств измерений фторопластовые, стабильные источники микропотов газов и паров «Микрогаз» и многоканальные динамические установки для приготовления ПГС с их применением «МИКРОГАЗ-ФМ».

8. НХМА и динамические методы приготовления многокомпонентных газовых смесей заданного состава могут быть применены для исследования технических и метрологических характеристик биоиндикаторов, биоанализаторов и химических сенсоров. 9. Необходима разработка нормативных документов, регламентирующих применение методов и средств НХМА в ТеАК, ЭАК и ТоАК.

10. Необходимо промышленное производство хроматогафической и метрологической аппаратуры для применения НХМА в промышленности, экологии и токсикологии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кайзер Р. Определение следовых количеств и микропримесей методом газовой хроматографии // Успехи хроматографии: Сборник. статей к 100-летию со дня рождения М. С. Цвета. М.: Наука, 1972. С. 193–214: ил.

2. Баскин З. Л. Системный подход к решению задач промышленного ЭАК // Журнал «Экологическая химия». 1996. № 5(4). С. 270–274.

3. Баскин З. Л. Промышленный аналитический контроль. Хроматографические методы анализа фтора и его соединений. М.: Энергоатомиздат, 2008. 224 с.: ил.

4. Другов Ю. С., Родин А. А. Газохроматографический анализ газов. Практическое руководство. 2-е изд. СПб.: Анатолия, 2001. 426 с.

5. Другов Ю. С., Зенкевич И. Г., Родин А. А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред: Практич. руководство. 2-е изд. М.: Бином. Лабор. Знаний, 2005. 752 с.

6. Баскин З. Л. Непрерывные хроматографические методы и седства газоаналитического контроля воздушной среды // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 5. С. 3–12.

7. Донелла Медоуз. Азбука системного мышления / Пер. с англ.; под ред. Н. П. Тарасовой. 2-е изд. М.: БИНОМ. Лабор. Знаний, 2011. 343 с.: ил.

8. Баскин З. Л. Динамические методы исследования технических и метрологических характеристик биоиндикаторов и биоанализаторов загрязнения воздушной среды // Биодиагностика в экологической оценке почв и сопредельных сред: Тез. докл. Междунар. конф. М.: МГУ, 2013. С. 19.

9. Кузьмин Н. М. Метод пассивного отбора проб для мониторинга химического загрязнения атмосферного воздуха. Теоретические основы и практические аспекты.// Журнал аналитической химии. 1999. Т. 54. № 9. С. 902–908.

10. Баскин З. Л. Непрерывные методы пробоотбора воздуха в газохроматографическом анализе загрязняющих веществ // Журнал прикладной химии. 1997. Т. 70. Вып. 10. С. 1671–1677.

11 Баскин З. Л. Непрерывный сорбционный пробоотбор в промышленном газоаналитическом контроле. Экологические системы и приборы. 2009. № 3. С. 3–10.

12. Юшкетова Н. А., Поддубный В. А. Метод пассивного отбора проб для мониторинга химического загрязнения атмосферного воздуха. Ч. 1. Теоретические основы (Обзор) // Экологические системы и приборы. 2007. № 2. С. 3–10.

13. Юшкетова Н. А., Поддубный В. А. Метод пассивного отбора проб для мониторинга химического загрязнения атмосферного воздуха. Ч. 2. Практические аспекты // Экологические системы и приборы. 2007. № 3. С. 15–23.

14. Баскин З. Л. О развитии методов пассивного сорбционного пробоотбора в газоаналитическом контроле // Экологические системы и приборы. 2009. № 4. С. 3–5.

15. Баскин З. Л. Хроматографические методы и метрологическое обеспечение измерений в непрерывном эколого-аналитическом и технолого-аналитическом контроле: дис. … д-ра техн. наук. М.: ИФХ РАН, 1997.

16. ГОСТ 12.1.005.-88. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-технические требования к воздуху рабочей зоны. М.: Изд. станд., 1988. 75 с.

17. ГОСТ 17.2.4.02-81. Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ. М.: Изд. станд., 1981. 18 с.

18. ГОСТ 17.2.3.01-86. Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населённых пунктов. М.: Изд. станд. 1987. 5 с.

19. Баскин З. Л., Лаптев А. Л., Лавринов А. А. Промышленные анализаторы фторорганических соединений в воздухе «ПАФОС». «Приборы». 2001. № 8 (14). С. 20–23.

20. Трахман А. М. Введение в обобщенную спектральную теорию сигналов. М.: Сов. радио, 1972. 350 с.

21. Нормы радиационной безопасности НРБ–76/87. М.: Энергоатомиздат, 1988.

22. Нормы радиационной безопасности НРБ–96. М.: Госсанэпиднадзор, 1996.

23. Серапионова Е. Н. Промышленная адсорбция газов и паров. 2-е изд. Л.: Высш. шк., 1969. 416 с.

24. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд. М.: Химия, 1984. 592 с.

25. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Введение в газовую хроматографию. 3-е изд. М.: Химия, 1990. 352 с.

26. Другов Ю. С., Беликов А. Б., Дьякова Г. А., Тульчинский В. М. Методы анализа загрязнений воздуха. М.: «Химия», 1984. 384 с.: ил.

27. Зверев М. П. Хемосорбционные волокна. М.: Химия, 1981. 192 с.

28. Зверев М. П. Хемосорбционные волокна ВИОН-материал для защиты окружающей среды от вредных веществ // Химические волокна. 1989. № 3. С. 32–37.

29. Баскин З. Л., Уткин В. В., Зверев М. П. и др. Динамика сорбции хлорида водорода и аммиака на карбоксилсодержащем волокне ВИОН КН-1 // Химические волокна. 1987. № 6. С. 48–50.

30. Баскин З. Л., Ермолов В. А., Абдулхакова З. З., Караваев С. А., Шорохов А. Д., Зверев М. П. Сорбция фтористого водорода хемосорбционными волокнами ВИОН АН-1 и ВИОН АН-3 // Химические волокна. 1990. № 5. С. 22–24.

31. Баскин З. Л., Калмановский В. И. и др. Способ анализа фтористого водорода. А.с. СССР G01 № 920523. 1982. Б. из. № 14.

32. Галкин Н. П., Крутиков А. Б. Технология фтора. М.: Атомиздат, 1968. 188 с.

33. Мониторинг и методы контроля окружающей среды: Учеб. пособие / Под ред. Ю. А. Афанасьева, С. А. Фомина. Ч. 2. Специальная. М.: Изд-во МНЭПУ, 2001. 335 с.

34. Другов Ю. С., Родин А. А. Экологическая аналитическая химия. СПб., 2002. 464 с.

35. Овчаренко Т. Б., Хоботова О. М. Пробоотборные устройства // Приборы и системы управления. 1999. № 9. С. 27–28.

36. Тхоржевский В. П. Автоматический анализ газов и жидкостей на химических предприятиях. М.: Химия, 1976. 272 с.

37. Туркельтауб Н. М. Хроматографический метод раздельного определения микроконцентраций углеводородов в воздухе // Журнал аналитической химии. 1950. Т. 5. № 4. С. 200–210.

38. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. Докл. АН СССР. Т. 116. М., 1957. 986 с.

39. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. Газовая хроматография. М.: Гостоптехиздат, 1962. 442 с.

40. Березкин В. Г., Татаринский В. С. Газохроматографические методы анализа примесей. М.: Наука, 1970. 213 с.

41. Баскин З. Л. Методы промышленного анализа примесей фторсодержащих газов в воздухе. Аналитический обзор. М.: Цнииатоминформ, 1975. 53 с.

42. Другов Ю. С., Березкин В. Г. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха. М.: Химия, 1981. 256 с.: ил.

43. Другов Ю. С., Зенкевич И. Г., Родин А. А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред: Практическое руководство, 2-е изд. М.: БИНОМ. Лабор. знаний, 2005. 752 с.: ил.

4 4. Зенкевич И. Г., Другов Ю. С.Основы газохроматографической идентификации органических загрязнителей воздушной среды // ЖАХ. 2013. Т. 68. № 10. С. 940–956.

45. Баскин З. Л., Голубев А. Н. Способ анализа примесей в газовом потоке. Авт. свид. СССР № 231203. Б. и., 1968. № 35.

46. Баскин З. Л., Голубев А.Н. Способ хроматографического анализа газов. Авт. свид. СССР № 240326. Б. и. № 12. 1969.

47. Баскин З. Л., Голубев А. Н., Баженов Г. С., Вылегжанин Н. П., Давыдова Е. Н., Эльский В. В. Хроматограф. А.С. СССР № 348940. Бюлл. изобр. № 25. 1972.

48. Баскин З. Л., Аратскова А. А., Орлов В. И. Способ анализа неорганических примесей в газах. А.С. СССР № 13470067. Бюлл. изобр. № 39. 1987.

49. Хроматограф «Микрофтор» ТО, Дзержинское ОКБА. 1992. 213 с.

50. Хроматографический модуль «Цвет-ЭКО». АО ДОКБА, 1995. 257 с.

51. ГОСТ Р 51086-97. Датчики и преобразователи физических величин электронные. Термины и определения. Введен 07. 01.98. М.: Госстандарт.

52. РМГ 29-99. Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения. М.: Госстандарт, 1999.

53. Химические сенсоры. // Под ред. Ю. Г. Власова. М.: Наука, 2011. 399 с.

Там же, с.10; там же с.23; там же с. 127–202.

54. Золотов Ю. А. Миниатюризация химического анализа // Журнал аналитической химии. 2014. Т. 69. № 1. С. 3.

55. Сенсоры. Проспекты. СКИБ 27. М.: МИФИ, 2006.

56. Хроматографы «ЭХО». Проспекты. КТИ ГЭП СО РАН, г. Новосибирск.

57. Сенсоры. Проспекты, ОАО «АВАНГАРД». г. Санкт-Петербург.

58. Сенсоры. Проспекты. Белорусский национальный технический университет, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники. г. Минск. 2007.

59. Баскин З. Л. Непрерывный газохроматографический контроль вредных веществ в воздухе. НТРС «Автоматизация химических производств». М.: НИИТЭХИМ, 1980. № 4. С. 24–27.

60. Риттфельдт Л. Патент WO 83/01512. Швеция. 1982. Способ и устройство для непрерывного автоматического анализа воздуха.

61. Усов Г. П., Кулемин А. А., Жмур Н. С. Биомониторинг как основа обеспечения экологической безопасности. // Экология и промышленность России. 1999. Август. С. 32–33.

62. Усов Г. П., Кулемин А. А., Попов Г. П., Михеев М. Ю., Краевский В. М. Организация экоаналитического контроля в Вооруженных силах Российской Федерации // Экология и промышленность России. 2001. Январь. С. 17–22.

63. Коллеров Д. К. Метрологические основы газоаналитических измерений. М.: Изд-во стандартов, 1967. 395 с.

64. Коллеров Д. К., Калмановский В. И. О метрологических особенностях газовых хроматографов // Измерительная техника. 1975. № 1. С. 85–88.

65. O. Kiffe A. E., Ortman G. C. The ferst standartes for mikroanalysis of gases // Analytical chemistry. 1966. V. 38. № 6. P. 760–763.

66. Баскин З. Л. Непрерывные хроматографические методы контроля загрязняющих веществ в воздухе. Санкт-Петербург. Журнал прикладной химии. 1997. Т. 70. № 10. С.2011-2015.

67. Баскин З. Л. Непрерывные методы метрологического обеспечения газохроматографического контроля загрязняющих веществ в воздухе // Санкт-Петербург. Журнал прикладной химии. 1997. Т. 70. № 10. С. 1678–1681.

68. Баскин З. Л. Методы и средства приготовления поверочных газовых смесей для определения метрологических характеристик газоаналитических приборов: Аналитический обзор. ЦНИИ Атоминформ. 1977. 27 с.

69. Баскин З. Л., Бескова Г. С., Калмановский В. И., Соболев Г. П. Источник микропотока газов и паров для приготовления поверочных газовых смесей. А.с. № 873757, СССР. Заявлено 23.08.77. Зарегистрировано 15.06.81.

70. Баскин З. Л., Калмановский В. И., Рыбалченко Ю. П. А.с. 879455, Способ градуировки газоаналитических приборов. СССР. Б. и., 1981. № 41....

71. Баскин З. Л., Калмановский В. И., Дежин А. Ф. и др. Способ получения градуировочных парогазовых смесей. А.с. 934298, СССР. Б. и., 1982. № 21.

72. Луньков В. Л., Баскин З. Л., Калмановский В. И., Рыбалченко Ю. П. Устройство для приготовления парогазовых смесей. А.С. №1076757, СССР. Б. и., 1984. № 8.

73. Динамическая установка для приготовления газовых смесей «МИКРОГАЗ», ТО. Дзержинское ОКБА НПО «Химавтоматика», 1980. 84 с.

74. Баскин З. Л. Динамические установки для приготовления поверочных газовых смесей «МИКРОГАЗ-Ф» // 1-я Всероссийская конференция «Аналитические приборы»: Сборник . тезисов. докладов. СПб, 2002. С. 334–336.

75. Баскин З. Л., Ваулин В. Ф., Новиков В. А., Киселев Н. Г. Ампулы фторопластовые для диффузионных мембран. Технические условия. ТУ-95-766-80. Кирово-Чепецк: КЧХК, 1980. 9 с.

76. Источник микропотоков газов и паров. ТУ ИБЯЛ418319ТУ, ВНИИМ. СПб., 1995. 21 с.

77. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 272 с.

78. Баскин З. Л., Безпрозванный Б. С., Калмановский В. И. Способ аттестации поверочных газовых смесей. А.с. 1627956. СССР. Б. и., 1991. № 6.

79. Динамические установки МИКРОГАЗ-Ф.: Проспект. КЧХК, 2006.

80. Баскин З. Л., Рыбалченко Ю. П., Луньков В. Л., Калмановский В. И. Газовый хроматограф. А.С. СССР № 1035512, кл. G 01 N 31/08, Б. и. № 30

81. Баскин З. Л., Калмановский В. И., Рыбалченко Ю. П., Луньков В. Л. Хроматографическая колонка. А.с. СССР № 1136074. Б. и., 1985. № 3.

82. Ловелок Д. Е. Методы дозирования газа путём экспоненциального разбавления // Газовая хроматография: Сб. ст.. М.: Мир, 1964. С. 27.

83. Калмановский В. И. О некоторых особенностях измерения линейности хроматографических детекторов методом экспоненциально убывающей концентрации (методом Ловелока) // Газовая хроматография: Сб. ст. М.: НИИТЭХИМ, 1964. Вып. 1. С. 72–75 с.

84. Тартаковский Д. Ф., Ястребов А. С. Метрология, стандартизация и технические средства измерений: Учебник для вузов. М.: Высш. шк., 2001. 205 с.

85. Систематические и случайные погрешности химического анализа: Учебн. пособие для вузов. Под ред. М. С. Черновьянц. М. ИКЦ «Академкнига», 2004.157 с.

86. ГОСТ 8.011-72. ГОСТ 8.207-76. Метрологическое обеспечение измерений. Обработка результатов. М.: Изд. Стандартов, 1981.

87. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л.: Химия, 1984.

88. Кассандрова О. Н., Лебедев В. В. Обработка результатов наблюдений. М.: Наука, 1970.

89. Баскин З. Л., Шабалин Д. А., Выражейкин Е. С., Дедов С. А. Ассортимент, свойства, и применение фторполимеров Кирово-Чепецкого химического комбината // Российский химический журнал. 2008. № 3. С. 13–23.

90. Арямкин Ю. А., Баскин З. Л., Цинзерлинг Д. М., Соболев Г. П. и др. Разработка и исследование пористых фторопластовых мембран для диффузионных разбавителей. Экспресс-информация «Автоматизация химических производств», НИИТЭХИМ. М., 1987. Вып. 10. С. 20–23.

91. Фторполимеры.1. Свойства и применение. 2. Изделия из фторопластов. 3. Фторированные жидкости и смазки: Каталог-справочник / Под ред. З. Л. Баскина. Изд. 3-е, перераб. и доп. Киров: ОАО «Дом печати ВЯТКА», 2008. 111 с.: ил.

92. Распоряжение Правительства РФ от 19 марта 2014 года № 398-р «Об утверждении комплекса мер, направленных на отказ от использования устаревших и неэффективных технологий, переход на принципы наилучших доступных технологий и внедрение современных технологий».

93. И. В. Петрянов-Соколов. О себе и своем деле. О нем и его делах. (Творцы атомного века) / Сост. Б. И. Огородников. М.: ИздАТ, 1998. 512 с. 32 ил.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1
СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ ХРОМАТОГРАФЫ «ТОКСИГАЗ-ВРЗ» и «ТОКСИГАЗ-АВ». Проспект

«ТОКСИГАЗ-ВРЗ» и «ТОКСИГАЗ-АВ» – специализированные промышленные хроматографы – представители нового поколения приборов для автоматического непрерывного определения содержания примесей загрязняющих веществ (ЗВ) в воздухе рабочих зон (ВРЗ) и атмосферном воздухе (АВ).

«ТОКСИГАЗ-ВРЗ» и «ТОКСИГАЗ-АВ» предназначены для непрерывного автоматического оперативного контроля и статистического учета ЗВ в воздухе контролируемых зон.

«**ТОКСИГАЗ-ВРЗ» и «ТОКСИГАЗ-АВ»** основаны на непрерывном сорбционном пробоотборе примесей ЗВ, содержащихся в воздухе контролируемых зон, разделении (идентификации) состава проб сконцентрированных ЗВ в системе хроматографических колонок и детектировании (индикации) средних за цикл пробоотбора значений концентрации анализируемых компонентов.

«ТОКСИГАЗ-ВРЗ» и «ТОКСИГАЗ-АВ» содержат блоки:

– пробоотбора и пробоподготовки, обеспечивающих непрерывную сорбцию анализируемых примесей на твердом селективном сорбенте, периодической импульсной термической десорбции и дозирования ЗВ;

– хроматографического разделения и детектирования анализируемых компонентов;

– преобразования аналоговых аналитических сигналов в дискретные электронные сигналы и дистанционной передачи их на компьютеры пунктов управления;

– контроллер для управления параметрами и режимами работы хроматографа;

– баллоны с газом-носителем азотом (при необходимости).

Постоянный заданный поток водуха из контролируемой зоны пропускается через пробоотборную сорбционную трубку с твердым селективным сорбентом, на котором селективно концентрируются примеси ЗВ. Периодически они десорбируются в поток контролируемого воздуха, являющийся газом-носителем, подаются в систему хроматографических колонок и разделяются на отдельные компоненты, которые детектируются, например, детектором по теплопроводности, преобразуются в электронные сигналы и регистрируются.

«ТОКСИГАЗ-ВРЗ» и «ТОКСИГАЗ-АВ» обеспечивают непрерывное раздельное определение примесей токсичных неорганических фторидов и хлоридов, окислов серы, азота и углерода, аммиака, аминов, различных углеводородов и их галоидопроизводных и автоматическую сигнализацию недопустимого увеличения концентрации ЗВ в воздухе.

«ТОКСИГАЗ-ВРЗ» и «ТОКСИГАЗ-АВ» позволяют непрерывно контролировать качество воздуха и получать полную информацию о динамике быстро развивающегося загрязнения воздуха на ранней стадии его возникновения. Автоматический непрерывный анализ обеспечивает более высокую достоверность, чувствительность и точность, чем периодический лабораторный хроматографический анализ случайно отобранных разовых проб.

«ТОКСИГАЗ-ВРЗ» и «ТОКСИГАЗ-АВ» – интеллектуальные приборы. В них осуществляются автоматический контроль дефектов в блоках пробоотбора и анализа с помощью внешних и внутренних стандартов и сигнализация загазованности.

«ТОКСИГАЗ-ВРЗ» и «ТОКСИГАЗ-АВ» конструктивно представляют собой герметичные термостатированные шкафы, защищенные от возможных климатических и механических воздействий и пригодные для установки вне помещений.

Приложение 2

СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЙ ПРОМЫШЛЕННЫЙ ХРОМАТОГРАФ «ТОКСИГАЗ-ВГ». Проспект

Выбросные технологические газы промышленных предприятий и транспортных средств – основные техногенные источники загрязнения окружающей природной среды. Определение состава, расхода и количества этих газов, называемых организованными выбросами, – актуальная задача эколого-аналитического контроля (ЭАК) и экологического мониторинга (ЭМ).

В мировой практике ЭАК существуют два подхода к нормированию выбросов загрязняющих веществ (ЗВ) в атмосферу. Согласно первому подходу критерием допустимого количества выбросов является ассимиляционный потенциал территории, на которую распространяются выбросы. Исходя из него, устанавливают количество ЗВ, которое допускается выбрасывать из каждого источника выброса. Второй подход состоит в соблюдении санитарно-гигиенических нормативов – предельно допустимых концентраций (ПДК) ЗВ в атмосферном воздухе жилой зоны от каждого источника выбросов. При этом ассимиляционный потенциал территории контролируемой зоны не учитывается, и в случае нескольких источников выбросов допускается превышение ПДК ЗВ в воздухе контролируемой зоны. Другим принципиальным недостатком такого подхода является то, что количество выбросов из каждого источника не измеряется, а рассчитывается по результатам периодических определений концентраций ЗВ.

И стационарные, и передвижные источники выбросов технологических газов являются нестационарными динамическими объектами со случайным характером изменения состава и концентрации анализируемых ЗВ. Поэтому их контроль должен быть непрерывным промышленным (автоматическим или автоматизированным).

«ТОКСИГАЗ-ВГ» – специализированный промышленный газохроматографический комплекс, предназначенный для непрерывного определения состава, расхода и количества выбросных технологических газов. Он позволяет автоматизировать контроль, увеличить его точность и снизить трудоемкость.

В **«ТОКСИГАЗ-ВГ»** был реализован способ промышленного газохроматографического измерения состава, расхода и количества фтор-газа на выходе фторного электролизера и выбросных технологических газов в производствах фреонов и фтормономеров.

Действие **«ТОКСИГАЗ-ВГ»** основано на том, что в контролируемый газовый поток добавляют известный постоянный поток газа-метки, перемешивают их, непрерывно или периодически отбирают пробы получаемой газовой смеси и, анализируя их газохроматографическим способом, определяют состав ЗВ и концентрацию каждого компонента смеси, включая газ-метку. По концентрации газа-метки судят о расходе выбросного газа в период отбора пробы и рассчитывают количество каждого выбрасываемого ЗВ и их общую массу за этот период.

В зависимости от особенностей технологического процесса, токсикологических свойств анализируемых ЗВ и допустимой стоимости аналитического контроля газохроматографический способ анализа может быть автоматическим или втоматизированным, а хроматографическая аппаратура может быть одноканальной и многоканальной.

Метрологическое обеспечение измерений предусмотрено в условиях, соответствующих рабочим. Оно основано на использовании многоканальных динамических установок **«МИКРОГАЗ-ФМ»** и фторопластовых стабильных источников микропотоков газов, паров и аэрозолей **СИМГПА «Микрогаз».**

Приложение 3

СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЙ ПРОМЫШЛЕННЫЙ ХРОМАТОГРАФ «ТОКСИГАЗ-ПГ». Проспект

До настоящего времени на газоизмерительных станциях в системах транспортировки природного газа применяют комплекс технических средств контроля и учета расхода, количества и состава природного газа: расходомеры переменного перепада давления, измерители температуры, давления, плотности и влажности контролируемого газового потока, а также его компонентного состава. Эти приборы вносят недопустимо большую суммарную погрешность в измерения (более ±10%) и трудоемки в обслуживании.

«ТОКСИГАЗ-ПГ» – специализированный промышленный газохроматографический комплекс для непрерывного определения состава, расхода и количества природного газа, позволяющий автоматизировать контроль, увеличить его точность и снизить трудоемкость. В комплексе реализован способ, внедренный для промышленного газохроматографического измерения состава, расхода и количества фтор-газа на выходе фторного электролизера.

«ТОКСИГАЗ-ПГ» основан на непрерывной подаче в контролируемый газовый поток постоянного известного потока газа-метки, смешивании его с потоком природного газа и газохроматографическом измерении состава получаемой газовой смеси. По изменению концентрации газа-метки рассчитывают расход природного газа. Зная состав и расход, рассчитывают количество поставляемого или потребляемого природного газа, его основных компонентов и примесей. По увеличению содержания органических и неорганических примесей определяют нарушения технологических режимов очистки и транспортировки природного газа, управляют процессом его переработки. В разработанном способе определяют массовый расход газа-метки с погрешностью ±1,0%. Поэтому предел основной допускаемой погрешности измерения может быть не более ±1,5%.

Метрологическое обеспечение измерений предусмотрено в условиях, соответствующих рабочим. Оно основано на использовании многоканальных динамических установок **«МИКРОГАЗ-ФМ»** и фторопластовых стабильных источников газов, паров и аэрозолей **СИМГПА «Микрогаз».**

«ТОКСИГАЗ-ПГ» может быть эффективно применен при добыче, очистке от попутных газов, транспортировке и применении природного газа в качестве сырья для производства аммиака и продуктов органического синтеза.

Приложение 4

СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЙ ПРОМЫШЛЕННЫЙ АНАЛИЗАТОР ПРИМЕСЕЙ ГАЗОВ И ВЛАГИ В ТРАНСФОРМАТОРНОМ МАСЛЕ «ТОКСИГАЗ-ТМ». Проспект

Назначение и применение

«ТОКСИГАЗ-ТМ» – специализированный промышленный хроматограф – представитель нового поколения приборов, предназначенных для автоматического непрерывного определения содержания примесей углеводородов и влаги, появляющихся в трансформаторном масле.

«ТОКСИГАЗ-ТМ» применяется на электрических станциях и подстанциях для автоматической оперативной диагностики дефектов, развивающихся в силовом маслонаполненном элетрооборудовании.

Принцип действия

Действие хроматографа **«ТОКСИГАЗ-ТМ»** основано на непрерывном диффузионном отборе накапливающихся в трансформаторном масле примесей газообразных углеводородов и паров влаги. Периодически накопленные за каждый цикл пробоотбора примеси загрязняющих веществ (ЗВ) дозируются в хроматографическую колонку, разделяются в ней на отдельные компоненты, детектируются селективным твердоэлектролитным детектором, и измеряются средние за цикл анализа значения концентрации каждого ЗВ.

Основные блоки прибора

В хроматографе **«ТОКСИГАЗ-ТМ»** имеются блоки: пробоотбора и пробоподготовки; хроматографического разделения и детектирования; преобразования аналоговых аналитических сигналов в дискретные электронные; дистанционной передачи сигналов; управления параметрами и режимами работы хроматографа. Газ-носитель азот или аргон ВЧ.

В пробоотборном блоке, термостатированном при температуре 60 ^{0}С, установлен противоточный теплообменник, через который непрерывно с помощью электромагнитного насоса прокачивается постоянный поток масла из контролируемого трансформатора. Растворенные в масле газы диффундируют через газопроницаемую мембрану из политетрафторэтилена в находящийся под разрежением мерный цилиндр, соединенный с дозирующим объемом крана-дозатора хроматографа. Пробоотбор производится в изотермическом режиме.

Аналитический блок содержит кран-дозатор, две хроматографические колонки и высокочувствительный твердоэлектролитный детектор. Периодически через каждый час накопленная в мерном цилиндре газовая смесь выдувается газом-носителем через кран-дозатор в систему хроматографических колонок и разделяется на отдельные компоненты, которые детектируются, преобразуются в электронные сигналы и передаются в компьютерную информационную сеть.

«**ТОКСИГАЗ-ТМ»** имеет быстро разъемное самозапирающееся соединение фирмы Swagelok для параллельного отбора проб масла на лабораторный анализ. В комплект поставки прибора входит специальный штуцер для подсоединения пробоотборника к нему.

«**ТОКСИГАЗ-ТМ»** может быть укомплектован двумя 40-литровыми баллонами с газом-носителем азотом марки ВЧ. Баллоны помещены в технологический шкаф. При начальном давлении газа в баллоне 150 атм. одного баллона хватит на 400 суток непрерывной работы прибора. Схема автоматического контроля и переключения с отработанного баллона на резервный позволяет вдвое увеличить период их замены (реально более трех лет).

Достоинства прибора

Хроматограф **«ТОКСИГАЗ-ТМ»** обеспечивает непрерывное раздельное определение примесей кислорода, водорода, метана, этана, этилена, ацетилена, оксида углерода, диоксида углерода и влаги в масле. Расчетным методом может быть определена концентрация азота в масле.

«ТОКСИГАЗ-ТМ» позволяет непрерывно контролировать качество трансформаторного масла и получать полную информацию о динамике быстро развивающихся дефектов в маслонаполненном электрооборудовании на ранних стадиях их возникновения вместо периодического, раз в полгода, лабораторного хроматографического анализа реакционных газов (ХАРГ), регламентированного действующими нормативными документами.

При этом автоматический анализ обеспечивает более высокую достоверность, чувствительность и точность, чем лабораторный ХАРГ.

«ТОКСИГАЗ-ТМ» снабжен селективным амперометрическим твердоэлектролитным детектором с чувствительным элементом на основе стабилизированной двуокиси циркония.

«ТОКСИГАЗ-ТМ» – интеллектуальный прибор. В нем реализован диагностический алгоритм классификации дефектов в трансформаторном масле согласно РД 153-34.0-46.302-00.

Передача данных

Хроматограф **«ТОКСИГАЗ-ТМ»** оснащен цифровым интеллектуальным интерфейсом RS485(Modbus), а также опционально Ethernet TCP, RS232 и GSM модемом. Кабелем связи может быть как экранированная медная пара, так и оптоволоконный кабель, в зависимости от расстояний и электромагнитной обстановки.

В хроматографе **«ТОКСИГАЗ-ТМ»** предусматриваются программируемые двухуровневые выходные дискретные сигналы (аварийные сигналы по предельно допустимому содержанию растворенных газов и предельно допустимому содержанию влаги).

Конструкция

Хромтограф **«ТОКСИГАЗ-ТМ»** конструктивно представляет собой герметичный термостатированный шкаф, устанавливаемый на монтажную стойку возле контролируемого оборудования. Внутри шкафа помещены пробоотборный, аналитический и электронные блоки хроматографа.

«ТОКСИГАЗ-ТМ» предназначен для наружной установки и защищен от возможных климатических и механических воздействий.

Технические и метрологические характеристики

Диапазон измерений, об. доля, млн-1: H_2 от 0,1 до 100 000; CO от 1 до 100 000; CH_4 от 1 до 100 000, C_2H_2 от 1 до 100 000, C_2H_4 от 1 до 100 000; C_2H_6 от 1 до 100 000, CO_2 от 1 до 100 000; H_2O от 0,01 до 100%.

Относительная погрешность измерения H_2, CO, CO_2 ,CH_4, C_2H_2, C_2H_6 – не более ± 5%; H_2O – не более ± 10%.

Цикл анализа не более 1 ч. Время выхода на рабочий режим не более 2 ч.

Потребляемая мощность не более 350 Вт. Габаритные размеры корпуса – 680×392×240 мм. Масса хроматографа не более 35 кг.

Условия эксплуатации хроматографа: диапазон рабочих температур от –60 до +40 °С; относительная влажность до 98%; атмосферное давление от 84,0 до 106,0 кПа.

Метрологическое обеспечение измерений

Калибровка и периодическая проверка работы хроматографа «ТОКСИГАЗ-ТМ» производятся динамическими методами с помощью установки «МИКРОГАЗ-ФМ» для непрерывного приготовления поверочных газовых смесей в условиях, соответствующих рабочим.

Приложение 5

СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЙ ПРОМЫШЛЕННЫЙ ХРОМАТОГРАФ «ТОКСИГАЗ-H_2». Проспект

«ТОКСИГАЗ-H_2» – специализированный промышленный хроматограф – представитель нового поколения приборов, предназначенных для автоматического непрерывного определения содержания примесей газов в водороде, применяемом для охлаждения обмоток мощных генераторов электрического тока на электростанциях.

«ТОКСИГАЗ-H_2» применяется для автоматической оперативной диагностики дефектов развивающихся в водороде работающих силовых генераторов электрического тока.

«ТОКСИГАЗ-H_2» основан на непрерывном диффузионном пробоотборе газов, выделяющихся в водород из изоляции обмоток генератора, хроматографическом разделении (идентификации) состава отобранных проб в системе хроматографических колонок и детектировании (индикации) средних за цикл пробоотбора значений концентрации анализируемых компонентов.

«ТОКСИГАЗ-H_2» содержит блоки:

– пробоотбора и пробоподготовки;

– хроматографического разделения и детектирования сконцентрированных примесей;

– преобразования аналоговых аналитических сигналов в дискретные электронные;

– дистанционной передачи их на компьютер пункта управления;

– контроллер для управления параметрами и режимами работы хроматографа; – баллоны с газом-носителем азотом.

Постянный заданный поток водорода отбирается из генератора, пропускается через пробоотборную сорбционную трубку с твердым селективным сорбентом, на котором концентрируются примеси взрывоопасных углеводородных газов. Периодически они десорбируются и газом-носителем подаются в систему хроматографических колонок, разделяются на отдельные компоненты, детектируются, например, детектором по теплопроводности, преобразуются в электронные сигналы и регистрируются.

«ТОКСИГАЗ-H_2» обеспечивает непрерывное раздельное определение примесей метана, этана, этилена, ацетилена, оксида углерода, диоксида углерода, образующихся в водороде в процессе работы генератора, и автоматическую сигнализацию недопустимого увеличения концентрации углеводородов в водороде.

«ТОКСИГАЗ-H_2» позволяет непрерывно контролировать качество водорода и получать полную информацию о динамике быстро развивающихся дефектов в электрогенераторах на ранних стадиях их возникновения. Автоматический непрерывный анализ обеспечивает более высокую достоверность, чувствительность и точность диагностики дефектов, чем периодический, раз в полгода, лабораторный хроматографический анализ.

«ТОКСИГАЗ-H_2» интеллектуальный прибор. В нем реализован алгоритм классификации дефектов согласно действующим нормативным документам.

«ТОКСИГАЗ-H_2» предусматривает программируемую двухуровневую аварийную сигнализацию предельно допустимых концентраций содержащихся в водороде газов.

«ТОКСИГАЗ-H_2» конструктивно представляет собой герметичный термостатированный шкаф, защищенный от возможных климатических и механических воздействий и предназначенный для наружной установки.

Приложение 6

СИСТЕМА НЕПРЕРЫВНОГО ЭКОЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВ В ВОЗДУХЕ «ТОКСИГАЗ». Проспект

Система «ТОКСИГАЗ» – информационная система промышленного эколого-аналитического контроля загрязнения атмосферного воздуха, основанная на использовании непрерывных методов сорбционного пробоотбора, хроматографического анализа и метрологического обеспечения измерений динамическими методами.

Система «ТОКСИГАЗ» предназначена для непрерывного автоматизированного анализа (мониторинга) примесей HF, HC1, NO_2, SO_2, NH_3, CO, CO_2, $C1_2$, некоторых алканов, алкенов, аренов, их галоидопроизводных, твердых аэрозолей в атмосферном воздухе жилых и промышленных зон, а также рабочих, производственных и санитарно-защитных зон.

Система «ТОКСИГАЗ» – это статистический учет и оперативная индикация повышения загазованности контролируемых зон наиболее опасными и приоритетными загрязнителями. Перечень анализируемых загрязняющих веществ (ЗВ) определяется свойствами объекта контроля.

Система «ТОКСИГАЗ» – это комплекс технических средств, включающий стационарные пробоотборные посты (СПП) с автоматизированными пробоотборными устройствами (АПУ), содержащими аэрозольные фильтры (АФ), пробоотборные сорбционные трубки (ПСТ), а также сенсорные датчики оперативной сигнализации (ДОС) появления ЗВ. Число СПП, их размещение, номенклатура анализируемых ЗВ, в том числе приоритетных, а также состав и технические характеристики АПУ и ДОС определяются по результатам предварительного обследования каждой контролируемой зоны.

Система «ТОКСИГАЗ» включает стационарную лабораторию (СЛ), оснащенную аналитической аппаратурой, компьютерной техникой, средствами метрологического обеспечения измерений, комплексом метеорологических приборов, и передвижную экологическую лабораторию.

Назначение и принцип действия

Система «ТОКСИГАЗ» предназначена для непрерывного автоматизированного анализа и статистического учета среднесуточных концентраций HF, HC1, NO_2, SO_2, NH_3, CO, CO_2, $C1_2$, некоторых алканов, алкенов, аренов, их галоидопроизводных, твердых аэрозолей в атмосферном воздухе жилых и промышленных зон. Она предусматривает оперативную индикацию повышения загазованности контролируемых зон наиболее опасными загрязняющими веществами (ЗВ), например HF, Cl, NH_3. Перечень анализируемых веществ определяется свойствами объектов контроля.

Действие подсистем пробоотбора, анализа и статистического учета ЗВ основано на непрерывном сорбционном отборе среднесуточных проб атмосферного воздуха в каждой контролируемой зоне с концентрированием содержащихся в нем анализируемых ЗВ на твердых селективных сорбентах, последующем анализе сконцентрированных примесей преимущественно хроматографическими методами, компьютерной обработке данных и периодическом метрологическом обеспечении измерений динамическими методами в условиях, соответствующих рабочим.

Действие подсистемы оперативной сигнализации превышения предельно допустимых концентраций (ПДК) приоритетных ЗВ в контролируемых зонах основано на использовании сенсорных датчиков и приемопередающих устройств радиосвязи. Нижний предел обнаружения анализируемых ЗВ в системе «ТОКСИГАЗ» не выше 0,5 ПДКсс при использовании пробоотборных сорбционных трубок ПСТ и не выше 10 ПДКмр при использовании сенсоров.

Конструктивно система «ТОКСИГАЗ» содержит стационарные пробоотборные посты (СПП), многоканальные десорберы, газовые и ионные хроматографы, газосигнали-

заторы, микропроцессорные устройства для обработки, хранения и передачи результатов анализов, средства метрологического обеспечения измерений, устройства для приготовления сорбентов и изготовления ПСТ, комплекс метеорологических приборов для измерения атмосферного давления, температуры и влажности воздуха, скорости и направления ветра. СПП представляют собой металлические шкафы, в которых размещены автоматизированные пробоотборные устройства (АПУ), снабженные комплектом ПСТ, побудителями и индикаторами расхода воздуха, а также сенсорные датчики оперативной сигнализации загазованности. К постам подводится линия электрического питания напряжением 220 В переменного тока. Мощность, потребляемая СПП, не более 50 Вт.

Система «ТОКСИГАЗ» может иметь от 5 до 15 СПП, в каждом из которых может быть установлено от 2 до 5 АПУ, снабженных 3–5 ПСТ и 1 АФ. Число и модели СПП и АПУ согласовываются с заказчиком.

Аналитическая аппаратура, вычислительная техника, вспомогательные устройства размещены в стационарной лаборатории (СЛ). Минимальный набор аналитических приборов в СЛ: два многоканальных газовых хроматографа «ТОКСИГАЗ-АВ», два многоканальных ионных хроматографа «ТОКСИГАЗ-ФИ» и две динамические установки для приготовления поверочных газовых смесей «МИКРОГАЗ-ФМ» с комплектом стабильных источников микропотоков газов и паров СИМГПА «Микрогаз», лабораторные аналитические весы, например ВЛР-200, микроаналитические весы, рентгеноспектральный анализатор «СПЕКТРОСКАН», приборы метеорологического контроля.

Вспомогательное оборудование: нагревательная печь, сушильный шкаф, технические весы ВЛА-500, вакуум-насос, лабораторная мельница, набор сит, химическая посуда.

Вычислительная техника: персональные компьютеры с набором периферийных блоков, обеспечивающих ввод, обработку, хранение, распечатку, визуальное наблюдение и передачу данных. СЛ обеспечивается электрическим питанием, сжатыми газами и водой как газоаналитическая лаборатория.

С**истема «ТОКСИГАЗ»** может иметь автомашину, предназначенную для ежедневной доставки новых ПСТ на СПП, а отработанных трубок – в СЛ. Автомашина может использоваться в качестве передвижной экологической лаборатории.

Идентификация источников загрязнения атмосферного воздуха в контролируемых зонах производится путем сопоставления результатов анализов с предварительно полученными паспортами источников выбросов с учетом атмосферных условий и характера функционирования технологического оборудования в промышленных зонах.

Система «ТОКСИГАЗ» достаточно универсальна и может быть доработана в соответствии с требованиями заказчика. Она основана на использовании серийно выпускаемых отечественных приборов.

Система «ТОКСИГАЗ» методически обеспечивается путем использования известных аттестованных методик хроматографического анализа ЗВ в воздухе с предварительным концентрированием их. Для разработки новых методик хроматографического анализа ЗВ в воздухе с предварительным концентрированием анализируемых примесей и метрологической аттестации их, а также для разработки и аттестации средств метрологического обеспечения измерений привлекаются специализированные организации и специалисты. Этим регламентируются правовые основы использования системы.

Система «ТОКСИГАЗ» предусматривает круглосуточную работу СПП с ежедневной проверкой исправности АПУ и других установленных в них технических средств и одно или двухсменную работу СЛ (в зависимости от нагрузки).

Система «ТОКСИГАЗ» – это комплекс технических средств, содержащий:

– стационарные пробоотборные посты (СПП), оснащенные автоматизированными пробоотборными устройствами (АПУ) с разным числом АФ и ПСТ в зависимости от технических требований к контролю в данной зоне;

– стационарную лабораторию (СЛ), включающую многоканальные десорберы, газовые и ионные хроматографы, газоанализаторы и газосигнализаторы, микропроцессорные устройства для обработки, хранения и передачи результатов анализов;

– средства метрологического обеспечения измерений;

– устройства для приготовления сорбентов и снаряжения ПСТ;

– комплекс метеорологических приборов для измерения атмосферного давления, температуры и влажности воздуха, скорости и направления ветра.

СПП представляют собой металлические шкафы, в которых размещены АПУ, снабженные комплектом ПСТ, побудителями и индикаторами расхода воздуха, а также сенсорные датчики оперативной сигнализации загазованности. К постам подводятся линия электрического питания напряжением 220 В переменного тока. Мощность, потребляемая СПП, не более 50 Вт.

Подсистема пробоотбора и пробоподготовки

В системе «ТОКСИГАЗ» НСП содержащихся в воздухе ЗВ производится на твердых селективных сорбентах, помещенных в пробоотборные сорбционные трубки (ПСТ) и аэрозольные фильтры (АФ). Ежесуточно отработанные ПСТ и АФ заменяются новыми.

Подсистема пробоотбора и пробоподготовки ППП-1 включает в себя от 5 до 15 стационарных пробоотборных постов (СПП), в каждом из которых размещено от 2 до 5 автоматических пробоотборных устройств (АПУ). Состав согласовывается с заказчиком.

СПП представляет собой металлический шкаф, в котором размещены АПУ, установлены пробоотборные линии и клеммники для электрических проводов. Габаритные размеры СПП для двух АПУ 500х600х800 мм Масса не более 40 кг.

АПУ – металлическая панель, на которой размещены соединенные последовательно: АФ для улавливания твердых аэрозолей, ПСТ-К и ПСТ-А для хемосорбции катионов и анионов щелочных и кислых неорганических газов и паров; ПСТ-Г для адсорбции примесей органических газов, окиси и двуокиси углерода из контролируемого газового потока, индикатор расхода, регулирующий вентиль и побудитель расхода воздуха. Габаритные размеры АПУ 250х550х140 мм, масса не более 10 кг. АПУ работают непрерывно круглосуточно при температуре, давлении и влажности окружающего воздуха. Постоянный расход воздуха в диапазоне от 6 до 60 л/ч поддерживается с погрешностью не более ± 10%.

Замена отработанных ПСТ и АФ новыми производится ежесуточно дежурным персоналом экологической лаборатории. В качестве твердых селективных сорбентов используются аэрозольные фильтры АФА-В20 на основе ткани ФПП-15 (ткани Петрянова), волокнистые ионообменные нетканые материалы ВИОН, углеродные и алюмосиликатные молекулярные сита, силикагели и другие отечественные сорбенты, выпускаемые промышленностью.

Диапазон концентраций сорбируемых ЗВ от 0,5 до 1000 ПДКсс

Время защитного действия слоев сорбентов до проскока ЗВ не менее 24 часов.

Пробоотборные линии – трубки из фторопласта-4Д. Элементы АПУ, соприкасающиеся с контролируемым воздухом, выполнены из фторопласта-4, никеля и стали 12х18Н10Т. ПСТ и АФ легко снимаются и устанавливаются на АПУ, в конструкциях которых исключены стеклянные детали и резиновые трубки.

Пробы ЗВ, отобранные на ПСТ и АФ, анализируются хроматографическими, гравиметрическими и спектрометрическими методами в течение смены после поступления в лабораторию или хранятся в ней в качестве арбитражных проб.

ППП, содержащая 15 СПП с двумя АПУ в каждом, обеспечивает подготовку и отбор от 40 до 180 проб ежесуточно. Достоинства ППП «ТОКСИГАЗ» по сравнению с действующими системами пробоотбора и пробоподготовки:

– повышение представительности пробоотбора и достоверности анализов отобранных проб;

– повышение точности анализов; снижение предела обнаружения анализируемых ЗВ;

– снижение трудоемкости пробоотбора и увеличение производительности ППП;

– нетрудоемкость обслуживания, эксплуатационная надежность, малое энергопотребление.

Автоматизированное пробоотборное устройство АПУ

Автоматизированные пробоотборные устройства АПУ-1111, АПУ-1112, АПУ1113 предназначены для непрерывного сорбционного отбора среднесуточных проб загрязняющих веществ (ЗВ) из атмосферного воздуха в контролируемых зонах. АПУ могут быть использованы для отбора среднесменных, среднечасовых и других интегральных проб ЗВ в воздухе рабочих зон и выбросных газах. АПУ могут быть использованы для непрерывного сорбционного отбора проб газовыделений из строительных материалов и изделий в процессах их изготовления, хранения и эксплуатации.

АПУ содержит соединенные последовательно аэрозольный фильтр (АФ), пробоотборные сорбционные трубки «катионов» (ПСТ-К), «анионов» (ПСТ-А) и газов (ПСТ-Г), индикатор расхода воздуха, регулирующий вентиль и побудитель расхода воздуха. Все элементы АПУ смонтированы на стальной панели. Пробоотборные и соединительные линии – трубки из фторопласта-4Д. Элементы АПУ, соприкасающиеся с контролируемым воздухом, выполнены из фторопласта-4, никеля, стали 12Х18Н10Т. Исключены стеклянные детали и резиновые трубки. ПСТ и АФ легко снимаются и устанавливаются на панели. АПУ снабжены устройствами учета количества отобранного на анализ воздуха. АПУ устанавливают на стационарных пробоотборных постахСПП1, СПП2, СПП-3.

Технические характеристики АПУ

1. Сорбируемые вещества:

– твердые аэрозоли; H+(H_2O), NH_4+; F-, Cl -, NO_2,- NO_3-, SO_3^{2-}, SO_4^{2-};$CHCl_3$ C_2CI_4, C_2H_5CI; CO, CO_2 , $C_2C1_3F_3$, $C_2Br_2F_4$, $C_2H_2F_2$; C_2C1F3, C_2F_4, C_3F_6; C_6H_5OH.

1. Диапазон концентраций ЗВ, сорбируемых из атмосферного воздуха, от 0,5 до 1000 ПДКсс.

2. Твердые селективные сорбенты, использованные в АПУ:

– аэрозольные фильтры АФА-В20 и АФА-ХР18;

– волокнистые ионообменые нетканые материалы ВИОН–АН-1, АН-3, КН-1, КН-3.

– углеродные и алюмосиликатные молекулярные сита; углеродные нетканые волокнистые материалы УНВМ;

– силикагель.

3. Время защитного действия слоев сорбентов до проскока ЗВ не менее 24 часов при максимальном заданном расходе контролируемого воздуха.

4. Диапазон установки расхода контролируемого воздуха при пробоотборе от 6 до 60 л/ч.

5. Предел допускаемой основной погрешности установки расхода контролируемого воздуха при пробоотборе – не более ± 4%.

6. Предел допускаемой основной погрешности поддержания заданного расхода контролируемого воздуха за 24 часа – не более ± 10%.

7. Питание АПУ от сети переменного тока 220 + 4 В, 50 Гц.

8. Потребляемая мощность не более 10 Вт.

10. Габаритные размеры 250х550х120 мм.

11. Масса не более 6 кг.

АПУ обеспечивают:

– повышение чувствительности пробоотбора и достоверности анализа отобранных проб;

– снижение предела обнаружения анализируемых веществ;

– уменьшение трудоемкости и увеличение производительности анализа;

– сокращение объема препаративных работ перед проведением анализа;

– одновременный селективный отбор отдельных проб ЗВ на разных сорбентах и раздельный анализ их различными методами/

Приложение 7

СТАБИЛЬНЫЕ ИСТОЧНИКИ МИКРОПОТОКОВ ГАЗОВ, ПАРОВ И АЭРОЗОЛЕЙ СИМГПА «Микрогаз». Проспект

СИМГПА «Микрогаз» – фторопластовые диффузионные дозаторы, стабильные источники микропотоков газов и паров для аналитических целей.

СИМГПА «Микрогаз» изготавливают прессованием и экструзией из фторопластов-4 и 4Д и выдувной экструзией из плавких фторопластов-4МБ, 50, 40ЛД и других в форме проницаемых трубок и ампул и непроницаемых сосудов с проницаемыми мембранами.

СИМГПА «Микрогаз» обеспечивает единство измерений, заданную концентрацию анализируемых компонентов в газовой смеси с требуемой точностью, стабильность состава полученной смеси в течение длительного времени,

гомогенность состава смеси, получение газовых смесей в количествах, достаточных для многократных проверок и исследования сорбентов, устранение вредных проявлений адсорбции на поверхности элементов газовых схем, возможность приготовления газовых смесей при различных температурах, давлениях и расходах газа-разбавителя.

СИМГПА «Микрогаз» могут быть использованы для дозирования микропотоков низкокипящих и высококипящих углеводородов, их галоидопроизводных, серосодержащих соединений, окислов азота и углерода, аммиака, хлора, хлористого водорода, фтористого водорода и других веществ, не взаимодействующих с фторполимерами.

СИМГПА «Микрогаз» градуируют гравиметрическим, кондуктометрическим и другими инструментальными методами. Основная погрешность при индивидуальной градуировке от 0,5 до 10%, при групповой – от 10 до 20%. Диапазоны дозирования – от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ г/ч. Температурный диапазон применения от минус 50 ^{0}С до плюс 250 ^{0}С. Масса от 5 до 200 г. Размеры ампул «Микрогаз»: диаметр 10 и 15 мм, длина 100 и 150 мм, толщина стенки – 0,5 – 1,0 мм.

СИМГПА «Микрогаз» позволяют упростить, автоматизировать и проводить в условиях, соответствующих рабочим, проверку и градуировку газоаналитических приборов, исследовать сорбционные свойства сорбентов, непрерывно приготавливать газовые смеси с известным содержанием примесей в климатических и затравочных камерах при исследовании технических и метрологических характеристик химических, физических и биологических сенсоров.

Приложение 8

ДИНАМИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ «МИКРОГАЗ-ФМ». Проспект

Предисловие

Новая серия динамических установок **«МИКРОГАЗ-ФМ»,** разработанная в ООО СКБ «Хроманалитик», является модернизацией впервые созданных авторами динамических установок **«МИКРОГАЗ» и «МИКРОГАЗ-Ф»,** предназначенных для автоматического непрерывного приготовления многокомпонентных газовых смесей в диапазоне микроконцентраций.

Принцип действия

Принцип действия динамических установок «МИКРОГАЗ-ФМ» заключается в приготовлении поверочных газовых смесей (ПГС) с примесями газов, паров и аэрозолей способами смешивания потоков (СП) дозируемого газа с газом-разбавителем, диффузионного дозирования (ДД) микропотоков веществ в потоки газа-разбавителя и экспоненциально-сорбционного приготовления (ЭСП) ПГС.

Количественное диффузионное дозирование микропотоков газов, паров и аэрозолей основано на применении химически, термически, морозо- и атмосферостойких, биологически инертных газопроницаемых мембран из плавких и кристаллических фторопластов Ф-4МБ, Ф-40, Ф-4, Ф-4Д и других фторполимеров. Эти материалы сохраняют стабильную молекулярную структуру более 30 лет и были впервые применены для изготовления стабильных источников микропотоков газов, паров и аэрозолей (СИМГПА) «Микрогаз» с газопроницаемыми мембранами в форме трубок, ампул, сосудов с газопроницаемыми стенами и трубок, помещенных в газонепроницаемые сосуды (диффузионных дозаторов обращенного типа).

Динамические установки **«МИКРОГАЗ-ФМ» и СИМГПА «Микрогаз»** в соответствии с ГОСТ 578-2008 «Государственная поверочная схема для средств измерения содержания компонентов в газовых средах» могут относиться к рабочим эталонам 1-го и 2-го разрядов, рабочим средствам измерений высокой, средней и низкой точности и могут быть техническими средствами измерений.

Назначение

Основное назначение динамических установок **«МИКРОГАЗ-ФМ» и СИМГПА «Микрогаз» –** метрологическое обеспечение газоаналитических измерений в условиях, соответствующих рабочим. Они предназначены для непрерывного приготовления ПГС при поверке, калибровке и проверке работы приборов технолого-аналитического, эколого-аналитического и токсикологического контроля (ТеАК, ЭАК и ТоАК) динамических объектов в производствах, аналитических и метрологических службах предприятий и организаций различных отраслей промышленности и науки.

Достоинства

Динамические установки **«МИКРОГАЗ-ФМ» и СИМГПА «Микрогаз»** обеспечивают:

– дозирование заданных концентраций веществ с требуемой точностью;

– получение ПГС в количествах, достаточных для многократной градуировки и проверки работы приборов;

– гомогенность потока ПГС;

– стабильность состава ПГС в течение длительного времени, не меньшего времени межповерочного интервала проверяемых приборов;

– устранение влияния адсорбции дозируемых компонентов ПГС на точность определения метрологических характеристик аналитических приборов и устройств;

– учет времени переходного процесса после ввода пробы ПГС до установления стабильных показаний прибора;

– приготовление ПГС при разных значениях температуры, давления и расхода дозируемых газов;

– применение ПГС в условиях эксплуатации приборов;

– получение ПГС с микроконцентрациями коррозионно-активных и легкосорбирующихся неорганических веществ: HF, HCl, SO_2, H_2S, NOx, NH_3; ряда органических углеводородов: алканов, алкинов, аренов, спиртов, фенолов, их галоидопроизводных; аэрозолей;

– приготовление многокомпонентных ПГС в диапазоне ПДК веществ, у которых разные температуры кипения;

– дозирование ПГС, не подлежащих длительному хранению.

Устройства для приготовления ПГС динамическими методами технологичны в изготовлении, надежны и нетрудоемки в эксплуатации.

Динамические установки **«МИКРОГАЗ-ФМ» и СИМГПА «Микрогаз»** позволили:

– упростить, автоматизировать и проводить в условиях, соответствующих рабочим, проверку и градуировку газоаналитических приборов;

– осуществить диагностику автоматических хроматографов и их систем пробоотбора, применяя СИМГПА «Микрогаз» в качестве внутренних и внешних стандартов (источников реперных газов).

Без динамических установок, таких как «МИКРОГАЗ-ФМ», невозможно правильное определение метрологических характеристик промышленных газоаналитических приборов в ТеАК, ЭАК и ТоАК динамических объектов.

Установки «МИКРОГАЗ-ФМ» имеют Сертификат об утверждении типа средств измерений и зарегистрированы в Государственном реестре средств измерений.

Особенности конструкции

Динамические установки «МИКРОГАЗ-ФМ» имеют блочно-модульную конструкцию с применением быстроразъёмных элементов коммутации газовых каналов. Все элементы газовой схемы установок, контактирующие с дозируемыми веществами, изготовлены из фторопластов Ф-4, Ф-4Д, Ф-4МБ и других фторполимеров. Это обеспечивает антикоррозионную защиту, наименьшую сорбцию дозируемых веществ и улучшает термостатирование элементов их газовых схем. Автоматическое регулирование расхода газов-разбавителей и температуры СИМГПА «Микрогаз» в термостатах обеспечивает высокую точность поддержания заданных значений концентрации дозируемых веществ. Микропроцессорное управление параметрами и режимами работы установок **«МИКРОГАЗ-ФМ»** позволяет регистрировать на цифровом дисплее текущие значения концентрации дозируемых компонентов, температуры в термостатах и расхода газов.

Интерфейсная связь и сервисное программное обеспечение делают возможной работу установок в комплекте с ПЭВМ и дистанционную передачу данных.

На базе динамических установок **«МИКРОГАЗ-ФМ» и СИМГПА «Микрогаз»,** а также специализированных автоматических хроматографов **«ТОКСИГАЗ»** для определения концентрации ПГС в климатических, затравочных и других камерах и объектах контроля по техническим требованиям заказчика предусмотрены изготовление, поставка и наладка метрологических комплексов и стендов для решения конкретных аналитических задач.

Выбранная элементная база и конструкции газовых и электронных схем обеспечивают высокую эксплуатационную надежность установок **«МИКРОГАЗ-ФМ».**

Комплектация

В новой серии разработанных установок **«МИКРОГАЗ-ФМ»** три модели и 27 вариантов, отличающихся принципом действия, числом контуров ПГС, количеством **СИМГПА «Микрогаз»** и каналов коммутации потоков ПГС. По техническим требованиям заказчика изготавливаются метрологические комплексы-стенды.

Основные технические характеристики

Диапазон концентраций дозируемых веществ в ПГС от 10^3 до 10^{-3} мг/м^3

Основная относительная погрешность приготовления ПГС от 2 до 5%

Число термостатов для установки СИМГПА «Микрогаз» от 1 до 4

Диапазон установки и автоматического регулирования заданной температуры в термостате от 30 до 120 °С.

Дискретность установки заданной температуры 0,1 °С.

Предел основной допускаемой погрешности поддержания заданной температу ры в термостате не более ± 0,2 °С.

Диапазон установки и автоматического регулирования заданного расхода газа-разбавителя (воздуха) в канале от 1,2 до 48 $дм^3$/ч.

Минимальная дискретность установки расхода газа $0{,}1\times10^{-3}$ $дм^3$/мин.

Предел основной допускаемой относительной погрешности поддержания заданного расхода газа- разбавителя не более ± 3%.

Пределы допускаемого значения относительного отклонения расхода газа-разбавителя от заданного при изменении входного давления регулятора расхода на ± 10% не более ± 1,5%.

Максимальное количество отлаженных режимов управления установкой, сохраняемых в энергонезависимой памяти микропроцессора, – до 10.

Интерфейс связи с ПЭВМ RS232.

Время выхода установки **«МИКРОГАЗ-ФМ»** на режим – от 1 до 24 часов (в зависимости от свойств дозируемых веществ, их концентраций и условий дозирования).

Электрическое напряжение питания переемменног тока (220 ±15) В, 50 ± 1 Гц.

Габаритные размеры – не более 360 х 125 х 480 мм.

Масса – не более 25 кг.

Сервисное программное обеспечение

В новой серии установок «Микрогаз-ФМ» управление режимами работы, контроль текущего состояния, диагностика аварийных ситуаций, а также расчёт текущих концентраций компонентов в ПГС на выходе установки и их погрешностей осуществляется с помощью сервисного программного обеспечения (ПО).

ПО организовано как набор программных закладок, на которых сгруппированы все необходимые параметры для работы с установкой.

В ПО реализована возможность моделирования ПГС, путем задания необходимого расхода ПГС и требуемой концентрации контрольных компонентов в пределах доступного диапазона для СИМГПА.

ПО автоматически производит расчёт режима установки для получения требуемой ПГС с указанием концентраций и погрешностей по каждому компоненту. Значение концентрации контролируемого компонента будет являться аттестованным по процедуре приготовления.

Управление установкой возможно с лицевой панели, без участия ПЭВМ, но в этом случае некоторые функции (такие как расчёт концентраций, погрешностей и др.) оказываются недоступны.

ПО предъявляет невысокие требования к аппаратному и программному обеспечению персонального компьютера. Если ресурсов компьютера хватает для комфортной работы с Windows и офисными приложениями Microsoft, то и работа с ПО не вызовет осложнений.

Применение

Динамические установки **«МИКРОГАЗ-ФМ» и СИМГПА «Микрогаз»** должны быть включены в регламент проверки приборов контроля довзрывоопасных концентраций метана и других взрыво- и пожароопасных газов в воздухе рабочих зон предприятий угольной, нефтяной, химической и других отраслей. Они пригодны для непрерывного приготовления и поддержания состава газовых смесей с известным содержанием примесей в климатических и затравочных камерах при разработке предельно допустимых концентраций (ПДК) токсичных веществ в воздухе, исследовании сорбционных свойств сорбентов, определении технических и метрологических характеристик химических и физических сенсоров; изучении метрологических характеристик биоиндикаторов и биоанализаторов.

Изготовитель

Динамические установки «МИКРОГАЗ-ФМ» разрабатывает и выпускает ООО СКБ «Хроманалитик» г. Кирово-Чепецк.

Приложение 9

МЕТОДИКА ДИНАМИЧЕСКОГО ПРИГОТОВЛЕНИЯ И АТТЕСТАЦИИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ С ПРИМЕСЯМИ ГАЗОВ, ПАРОВ И АЭРОЗОЛЕЙ В ДИАПАЗОНЕ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ. МИ 3097–2016 «МИКРОГАЗ»

Предисловие

Методика динамического приготовления и аттестации газовых смесей заданного состава с примесями газов, паров и аэрозолей в диапазоне микроконцентраций МИ 3097–2016 «МИКРОГАЗ» (далее МЕТОДИКА) разработана взамен методики МИ 3097–2008 путем ее переработки и дополнения.

В МЕТОДИКЕ изложены операции заполнения и градуировки СИМГПА «Микрогаз», непрерывного приготовления газовых смесей заданного состава с примесями газов, паров и аэрозолей в диапазоне микроконцентраций с одновременной «on-line» аттестацией их по процедуре приготовления на установках «МИКРОГАЗ», «МИКРОГАЗ-Ф» и «МИКРОГАЗ-ФМ» (далее УСТАНОВКИ) в реальных условиях эксплуатации.

В МЕТОДИКЕ описаны операции калибровки и проверки метрологических и технических характеристик газоаналитической аппаратуры с помощью УСТАНОВОК в рабочих условиях.

МЕТОДИКА разработана инновационной научно-производственной лабораторией «ТОКСИГАЗ» ФГОУ ВПО «Вятский государственный университет» (ВятГУ) в соответствии с требованиями стандарта ГОСТ Р 8.563- 2009. «Методики (методы) выполнения измерений».

МЕТОДИКА внесена ФГОУ ВПО «Вятский государственный университет» (ВятГУ).

1. Назначение

МЕТОДИКА регламентирует технологию приготовления и аттестации газовых смесей заданного состава с примесями газов, паров и аэрозолей в диапазоне микроконцентраций, в том числе коррозионноактивных, легкосорбирующихся и токсичных фтор – и хлорсодержащих веществ, с помощью динамических установок «МИКРОГАЗ», «МИКРОГАЗ-Ф», «МИКРОГАЗ-ФМ».

МЕТОДИКА регламентирует применение фторопластовых стабильных источников микропотоков газов, паров и аэрозолей СИМГПА «Микрогаз» для динамических установок «МИКРОГАЗ», «МИКРОГАЗ-Ф», «МИКРОГАЗ-ФМ» и других фторопластовых интеллектуальных динамических газосмесительных установок для аналитических целей.

2. Нормативные ссылки

В МЕТОДИКЕ использованы ссылки на следующие нормативные документы:

Федеральный закон от 26 июня 2008 года № 102 ФЗ «Об обеспечении единства измерений».

ГОСТ Р 8.563-2009. Методики (методы) выполнения измерений, РМГ 29-99 Государственная система обеспечения единства измерений Метрология. Основные термины и определения.

РМГ 60 2003. Государственная система обеспечения единства измерений Метрология. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке.

ГОСТ 8.315-97 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.

ГОСТ 8.578-2008. ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах.

МИ 2304–08. Государственная система обеспечения единства измерений. Метрологический надзор, осуществляемый метрологическими службами юридических лиц.

ИБЯЛ. 418319.013 ТУ 2001. Источники микропотоков газов и паров ИМ.

3. Термины, определения и сокращения

В МЕТОДИКЕ применены следующие термины, определения и сокращения:

«МИКРОГАЗ», «МИКРОГАЗ-Ф», «МИКРОГАЗ-ФМ» (далее УСТАНОВКИ) и их модификации – динамические установки для непрерывного автоматического приготовления двухкомпонентных и многокомпонентных смесей газов, паров и аэрозолей заданного состава в диапазоне микроконцентраций способами диффузионного дозирования из СИМГПА «Микрогаз», а также способами смешиванием газовых потоков и экспоненциально-сорбционного разбавления.

СИМГПА «Микрогаз» – стабильный источник микропотоков газов, паров и аэрозолей (далее СИМГПА) – мера массового расхода химического вещества, диффундирующего через газопроницаемую фторполимерную мембрану.

Поверочная схема (ПС) – нормативный документ, в котором установлено соподчинение средств измерений, участвующих в передаче размера единицы от эталона к рабочим средствам измерений.

Примечание

Согласно государственной ПС единицы измерения физических величин передаются от эталонов к образцовым и рабочим средствам измерений в зависимости от их точности.

Стандартный образец (СО) – стандартизированное средство измерений, изготовленное и применяемое в соответствии с требованиями государственного или отраслевого стандарта, по которому одно или несколько свойств СО аттестовываются метрологически обоснованными процедурами.

Методика (метод) измерений – совокупность конкретно описанных операций, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с установленными показателями точности.

Средство измерений СИ – техническое средство, предназначенное для измерений, имеющее нормированные метрологические характеристики, воспроизводящее и (или) хранящее единицу физической величины, размер которой принимают неизменным (в пределах установленной погрешности) в течение известного интервала времени.

Рабочее средство измерений (РСИ) – средство измерений, предназначенное для измерений, не связанных с передачей размера единицы другим средствам измерений.

Техническое средство измерений (ТСИ) – средство измерений низкой точности, предназначенное для измерений, не связанных с передачей размера единицы другим средствам измерений.

Калибровка СИ – совокупность операций, устанавливающих соотношение между значениями величины, полученными с помощью данного средства измерений и соответствующими значениями величины, определенными с помощью эталона, эталонов или СО с целью определения действительных метрологических характеристик этого СИ.

Аттестованная смесь (АС) – смесь двух и более веществ (газов, паров, аэрозолей), непрерывно приготавливаемая по методике, регламентирующей значения величин, характеризующих состав смеси.

Методика аттестации и сертификации приготавливаемой смеси – совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает определение метрологических характеристик АС с помощью системы программного обеспечения.

Метрологические характеристики АС – характеристики, используемые для получения результатов измерений.

Метрологические характеристики СИМГПА – значения убыли массы диффундирующего вещества во времени при заданной температуре G=f(t) при T=const. и расхода (скорости диффузии) вещества при изменении температуры Q=f(T), которые устанавливают в процессе его аттестации. Отличительной особенностью СИМГПА является стабильность расхода диффундирующего вещества во времени при заданной температуре Q=f(t).

Аттестация приготавливаемой смеси – установление значений технических и метрологических характеристик смеси по процедуре ее приготовления и оформление соответствующего аттестата или сертификата (при необходимости).

Аттестация по процедуре приготовления – способ аттестации приготавливаемой смеси в установках «МИКРОГАЗ-Ф» и «МИКРОГАЗ-ФМ» с помощью встроенной системы программмного обеспечения, основанный на расчете ее метрологических характеристик по данным процедуры приготовления с использованием СИМГПА с известными значениями G=f(t) при T=const и Q=f(T).

4. Общие положения и область применения

4.1. Аттестованные смеси газов, паров и аэрозолей, приготавливаемые на УСТАНОВКАХ, могут использоваться:

– для метрологического обеспечения автоматических и лабораторных газоанализаторов, газосигнализаторов, хроматографов, масс-спектрометров, химических газовых сенсоров и других газоаналитических приборов в динамических условиях, соответствующих рабочим;

– при исследовании статических и динамических свойств сорбентов для аналитических целей;

– для создания и поддержания атмосфер заданного состава в затравочных камерах при исследовании ПДК токсичных веществ;

– для исследования технических и метрологических характеристик биоиндикаторов и биоанализаторов;

– для использования в качестве внутренних и внешних стандартов при газоаналитических измерениях.

4.2. Бинарные или многокомпонентные АС генерируются УСТАНОВКАМИ в виде непрерывных газовых потоков с заданной концентрацией компонентов.

4.3. В качестве источников дозируемых компонентов используются СИМГПА. В качестве газов-разбавителей используются чистые газы и газовые смеси, не взаимодействующие с дозируемыми компонентами.

4.4. Концентрации компонентов в СИМГПА задают и поддерживают с помощью электронных средств программного обеспечения.

5. Метод приготовления и аттестации газовых смесей

5.1. Метод приготовления газовых смесей с применением УСТАНОВОК и СИМГПА основан на контролируемой гравиметрическим методом диффузии микропотоков газов, паров и аэрозолей через газопроницаемые стенки ампул, трубок и мембран из фторопласта-4МБ или других фторполимерных материалов при постоянной заданной температуре в постоянный заданный поток газа-разбавителя, омывающий их.

5.2. Аттестация состава приготавливамых газовых смесей производится по процедуре приготовления путем измерения расхода газа-разбавителя и температуры диффузии микропотоков дозируемых веществ и определения убыли массы диффундирующего вещества и скорости его диффузии из СИМГПА при заданной температуре.

6. Средства измерений, вспомогательные устройства и материалы

6.1. Интеллектуальные динамические УСТАНОВКИ для приготовления поверочных газовых смесей (ПГС), предназначенные для метрологического обеспечения газовых хроматографов и других газоаналитических приборов в диапазоне микроконцентраций, основаны на динамических непрерывных методах приготовления ПГС смешиванием газовых потоков, диффузионным дозированием анализируемых веществ и экспоненциально-сорбционным получением ПГС.

Примечания

1. Базовые модели УСТАНОВОК позволяют реализовать указанные динамические методы приготовления ПГС с примесями около 100 органических и неорганических веществ при различных условиях работы.

2. «МИКРОГАЗ-Ф-02, -04 и -06» основаны на смешивании потоков дозируемого газа с потоком газа-разбавителя.

3. «МИКРОГАЗ-Ф–11, …, -Ф-42» основаны на разбавлении микропотока газа, диффундирующего из СИМГП, потоком газа-разбавителя.

4. «МИКРОГАЗ-Ф-10» основаны на экспоненциально-сорбционном приготовлении ПГС.

6. Достоинства УСТАНОВОК

6.1. УСТАНОВКИ позволяют отказаться от приготовления и применения поверочных газовых смесей (ПГС) статическим методом (например, в баллонах под давлением) не только в диапазоне микроконцентраций, но и в диапазоне макроконцентраций.

УСТАНОВКИ незаменимы при непрерывном приготовлении ПГС с примесями HF, HCl, NOx, NH3, меркаптанов и других коррозионно-активных и легко сорбирующихся веществ с газом-разбавителем, многокомпонентных ПГС веществ с разными температурами кипения, ПГС, не подлежащих длительному хранению.

Пределы изменения концентраций компонентов ПГС в диапазонах:

– микроконцентраций (от 10-3 до 103 мг/м^3);

– макроконцентраций (от 10-2 до 50% (об));

– исходная ПГС может разбавляться от 10 до 64 000 раз. Основная погрешность приготовления ПГС от 2 до 5%.

Отличительные характеристики УСТАНОВОК:

• расширенные диапазоны и повышенная точность установки и регулирования температуры, расхода, концентрации;

• блочно-модульная конструкция с применением быстроразъёмных элементов коммутации газовых каналов;

• тепловая и антикоррозионная защита термостатов и выходных каналов газовой схемы фторопластом-4 и другими фторполимерами;

• микропроцессорное управление и обработка данных;

• интерфейсная связь и сервисное программное обеспечение для ПЭВМ;

• комплектация метрологических стендов для решения конкретных аналитических задач по техническим требованиям заказчика, включая поставку специализированных поверочных устройств.

6.2. На базе УСТАНОВОК разработаны новые способы приготовления:

• многокомпонентных ПГС;

• поверочных газовых и аэрозольных смесей;

• поверочных смесей анионов и катионов в воздухе;

• поверочных смесей анионов и катионов, растворенных в жидкостях.

6.3. СИМГПА, соответствующие действующим ТУ (например, ТУ ИБЯЛ.418319.013) и зарегистрированные в Государственном реестре средств измерений №15075-09, имеют сертификат об утверждении типа средств измерений RU.C.31.001.A №36168/1от 29.09. 2009 и предназначены для калибровки газоаналитической аппаратуры и для других аналитических целей.

Примечания

1. СИМГПА обеспечивают:

– единство измерений,

– заданную концентрацию анализируемых компонентов в газовой смеси с требуемой точностью;

– стабильность состава полученной смеси в течение всего срока службы;

– гомогенность состава смеси;

– получение газовых смесей в количествах, достаточных для многократных проверок и исследования сорбентов;

– устранение вредных проявлений адсорбции на поверхности элементов газовых схем; возможность приготовления газовых смесей при различных температурах, давлениях и расходах газа-разбавителя.

2. СИМГПА могут быть использованы для дозирования микропотоков низкокипящих и высококипящих углеводородов, их галоидопроизводных, серосодержащих соединений, окислов азота и углерода, аммиака, хлора, хлористого водорода, фтористого водорода и других веществ, не взаимодействующих с фторполимерами.

3. СИМГПА градуируют гравиметрическим, кондуктометрическим и другими инструментальными методами. Основная погрешность при индивидуальной градуировке от 0,5 до 10%, при групповой – от 10 до 20%. Диапазоны дозирования от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ г/ч. Температурный диапазон применения от минус 50 ^{0}С до плюс 250 ^{0}С. Масса от 5 до 200 г.

4. СИМГПА в форме ампул имеют размеры: диаметр 10 и 15 мм, длина 100 и 150 мм, толщина стенки – 0,5–1,0 мм

5) СИМГПА позволяют упростить, автоматизировать и проводить в условиях, соответствующих производственным:

– проверку и градуировку газоаналитических приборов,

– исследовать сорбенты,

– непрерывно приготавливать газовые смеси с известным содержанием примесей.

6. Корпус СИМГПА изготавливают прессованием и экструзией из фторопластов-4 и 4Д и выдувной экструзией из плавких фторопластов-4МБ, 50, 40ЛД и других в форме проницаемых трубок и ампул, а также непроницаемых сосудов с проницаемыми мембранами и заполняют легколетучей жидкостью, сконденсированной низкокипящей жидкостью или дозируемым веществом в высококипящем растворителе. Методика заполнения и герметизации ампул СИМГПА приведена в приложении В.

7. Основной метрологической характеристикой СИМГПА является убыль массы диффундирующего из СИМГПА вещества во времени при постоянных и изменяющихся значениях температуры в термостате, в который он помещен и продувается постоянным потоком газа-разбавителя (мг/ч при T=const и T= var.) При этом образуется газовая смесь с заданным значением массовой концентрации дозируемого компонента.

8. Допустимое давление паров вещества, диффундирующего из СИМГПА, не должно превышать 0,5 мПа.

9. СИМГПА разработаны на Кирово-Чепецком химическом комбинате (КЧХК). Ампулы для СИМГПА производит Кирово-Чепецкий первый фторопластовый завод (ПФЗ) по техническим условиям ТУ-95-786-80.

6.4. Вещества, материалы, оборудование

Для заполнения и герметизации СИМГПА, приготовления газовых смесей и аттестации их необходимы (Приложение В):

6.4.1. Шприцы стеклянные типа «Рекорд» или пропиленовые одноразовые шприцы.

6.4.2. Пробники дозируемых веществ в случае заполнения ампул сконденсированными газами и легкокипящими и коррозионно-активными жидкостями, для которых применение стекла недопустимо.

6.4.3. Ванны для предварительного охлаждения ампул и пробников.

6.4.4. Устройство для герметизации ампул.

6.4.5. Камеры для хранения заполненных ампул.

6.4.6. Термостат для термостатирования СИМГПА при заданной температуре.

6.4.7. Весы аналитические, например типа АДВ-200.

6.4.8. Контрольный мыльно-пенный расходомер.

6.4.9. Секундомер, например типа «Слава», ГОСТ 1770-64.

6.4.10. Термометр сопротивления платиновый, например типа ТСП-175, рад. 21.

6.4.11. Магазин сопротивлений типа МСР-63, ГОСТ 7003-64.

6.3.12. Электронный потенциометр, например типа КСП-4 со шкалой 1 мВ ГОСТ 7164-71.

6.3.13. Манометры образцовые класса 0,4 пределы измерения 0–2,5 и 0–4 кгс/см$^{2.}$

6.3.14. Азот технический в баллонах емкостью 48 л, и давлением 150 кгс/см^2 ГОСТ 9293-74.

6.3.15. Воздух жидкий в сосуде Дьюара, по ГОСТ.

6.4.16. Молекулярные сита марок NaX, CaX, Ca, NaA по ТУ38401351-82.

6.5. Для обработки полученных данных рекомендуются ПЭВМ с характеристиками, приведёнными ниже:

– операционная система Windows 98/ME/NT4+SP5/2000/XP;

– ОЗУ – 64 и более Мбайт;

– процессор Pentium II и выше;

– разрешение монитора 1024x768x16bpp и выше;

– порт для связи с установкой COM-порт;

– рабочий стол с подставкой и другими деталями для размещения УСТАНОВКИ и ПЭВМ. Поверхность стола горизонтальная со свободной зоной не менее 200 мм для доступа к задним панелям устройств. Габаритные размеры установки не более (360x125x480) мм, масса – не более 15 кг;

– комплект коммутационных элементов для сборки требуемой газовой схемы: смесители, тройники, капилляры, переходники, шланги и т. п. – в составе комплекта ЗИП-установки;

– качестве газов-разбавителей используются поверочные нулевые газы (ПНГ):

воздух по ТУ 6-21-5-82; азот по ТУ 6-21-39-79; аргон сорт высший ГОСТ 10157-79, а также другие газы или газовые смеси известного состава, не взаимодействующие с дозируемыми компонентами и не вызывающие коррозию элементов газового тракта УСТАНОВКИ.

Примечания

1. Баллоны с ПНГ должны соответствовать требованиям «Правил устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением», утвержденных Госгортехнадзором РФ от 11.06.2003 г.

2. Применение гелия и водорода в качестве газов-разбавителей (нулевых газов) не допускается.

7. Метрологические характеристики

7.1. Диапазоны аттестуемых концентраций.

7.1.1. Диапазоны концентраций АС определяются: компонентным составом исходных веществ, техническими и метрологическими характеристиками каналов формирования потока газа, термостатов в применяемой модификации установки, а также схемой смешивания газовых потоков.

7.1.2. Алгоритмы расчёта аттестованных значений концентраций СИМГПА приведены в Приложении А, методика аттестации ампул с дозируемыми веществами – в Приложении Г.

7.1.3. Диапазон значений концентрации определяемого компонента в АС для базовых модификаций установки $1\cdot10^{-3}$ – $1\cdot10^{4}$ мг/м^3 – при использовании в качестве источников дозируемых веществ СИМГПА.

7.2. Характеристики погрешности.

7.2.1. Относительная погрешность аттестованного значения концентрации каждого компонента в АС устанавливается расчетным путем (Приложение Б) с использованием программного обеспечения УСТАНОВКИ. При этом учитываются технические и метрологические характеристики исходных материалов (используемых СИМГПА и газов-разбавителей); тип каналов применяемой модификации установки; схема смешивания газовых потоков.

7.2.2. Допускаемая относительная погрешность определения массовой концентрации компонентов в АС в базовых модификациях УСТАНОВОК составляет 2–7% в зависимости от диапазона концентраций и физико-химических свойств дозируемых веществ (см. Приложения Д и Е).

Примечания

1. Возможны варианты комплектации установок, отличающиеся от базовых модификаций, – на основании технических требований заказчика, сформулированных в опросном листе.

2. Технические и метрологические характеристики каждой УСТАНОВКИ при выпуске из производства фиксируются в паспорте и подтверждаются клеймом первичной поверки.

8. Процедура приготовления

8.1. Условия приготовления.

Параметры окружающей среды:

– температура окружающего воздуха от 288 до 298 К (от 15 до 25 ^{0}С);

– атмосферное давление от 84 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);

– относительная влажность окружающей среды от 30 до 80%;

– содержание в воздухе агрессивных газов и паров – не более ПДК рз, установленных для рабочих зон.

Дополнительные требования для обеспечения нормальной и стабильной эксплуатации УСТАНОВКИ:

– электрическое питание от сети переменного тока (220±12) В с частотой (50±0,2) Гц по ГОСТ 13109-97, потребляемая мощность не менее 300 Вт;

– защитное заземление (зануление) корпуса установки по ПУЭ;

– избыточное давление газов-разбавителей (газовых смесей) на входе в установку – от 0,3 до 0,6 МПа;

– рекомендуемое расстояние от редукторов баллонов с газами-разбавителями (газовыми смесями) до входных штуцеров установки – не более 1,5 м;

– рекомендуемое расстояние от выходных штуцеров установки до приёмника АС – определяется длиной и материалом соединительных шлангов и сорбируемостью дозируемого вещества в них. Лучшими являются трубки из фторопласта-4. Во всех случаях следует учитывать время переходного процесса от момента ввода в прибор калибровочной смеси до устранения влияния адсорбции на поверхностях элементов газовой схемы и установления динамического равновесия в системе.

8.2. Операции приготовления ПГС.

8.2.1. Порядок работы на УСТАНОВКАХ описан в их руководствах по эксплуатации.

8.2.2. Составить модель ПГС – ввести в программу ПЭВМ исходные данные:

– источников дозируемых компонентов,

– газов – разбавителей,

– структуры газовой схемы,

8.2.3. Собрать газовую схему в соответствии с выбранной моделью, включить источники сжатых газов, поместить СИМГПА в термостаты, коммутировать газовые каналы и т. д., выставить редукторами необходимые давления в подводящих линиях. При необходимости – предварительно продуть каналы с использованием управляющей клавиатуры на лицевой панели установки.

8.2.4. Загрузить сохранённый режим в блок управления установки и запустить её. После выхода параметров режима на заданные значения приступить к получению конкретного значения ПГС.

8.2.5. Зафиксировать параметры и факт использования ПГС в установленной документированной форме.

9. Требования к квалификации обслуживающего персонала

9.1. Изготовление и аттестацию СИМГПА и приготовление газовых смесей с их применением на УСТАНОВКАХ должны производить специально обученные слесари по КИП и А и лаборанты 5–6-го разрядов или техники-химики, имеющие стаж работы в области газового анализа не менее одного года.

9.2. Работы по приготовлению и аттестации газовых смесей на УСТАНОВКАХ с применением СИМГПА должны проводиться под руководством инженера-специалиста в области газового анализа и контролироваться представителем службы метрологического надзора предприятия.

10. Требования к технике безопасности

10.1. Несоблюдение правил заполнения ампул из фторопласта-4МБ дозируемыми веществами, правил герметизации ОТКРЫТЫХ концов ампул с ПОМОЩЬЮ сварки, правил нагревания изготовленных СИМГПА в термостатах с электрическим нагревателем во время приготовления газовых смесей может привести к нарушению техники безопасности, травматизму и несчастному случаю. Поэтому при приготовлении поверочных газовых смесей с применением СИМГПА и УСТАНОВОК, должны выполняться все требования правил техники безопасности при работе с фторопластом-4МБ, токсичными и ядовитыми легколетучими жидкостями, сжатыми и сжиженными газами, электрическим напряжением до 250 В.

10.2. Заполнение и герметизацию ампул следует производить в вытяжном шкафу при постоянном контроле его работы.

10.3. Температура нагревателя для герметизации ампул должна быть не выше 400 ^{0}С. Температура в термостате установки для приготовления газовых смесей должна быть не выше температуры, соответствующей упругости паров дозируемого веществе в ампуле не более 0,3 МПа (3 кгс/см^2).

10.4. Давление газа-разбавителя в СИМГПА, помещенном в термостат УСТАНОВКИ при приготовлении газовой смеси, не должно превышать 0,5 мПа (5 кгс/см^2).

10.5. При заполнении ампул токсичными и ядовитыми веществами пользуйтесь противогазами соответствующей марки, химическими перчатками и другими защитными средствами.

10.6. Корпуса нагревателя для герметизации СИМГПА, термостата и корпуса УСТАНОВКИ должны быть заземлены.

Приложение А

Методика приготовления газовых смесей и аттестации их состава

1. Основными операциями приготовления газовых смесей на установках с применением СИМГПА являются:

– заполнение и герметизация ампул;

– гравиметрическая аттестация СИМГПА;

– расчет погрешности аттестации СИМГПА;

– дозирование микропотоков газов и паров из СИМГП в поток газа-разбавителя.

2. Основными операциями аттестации состава газовых смесей, приготовленных на установках с помощью СИМГПА и аттестованных гравиметрическим способом, являются:

– измерение расхода газа-разбавителя;

– измерение температуры в термостате установки с СИМГПА;

– расчет погрешности аттестации газовой смеси.

3. При заполнении и герметизации СИМГПА необходимо выполнить операции, содержание и последовательность которых описаны ниже.

3.1. Очистить ампулы от сорбировавшейся на поверхности пыли сжатым воздухом, дополнительно осушенным и очищенным от органических примесей на молекулярных ситах NaX, CaX, CaA (контроль чистоты ампул визуальный).

3.2. Заполнить ампулы дозируемым веществом приблизительно на 3/4 объема с помощью шприцев или пробника дозируемых веществ. При дозировании легколетучих веществ с температурой кипения ниже окружающей температуры необходимо перед заполнением охладить АМПУЛЫ и дозируемые вещества в пробниках в сосуде с хладагентом (например, в сосуде Дьюара с жидким воздухом).

3.3. Надеть на заполненную ампулу медное кольцо-радиатор для отвода тепла (рис. 3) и снова охладить ее в случае работы с низкокипящими и веществами.

3.4. Включить нагреватель для герметизации ампул и нагреть его до температуры 350–400 °С.

3.5. Взять ампулу руками и вставить открытый конец ее в нагреватель так, чтобы стенки ампулы не касались стенок нагревателя. Держать ампулу под углом около 45°, слегка вращая ее пальцами вокруг своей оси. Разогревать конец ампулы около 1 минуты, наблюдая за ней. Когда нагреваемый материал станет более прозрачным и начнет оплавляться, прекратить нагрев, вынув ампулу из нагревателя.

3.6. Сразу же надеть на оплавленный конец ампулы оправку из фторопласта-4 (рис. 3) и прижать ее к ампуле не менее чем на 1 минуту.

3.7. Убрать оправку, снять радиатор и проверить герметичность сваренного конца ампулы визуально.

3.8. Заполненную и герметизированную ампулу СИМГПА поставить в камеру для хранения и последующей градуировки.

4. При аттестации СИМГПА необходимо выполнить следующие операции:

4.1. Взвесить СИМГПА, предназначенный для аттестации, на аналитических весах по правилам точного взвешивания.

4.2. Поместить аттестуемые СИМГПА в камеру, установить камеру в термостате и подсоединить к камере линию газа-разбавителя. Одновременно в одной камере можно градуировать несколько СИМГПА с невзаимодействующими друг с другом химическими веществами.

4.3. Установить через камеру постоянный заданный расход газа-разбавителя в пределах от 0,5 до 50 л/ч. Погрешность установки расхода должна быть не более (24–72 часа) повторные взвешивания СИМГПА предварительно 3%, а временная стабильность расхода газа-разбавителя в течение 8 часов не более 5%.

4.4. Установить в термостате постоянную заданную температуру в диапазоне от значения, на 5 °С превышающего температуру окружающего воздуха, до температуры, соответствующей давлению паров дозируемого вещества в ампуле не более 0,5 МПа (5 кгс/см^2). Погрешность установки температуры должна быть не более 1К (1 °С). Погрешность поддержания постоянной температуры – не более 0,1К (0,1 °С).

4.5. Зарегистрировать время начала опыта. Поддерживать заданные постоянные значения температуры в термостате и расхода газа-разбавителя в течение не менее пяти суток, периодически через равные промежутки времени измеряя массы СИМГПА охлажденных до температуры весов.

4.6. Повторить опыт по п. 5.4.5 не менее чем при четырех разных температурах в термостате.

5 Обработку и определение показателей точности результатов измерений произвести по приложению Б.

6. При аттестации газовых смесей известного состава необходимо выполнить операции, объем и последовательность которых указаны ниже.

6.1. Установить предварительно аттестованный СИМГПА в УСТАНОВКУ.

6.2. Установить заданные значения расходов газа-разбавителя приготавливаемой газовой смеси и газа, направляемого на сброс.

6.3. Установить заданное значение температуры в термостате УСТАНОВКИ.

6.4. После выхода УСТАНОВКИ на режим начать использование приготавливаемой газовой смеси в технических и метрологических целях.

Время выхода УСТАНОВКИ на режим связано с установлением динамического адсорбционного равновесия в системе, и для разных веществ и разных условий приготовления газовых смесей это время может изменяться в пределах от 2 до 24 часов.

6.5. Периодически контролировать расход газов с помощью контрольного мыльно-пенного расходомера. Для этого необходимо подсоединить подготовленный к работе расходомер к штуцеру на выходе линии контролируемого газового потока, нажать на резиновую грушу, чтобы подхваченная пена поднималась по стеклянной бюретке, и измерить с помощью секундомера скорость движения ее. Повторить измерения 2–3 раза и определить среднее арифметическое значение расхода газа.

6.6. Периодически измерять температуру в термостате с помощью электрического термометра сопротивления, работающего в комплекте с показывающим или регистрирующим измерительным прибором с погрешностью не более 0,5% или с помощью стеклянного ртутного термометра с ценой деления не более 0,5 °С.

6.7. Поддерживать заданные постоянные значения температуры в термостатах и расходов газа-разбавителя, периодически через равные промежутки времени измеряя температуру в термостате и расходы газов-разбавителей.

6.8. Периодически производить взвешивание СИМГПА с целью проверки его рабочей характеристики.

6.9. Обработку и определение показателей точности результатов измерений производить по приложению Б.

Приложение Б

Обработка результатов и определение погрешностей измерений

1. Обработка результатов измерений включает в себя обработку результатов аттестации СИМГПА и результатов аттестации газовых смесей с их применением на УСТАНОВКЕ.

1.1. При аттестации СИМГПА регистрируют:

– дату и время измерения массы СИМГПА;

– измеренное значение массы СИМГПА;

– температуру в термостате;

– расход газа-разбавителя.

Полученные данные вместе с указанием номера СИМГПА и дозируемого вещества содержат: первичные данные аттестации СИМГПА; номер СИМГПА; дозируемое вещество; дата; время измерения; масса СИМГПА; температура СИМГПА и расход газа-разбавителя.

1.2. Из данных, полученных при аттестации, определяют:

– промежуток времени между взвешиваниями СИМГПА (время опыта);

– изменение массы СИМГПА за время каждого опыта и строят зависимости изменения массы СИМГПА от времени опыта при заданных постоянных значениях температуры;

– значения расхода дозируемого вещества за каждый промежуток времени при каждой заданной температуре и среднее арифметическое значение расходов дозируемого вещества при каждой заданной температуре.

При расчете средних значений расхода дозируемого вещества берут линейный участок характеристики.

Полученные в п. 1.1 и 1.2 данные регистрируют вместе с указанием номера СИМГПА и дозируемого вещества: номер СИМГПА_____; Дозируемое вещество _____; № опыта; температура СИМГПА; время опыта между взвешиваниями; изменение массы СИМГПА; расход дозируемого вещества и полная погрешность аттестации газовой смеси.

1.3. По результатам аттестации СИМГПА, строят рабочую характеристику СИМГПА.

1.4. При аттестации приготовленной газовой смеси на УСТАНОВКЕ выполняют не менее четырех измерений расхода газа-разбавителя, проходящего через камеру с СИМГПА. Одновременно регистрируют значения температуры в термостате.

При двухступенчатом разбавлении измеряют расход приготовленной газовой СМЕСИ в камере с СИМГПА, расход газа-разбавителя, направляемого в смеситель для повторного разбавления приготовленной смеси, и расход смеси, сбрасываемой в атмосферу после камер с СИМГПА.

Концентрацию дозируемого вещества приготовленной газовой смеси определяют при одноступенчатом разбавлении как отношение расхода дозируемого вещества, диффундирующего из СИМГПА при заданной температуре, к расходу гзза-разбавителя через камеру СИМГПА при двухступенчатом разбавлении учитывают коэффициент деления потоков газа-разбавителя. Полученные данные регистрируют вместе с указанием номера СИМГПА, дозируемого вещества, даты и времени измерений.

2. При аттестации СИМГПА и получаемых газовых смесей показателями точности являются числовые характеристики систематической и случайной составляющих погрешностей измерения массы СИМГПА, промежутка времени между измерениями массы СИМГПА, установки и измерения температуры в термостате и расходов газа-разбавителя. Они выражаются средними квадратическими отклонениями измеренных значений указанных величин от их средних арифметических значений. При этом предполагается равномерное распределение составляющих погрешностей в пределах своих нормированных значений.

2.1. Полная погрешность аттестации при заданной доверительной вероятности характеризуется суммой систематической и случайной составляющих погрешности.

2.2. Неисключенными систематическими погрешностями аттестации являются:

– погрешность определения расхода дозируемого вещества из СИМГПА из-за отклонения барометрического давления от номинального значения в процессе дозирования;

– погрешность определения расхода дозируемого вещества из СИМГПА из-за несоответствия условий взвешивания условиям дозирования;

– разность между расходами дозируемого вещества из СИМГП при изменении температуры СИМГПА на заданную величину;

– единичное изменение температуры СИМГПА;

– разность между максимальной температурой дозирования и минимальной температурой взвешивания СИМГПА;

– среднее арифметическое значение промежутка времени между взвешиваниями;

– погрешность определения расхода дозируемого вещества из СИМГПА из-за неточной установки температуры в термостате;

– разность между максимальным и миннимальным значениями промежутка времени между взвешиваниями;

– разность между расходами дозируемого вещества из СИМГПА при изменении температуры на заданную величину;

– максимальное значение неисключённой систематической погрешности поддержания температуры в термостате.

– неисключенная систематическая погрешность аттестации: погрешность концентрации дозируемого вещества в газовой смеси из-за не точной установки температуры в термостате;

– разность концентраций дозируемого вещества в газовой смеси при минимальном расходе газа-разбавителя и изменении температуры в термостате на заданную величину;

– номинальное расчетное значение концентрации дозируемого вещества в газовой смеси при минимальном расходе газа-разбавителя;

– погрешность измерения концентрации дозируемого вещества в газовой смеси из-за не точной установки расходов газа-разбавителя;

– разность концентраций дозируемого вещества в газовой смеси при изменении расхода газа-разбавителя на заданную величину;

– максимальное значение неисключённой систематической погрешности расхода газа-разбавителя;

– погрешность измерения концентрации дозируемого вещества в газовой смеси из-за неисключённой систематической погрешности аттестации СИМГПА.

2.3. Случайными составляющими погрешности аттестации являются: погрешность аттестации СИМГПА и погрешность аттестации газовой смеси, включающая в себя погрешность из-за неточности установки и колебаний температуры в термостате СИМГПА, погрешность из-за неточности установки и колебаний расходов газов-разбавителей, определяемые из паспортных данных на газосмесительную установку.

2.4. Полная погрешность аттестации СИМГПА и поверочной газовой смеси определяется при доверительной вероятности P = 0,95.

3. На основании результатов измерений и оценки показателей точности составляется свидетельство на СИМГПА (приложение Е).

3.1. В свидетельстве на СИМГПА указывают номер СИМГПА вещество, действительные значения скорости диффузии дозируемого вещества с доверительной вероятностью P = 0,95 при каждом заданном значении температуры, дату градуировки СИМГПА, срок действия свидетельства. В аттестате на приготовленную газовую смесь кроме перечисленных выше данных указывают расходы газов-разбавителей и действительные значения концентрации дозируемого вещества в смеси при доверительной вероятности P=0,95.

3.2. Свидетельство и аттестат подписывают лица, непосредственно производившие изготовление и аттестацию СИМГПА и газовой смеси.

3.3. Результаты аттестации газовой смеси записывают в журнале, прилагаемом к газосмесительной установке.

4. В соответствии с требованиями ГОСТ 8.011.-72 и 8.207-76 рекомендуется производить обработку результатов измерений в такой последовательности.

4.1. Проверить годность измерений. Для этого выписать все измеренные значения определяемой величины в ряд в возрастающем порядке и вычислить q' – отношение разности между сомнительным и средним арифметическим значениями к разности между крайними значениями измеренной величины.

Вычисленную величину к сопоставить с величиной q = 0,4, которая вычислена для 10 измерений при доверительной вероятности P = 0,95. Если $q' > q$, то сомнительное значение следует исключить. Если же $q' \leq q$, то сомнительное значение следует принять в расчет. Если сомнение вызывает не одно, а несколько значений измеряемой величины, то сначала следует произвести указанные выше расчеты только для одного из них (наиболее отклоняющегося от среднего арифметического значения). После его исключения повторяют расчет для следующего сомнительного значения. В результате отбраковки может быть исключено не более 1/3 всех измерений. Если исключению подлежат большее число измерений, то все полученные аналитические данные считаются неудовлетворительными и измерения необходимо повторить с тщательной проверкой условий их выполнения.

4.2. Вычислить среднее арифметическое значение измеренной величины из n измеренных значений.

4.3. Вычислить абсолютные отклонения измеренных значений от их среднего арифметического значения (абсолютные погрешности каждого измерения).

4.4. Вычислить квадраты отклонений.

4.5. Вычислить сумму квадратов отклонений X.

4.6. Вычислить среднее квадратическое отклонение измеренных значений величины от её среднего арифметического значения.

4.7. Вычислить среднее квадратическое отклонение среднего арифметического значения S (при многократных сериях измерений).

4.8. Вычислить доверительные границы случайной абсолютной погрешности результата измерения при доверительном интервале (коэффициенте Стьюдента) tp(n) с доверительной вероятностью P=0,95.

4.9. Вычислить относительную погрешность результата измерения с доверительной вероятностью P = 0,95.

4.10. Определить действительное значение измеряемой величины с доверительной вероятностью P=0,95.

Записать вычисленные результаты в таблицу.

Приложение В

Методика заполнения и герметизация ампул

1. Заполнение и герметизация ампул для жидких веществ.

1.1. Заполнение ампулы жидким контрольным веществом производится в вытяжном шкафу с помощью медицинского шприца. Ампула заполняется на 50–75% от объема.

1.2. Запаивающее устройство, имеющееся в комплекте инструмента и принадлежностей, помещается в вытяжной шкаф и включается в сеть переменного тока напряжением 220 В. По истечении 20–25 минут устройство готово к работе. Температура внутри нагревательного элемента должна быть в пределах 623–673 К (плюс 350–400 ^{0}C).

1.3. Для запаивания возьмите заполненную ампулу руками и поместите конец шейки ампулы внутрь нагревательного элемента таким образом, чтобы она не касалась стенок нагревателя. Разогревайте конец шейки ампулы около 30–60 секунд. Когда конец шейки ампулы станет более прозрачным и начнет оплавляться, прекратите нагрев, вынув ампулу из нагревателя.

1.4. Сразу же наденьте на оплавленный конец шейки ампулы оправу и прижмите ее к ампуле не менее чем на 1 минуту.

1.5. Снимите оправу, проверьте герметичность сваренного конца шейки ампулы.

Для этого переверните ампулу и наблюдайте выделение от разогретого участка пузырьков испаряющегося контрольного вещества. После прекращения выделения пузырьков опустите охлажденный сваренный конец ампулы в воду. Ампулу можно считать герметичной, если в течение 5 минут в воду не выйдет ни одного пузырька.

1.6. При неудовлетворительной герметизации повторите операции, изложенные в п.1.3–1.5.

2. Заполнение и герметизация ампул газообразным контрольным веществом.

2.1. К емкости с газообразным контрольным веществом, находящимся под давлением, через регулятор давления подсоедините теплообменник. Теплообменник изготавливается в виде спирали из тонкостенной трубки из нержавеющей стали или другого химически стойкого материала. Выход теплообменника должен иметь тонкий конец в виде иглы медицинского шприца.

2.2. Выход теплообменника через шейку ампулы пропустите внутрь ампулы. Теплообменник вместе с ампулой поместите в сосуд с охлаждающей смесью. Температура охлаждающей смеси должна быть ниже температуры кипения газообразного контрольного вещества минимум на 20–30 К (20–30 ^{0}C), но не ниже температуры замерзания контрольного вещества.

2.3. Охладив ампулу и теплообменник, создайте с помощью регулятора давления такое давление газа, чтобы он конденсировался в теплообменнике и сливался в ампулу.

2.4. При заполнении ампулы на 75% от объема закройте регулятор давления и выньте выход теплообменника из ампулы.

2.5. Герметизацию ампулы проведите согласно п. 1.2; 1.3; 1.4; 1.5.

2.6. При вводе в ампулу, заполненную на 50–75% растворителем, кипящим при более высокой температуре, газообразное вещество барботируют через растворитель до увеличения уровня раствора в ампуле до 80–90% ее объема.

3. Заполненную и загерметизированную ампулу поместите в фторопластовый пенал для хранения и последующей аттестации. Пенал поместите в эксикатор и поместите его в вытяжной шкаф.

Приложение Г

Методика аттестации ампул с дозируемыми веществами

1. Включите УСТАНОВКУ, установив расход азота через термостат в пределах 2–10 $дм^3$/ч, и задайте необходимую температуру в термостате. Максимальная температура в термостате во время аттестации ампул не должна превышать значения, при котором давление паров дозируемого вещества становится выше 0,5Мпа (5 $кгс/см^2$). После выхода термостата на режим приступите к взвешиванию ампулы.

2. Заполненную и герметизированную ампулу взвесьте на аналитических весах, например ВЛА-200-М с ценой деления оптической шкалы 0,01 мг. Отключите УСТАНОВКУ от сети переменного тока, откройте термостат и сразу же поместите взвешенную ампулу в камеру термостата. Закройте термостат и включите УСТАНОВКУ в сеть. Зафиксируйте массу ампулы и время помещения ампулы в термостат.

3. Поддерживайте непрерывно заданное постоянное значение температуры в термостате и расход азота не менее пяти суток, производя периодически через 24–72 часа взвешивание ампулы. Взвешивание проводите следующим образом.

3.1. Отключите УСТАНОВКУ от сети.

3.2. Откройте термостат и осторожно, не загрязняя ампулу, извлеките ее из термостата.

3.3. Поместите ампулу в эксикатор.

3.4. Закройте термостат и включите установку в сеть.

3.5. После охлаждения ампулы в эксикаторе в течение 15 минут взвесьте ампулу. Дальнейшие операции проведите согласно п. 2 настоящей методики.

4. Повторите опыт по п. 2 и 3 не менее чем при четырех разных температурах в термостате. Из данных опытов определите:

а) промежуток времени между взвешиваниями ампулы (время опыта);

б) изменение массы ампулы за время опыта;

в) скорость диффузии дозируемого вещества;

г) среднее арифметическое значение скорости диффузии дозируемого вещества из ряда измерений при постоянной температуре.

Результаты измерений сведите в таблицу.

По результатам измерений постройте зависимость изменения массы ампулы D_{Gi} от времени опыта D_t при заданном постоянном значении температуры термостата $D_{Gi} = f(D_t)$ t=const и зависимость среднего значения скорости диффузии дозируемого вещества от температуры термостата Qi = f(t).

По графику зависимости изменения массы ампулы от времени опыта определяется момент выхода ампулы на режим и постоянство скорости диффузии дозируемого вещества. Скорость диффузии различна для разных температур, но должна быть постоянна для конкретной постоянной температуры. Определение и оценку результатов измерений необходимо начинать с момента, когда ампула вышла на режим. Если необходимо получение промежуточных скоростей диффузии, определяемых промежуточными температурами, то их можно определить по графику зависимости среднего значения скорости диффузии от температуры. Эти графики необходимо сохранить до повторной аттестации ампулы, и если результаты будут совпадать, то это значительно сократит время повторной аттестации.

Приложение Д

Стабильный источник микропотоков газов, паров и аэрозолей
СИМГПА «Микрогаз»

Паспорт №_____
От «__»_____20_ _г.
СИМГПА №_____
1. Дозируемое вещество – _____
2. Давление насыщенных паров дозируемого вещества, кг/см^2:
– при минимальной температуре градуировки (___^{0}C) – _____
– при максимальной температуре градуировки (___^{0}C) – _____
3. Шаг градуировочного интервала температуры, ^{0}C – ____
4. Определение градуировочной характеристики
5.Формула градуировочной зависимости:
6. Предел допускаемой относительной погрешности градуировки:
Измерения выполнял: _____ _____ _____
Должность подпись расшифровка подписи
Обработку выполнял: _____ _____ _____
Должность подпись

Приложение Е

Установка динамическая «МИКРОГАЗ-ФМ»
для приготовления поверочных газовых смесей
Паспорт 00. 00 ПС

1. Общие сведения об изделии

Установка «МИКРОГАЗ-ФМ» предназначена для непрерывного приготовления от 1 до 64 потоков газов с разным известным содержанием примесей.

УСТАНОВКА используется при градуировке хроматографов, газоанализаторов, пробоотборных устройств. Установка может быть применена в аналитических целях для непрерывного приготовления парогазовых смесей с известным содержанием примесей анализируемых веществ.

2. Основные технические характеристики УСТАНОВКИ

2.1. Диапазоны изменения концентраций дозируемых примесей, от 0,01 до 1000 мг/м^3.

2.2. Число независимых потоков ПГС на входе установки, от 1 до 4.

2.3. Диапазон измерения расхода газа-разбавителя, от 0 до 120 дм^3/ч.

2.4. Предел основной допускаемой погрешности измерения расхода газа-разбавителя, не более m 2%.

2.5. Стабильность поддержания каждого газового потока за 8 часов, не более 5%.

2.6. Число термостатов в установках «МИКРОГАЗ-ФМ», от 1 до 4.

2.7. Диапазон изменения температуры в каждом термостате, от 40 до 120 ^{0}C.

Примечания

1. Температура в термостатах устанавливается независимо друг от друга в пределах указанного диапазона.

2. Нижнее регулируемое значение температуры в термостатах должно не менее чем на 5 °С превышать температуру окружающего воздуха от 35 до 120 через 1 ^{0}C.

2.8. Предел основной допускаемой погрешности поддержания постоянной температуры в каждом термостате, не более 0,1 ^{0}C.

2.9. Предел основной допускаемой погрешности установки заданной температуры в каждом термостате, не более 0,5 ^{0}C.

2.10. Время выхода термостата на режим, не более 3 ч.

2.11. Время выхода установки на режим дозирования ПГС, от 1 до 24 ч.

Примечание

Время выхода каждого термостата на режим дозирования ПГС постоянного состава зависит от физико-химических свойств дозируемых веществ и определяется экспериментально.

2.12. Герметичность газовых линий: допускается спад давления на1 КПа за 10 мин.

2.13. Электрическое питание установки «МИКРОГАЗ-ФМ»: напряжение, В, частота, Гц, мощность, потребляемая, не более 200 ВА.

2.14. Газовое питание: газ-разбавитель азот по ГОСТ9293-74, сорт 1, давление газа-разбавителя, МПа (кгс/см^2).

Примечания

1. Газ-разбавитель необходимо предварительно осушить и очистить от примесей влаги и органических соединений на цеолитах NaX, выпускающихся по ТУ38-401351-82.

2. Допускается использование в качестве газа разбавителя сжатого воздуха, предварительно осушенного и очищенного от примесей.

2.15. Установка «МИКРОГАЗ-ФМ» имеет обыкновенное исполнение по устойчивости к воздействию окружающей среды и механическим воздействиям в соответствии с ГОСТ 12997-76.

2.16. Режим работы установки «МИКРОГАЗ-ФМ» длительный, непрерывный. Допускается работа в необслуживаемом помещении.

2.17. Габаритные размеры, 470х180х120 мм.

3. Гарантийные обязательства

3.1. Изготовитель гарантирует нормальную работу установки «МИКРОГАЗ-ФМ» и безвозмездное устранение неисправностей в течение 12 месяцев с момента ввода установки в эксплуатацию при соблюдении условий её эксплуатации, транспортировки и хранения.

3.2. Установка «МИКРОГАЗ-ФМ» подлежит периодической поверке один раз в год. При поверке экспериментально проверяются значения концентраций дозируемых смесей.

3.3. Замечания и предложения по работе установки «МИКРОГАЗ-ФМ» направлять по адресу: 613040, Кировская область, г. Кирово-Чепецк, а/я 7.

4. Свидетельство о приёмке

Установка «МИКРОГАЗ-ФМ» модели Ф-__, №___ соответствует техническим условиям ТУ АЛ-006.00-01 и признана годной к эксплуатации.

Дата выпуска_____

Представитель предприятия-изготовителя

_____

(подпись)

5. Сведения о проведении периодических поверок

Установка динамическая «МИКРОГАЗ-ФМ» модели Ф-___ №__

дата выпуска____

Дата поверки

Вывод о поверке

(годен/не годен)

Подпись

поверителя

Годен до

(число, месяц, год)

Литература

1. ГОСТ 8.010-72. Государственная система обеспечения единства измерений. Общие требования к стандартизации и аттестации методик выполнения измерений. Госстандарт. М., 1972.

2. ГОСТ 8.011-72. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности измерений и формы представления результатов измерений. Госстандарт. М., 1972.

3. ГОСТ 8.207-76. Государственная система обеспечения единства измерений. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Госстандарт. М., 1976.

4. Методические указания по нормированию метрологических характеристик, градуировке и поверке хроматографических приборов универсального назначения и оценке точности результатов хроматографических измерений МИ-137. ОКБ КИПи А КЧХК.1988.

5. Алексеев Р. И., Коровин Ю. Н. Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа. М.: Атомиздат, 1972.

6. Динамическая установка для приготовления газовых смесей типа «Микрогаз». Техническое описание и инструкция по эксплуатации 5Е2.966.057.ТО / Дзержинский филиал ОКБА. Дзержинск, 1979.

7. Стабильные источники микропотоков газов и паров типа «Микрогаз». Техническое описание и инструкция по эксплуатации. Предприятие п/я А-1619. 1979.

8. Технические условия на ампулы фторопластовые ТУ 95-766-80 [75].

9. Бурдун Г. Д., Марков Б. Н. Основы метрологии. Изд. 2-е. М., 1975. С. 266–270.

10. Баскин З. Л. Промышленный аналитический контроль. Хроматографические методы анализа фтора и его соединений. М.: Энергоатомиздат, 2008. 224 с.: ил.

Приложение 10

МЕТОДИКА РАЗОВОГО СОРБЦИОННОГО И НЕПРЕРЫВНОГО СОРБЦИОННОГО ОТБОРА ПРОБ ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ, ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ АТМОСФЕРНЫЙ ВОЗДУХ

Введение

Многие применяемые до настоящего времени в экологоаналитическом контроле (ЭАК) устройства для отбора проб загрязняющих веществ (ЗВ) в воздухе конструктивно несовершенны и метрологически не обеспечены. Метрологические характеристики большинства пробоотборных устройств ограничиваются характеристиками побудителей расхода: диапазоном изменения и погрешностью измерения расхода воздуха и временем пробоотбора. Время сорбции анализируемых веществ на выбранном сорбенте до проскока (время защитного действия слоя сорбента) при выбранных значениях режима пробоотбора и геометрических размеров пробоотборной сорбционной трубки (ПСТ) или жидкостного поглотителя вообще не проверяются и не нормируются.

В методической литературе [1, 2, 3] и нормативной документации [4, 5, 6] рекомендуются разовый мгновенный отбор случайных проб, часто называемых максимально-разовыми, с периодом от 1–4 раза в сутки до 1–4 раза в месяц. Он не связан с динамическими характеристиками объектов контроля и производится при линейных скоростях газового потока, в 100 и более раз превышающих значения, допускаемые теорией промышленной адсорбции и абсорбции газов и паров [7, 8]. Если бы были регламентированы критерии пробоотбора, проверка работоспособности и калибровка пробоотборных устройств в комплекте с применяемыми аналитическими приборами в условиях, соответствующих рабочим, то эти ошибки были бы исключены.

Способы и критерии пробоотбора. Пробоотбор – наиболее трудоемкая и наименее точная операция ЭАК. На долю операций пробоотбора и пробоподготовки падает 90% суммарной основной погрешности анализа и только 10% составляют погрешности анализа отобранных проб и обработки полученных данных. Поэтому каким бы чувствительным, избирательным и точным не был применяемый измерительный прибор, результат анализа будет неправильным, если непредставительна отобранная проба.

Все известные способы пробоотбора делятся на следующие четыре вида: разовый мгновенный (РМП), разовый сорбционный (РСП), непрерывный (НП) и непрерывный сорбционный (НСП) [7]. При выборе способа пробоотбора для промышленного контроля ЗВ в воздухе жилых и рабочих зон, в организованных и неорганизованных выбросах необходимо учитывать динамические характеристики объектов контроля:

– характер технологических процессов,
– особенности функционирования оборудования,
– кратность воздухообмена в контролируемых зонах,
– токсикологические и физико-химические свойства анализируемых веществ,
– метеорологические и другие факторы, значимые в каждом случае.

Экологически значимые факторы позволяют формулировать критерии пробоотбора для каждого контролируемого объекта. Первым критерием, позволяющим получать достоверное отображение случайного непрерывного процесса изменения содержания ЗВ в контролируемой рабочей зоне, по аналогии с уравнением М. А. Котельникова о достоверной передаче по каналам радиосвязи непрерывных сообщений с помощью импульсных радиосигналов, может быть принято уравнение, связывающее цикл пробоотбора $t_ц$ с периодом воздухообмена в контролируемой зоне $t_в$:

$$t_ц \leq 0{,}5t_в, \qquad (1)$$

где $t_в = V_{кз}/Q_{кз}$;

$V_{кз}$ – объем контролируемой зоны, $м^3$,

$Q_{кз}$ – воздухообмен, расход воздуха в контролируемой зоне, $м^3$/час.

Согласно уравнению (1) цикл контроля $t_ц$ не должен превышать половины периода воздухообмена в контролируемой зоне. Здесь $t_ц$ – это период между отборами разовых проб или время непрерывного сорбционного пробоотбора (НСП) между заменами отработанной ПСТ новой, или цикл автоматического, например газохроматографического, анализа сконцентрированных примесей при НСП.

$1/ t_в = К_в$ – кратность воздухообмена в контролируемой зоне, раз в час.

Согласно этому критерию отбор разовых проб следует проводить с частотой, не менее чем в два раза превышающей кратность воздухообмена в контролируемой зоне.

При разовом мгновенном и разовом сорбционном пробоотборе цикл контроля изменяется от нескольких часов до нескольких десятков суток, а пробу отбирают в каждом цикле только в случайный момент времени от нескольких секунд до 15–30 минут. При этом неизбежен пропуск анализируемых веществ, появляющихся в контролируемой зоне в периоды между отборами проб, и отобранные пробы будут непредставительными.

При непрерывном пробоотборе, представительном по определению, запаздывание показаний автоматического газоанализатора не должно превышать половины периода воздухообмена в контролируемой зоне.

При НСП время пробоотбора (цикл контроля) может превышать период воздухообмена. При этом представительность отобранной пробы не нарушится, но могут усредниться и остаться незамеченными кратковременные (залповые) выбросы веществ, загрязняющих контролируемую зону в течение цикла контроля. Это может быть недопустимо для токсичных веществ I и II классов опасности.

В качестве второго критерия пробоотбора ЗВ в воздухе может быть выбраназависимость массы или объема анализируемой пробы воздуха от величины адсорбционных потерь каждого анализируемого вещества на поверхности элементов схем пробоотбора, пробоподготовки и анализа. В специализированных промышленных хроматографах с НСП масса анализируемых веществ в пробе, достаточная для достоверного их определения, равна

$$g_п=К_п\ v_п\ t_п\ c_{по}\ g_{мин,} \qquad (2)$$

где $g_п$ – масса ЗВ на входе в хроматографическую колонку, мг;

$Кп= c_п / c_{по}$ – коэффициент адсорбционных потерь. Определяется экспериментально в условиях, соответствующим рабочим;

$v_п$ – расход воздуха при пробоотборе;

$t_п$ – время пробоотбора;

$c_{по}$ – концентрация вещества в воздухе контролируемой зоны;

$c_п$ – концентрация вещества в отобранной пробе, $мг/м^3$.

$g_{по}=V_{по}. C_{по} > g_{п\ мин}$ – количество отбираемого на анализ вещества, мг.

$g_{мин}$ – минимальное определяемое прибором количество ЗВ. Определяется из технических характеристик прибора.

Возможность НСП токсичных веществ III и IV классов опасности с

$$t_ц=t_п>> t_в \qquad (3)$$

принята в качестве третьего критерия пробоотбора.

И при разовом, и при непрерывном способах сорбционного пробоотбора (РСП и НСП) возможен проскок анализируемых примесей, если время пробоотбора $t_п$ будет больше времени сорбции анализируемых веществ до проскока через слой сорбента пр. Поэтому четвертым критерием правильного пробоотбора примем соотношение:

$$t_п< t_{пр}, \qquad (4)$$

где $t_{пр}$ определяется экспериментально.

Длина, форма и площадь поперечного сечения слоя сорбента в ПСТ должны обеспечивать требуемую полноту сорбции анализируемых примесей при выбранном режиме сорбции и не должны затруднять полную десорбцию их при кратковременном нагреве слоя

сорбента до заданной температуры или промывке его заданным количеством жидкого элюента. Условиями получения правильных результатов измерений могут стать температура и время термодесорбции, расход газа-носителя, направление потока газа через слой сорбента при сорбции и десорбции, вертикальное или горизонтальное положение ПСТ. Комплекс этих параметров может быть принят в качестве пятого критерия пробоотбора.

Режим сорбции и десорбции и параметры ПСТ определяются экспериментально с использованием стабильных источников микропотоков газов и паров, динамических методов приготовления поверочных газовых смесей (ПГС) [10] и специализированных хроматографических установок [9].

Количество воздуха, отбираемое для анализа содержащихся в нем ЗВ, и при РСП, и при НСП должно выбираться с учетом адсорбционных потерь анализируемых веществ на поверхностях элементов схем пробоотбора, пробоподготовки и анализа, а также с учетом величины нижнего предела обнаружения измерительного прибора. Поэтому в качестве шестого критерия пробоотбора может быть принято соотношение:

$$V_{по}=K_{п}V_{п}, \qquad (5)$$

где $V_{по}$ – объем контролируемого воздуха, отбираемый на анализ с учетом адсорбционных потерь анализируемого вещества, $м^3$,

$V_{п}=v_{п}\,t_{п}$ – то же, без учета этих потерь, $м^3$.

1. Назначение

1.1. Методика предназначена для получения информации, наиболее полно и достоверно характеризующей количество загрязняющих веществ, выделяющихся в атмосферный воздух контролируемых жилых и санитарнозащитных зон за период контроля.

1.2. Методика может быть использована для отбора среднесменных, среднечасовых и других проб ЗВ из воздуха рабочих и производственных зон.

1.3. Методика обеспечивает правильный статистический учет загрязнения атмосферного воздуха.

2. Технические характеристики. Нормы точности

2.1. Диапазон отбираемых на анализ концентраций ЗВ в атмосферном воздухе от 0,5 до 1000 среднесуточных предельно допустимых концентраций (ПДКсс).

2.2. Диапазон установки расхода контролируемого воздуха при пробоотборе от 6,0 до 60 л/ч.

2.3. Предел основной допустимой погрешности установки расхода контролируемого воздуха при пробоотборе 4%.

2.4. Предел основной допустимой погрешности поддержания заданного расхода контролируемого воздуха при пробоотборе в течение суток не более 10%.

2.5. Время отбора одной пробы от 20 минут до 24 часов.

3. Метод пробоотбора

3.1. Метод непрерывного сорбционного отбора среднесуточных проб ЗВ в атмосферном воздухе и среднесменных проб ЗВ в воздухе рабочих зон состоит в непрерывном концентрировании содержащихся в нем ЗВ на твердых селективных сорбентах в пробоотборных сорбционных трубках (ПСТ) и аэрозольных фильтрах (АФ) и в периодической замене отработанных ПСТ и АФ новыми.

3.2. В системе экологического контроля «Токсигаз», в которой используется НСП, предусматривается регулярная замена отработанных ПСТ и АФ новыми и транспортировка отобранных среднесуточных проб ЗВ в аналитическую лабораторию для анализа и хранения в качестве арбитражных проб.

3.3. Метод разового сорбционного пробоотбора (РСП) ЗВ в атмосферном воздухе состоит в концентрировании в течение заданного времени из заданного постоянного по-

тока воздуха содержащихся в нем ЗВ на твердых селективных сорбентах, помещенных в ПСТ и АФ, для последующего их анализа.

4. Средства пробоотбора, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

При проведении НСП и РСП должны быть применены следующие средства пробоотбора, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

4.1. *Средства пробоотбора*

Аэрозольные фильтры АФ Черт.КБ 01 01 000.

Сорбционные трубки катионов ПСТ-К Черт.КБ 01 02 000.

Сорбционные трубки анионов ПСТ-А Черт.КБ 01 03 000.

Сорбционные трубки газов ПСТ-Г Черт.КБ 01 04 000.

4.2. *Средства измерений*

Весы аналитические ВЛА-200 или ВЛР-200 по ГОСТ 24104-80Е; меры массы по ГОСТ 7328-82Е.

Весы технические, погрешность 0,01 г по ТУ 25-05-1181-76.

Термометр ТЛ-31А, пределы измерения 0-5000С по ГОСТ 215-73Е.

Секундометр, класс 3, цена деления 0,2 с по ГОСТ 5072-79Е.

Часы, погрешность не более 0,1 мин в сутки.

Ротаметр РМА-0,063ГУЗ, верхний предел измерения объемного расхода воздуха 60 л/ч. Приведенная погрешность не более 4% по ГОСТ 13045-81.

4.3. *Вспомогательные устройства*

Автоматизированные пробоотборные устройства АПУ 1111, АПУ-1112 и АПУ-1113.

Стационарные пробоотборные пасты СПП-1, СПП-2 и СПП-3.

Автоматизированные пробоотборники воздуха АПВ-1 Черт. ОКБ 1073.

Устройства для транспортировки сорбционных трубок и фильтров.

Устройство для хранения сорбционных трубок и фильтров.

Стенд для подготовки сорбентов и снаряжения сорбционных трубок и фильтров.

Вакуум-насос ВН-461М или ВН-2МГ.

Побудитель расхода ПМВ-1, ПМВ-9, ПМВ-13 НПО «Химавтоматика».

Колбы плоскодонные с притертыми пробками вместимостью 100, 250, 500 и 1000 $см^3$ по ГОСТ 25336-82.

Пробирки стеклянные градуированные с притертыми пробами вместимостью 10, 15 и 20 $см^3$ по ГОСТ 1770-74Е.

Стаканы химические по ГОСТ 25336-82.

Набор сит лабораторных завода «Физприбор».

Лабораторная мельница (миксер, кофемолка).

Эксикаторы по ГОСТ 25336-82.

Сушильный шкаф с температурой до 200 ^{0}С.

Термостат с температурой до 400 ^{0}С.

Холодильник х111-1-300-29/32хС.

Электропечь трубчатая для микроанализа СУОЛ.

Лабораторный автотрансформатор ЛАТР-1М По ТУ 16-517216-69.

4.4. *Реактивы*

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Вода ионитная: дистилированную воду по ГОСТ 6709-72 пропускают через колонки с анионитом и катионитом.

Натрий хлористый, хч.

Насыщенный водный раствор по ГОСТ 4233-77.

Кислота соляная, хч.

5%-ный раствор по ГОСТ 318-77.

Гидроксид натрия, хч.

55%-ный раствор по ГОСТ 4328-77.

Кислота азотная, хч.

5%-ный раствор по ГОСТ 4461-71.

Аммоний роданистый, хч.

25,5%-ный раствор по ГОСТ 4205-68.

4.5. *Материалы*

Углеродные молекулярные сита марок СКН, СКС, СУГС, СКГ-6а.

Синтетические цеолиты (алюмосиликатные молекулярные сита) марок NaA, CaA, NaX, CaX, NaK3, NaY, CaEH-4B, CaET-4B по ТУ 38-401351-82.

Силикагели КСК, КСС, КСМ По ГОСТ 3956-76.

Фильтры АФА-В В/О «Изотоп».

Воздух сжатый.

Азот технический по ГОСТ 9293-74.

Лента пористая фторопластовая для диффузионных мембран по ТУ 002-79.

Трубка резиновая полувакуумная с внутренним диаметром 4, 6, 8 мм по ГОСТ 5496-78.

Трубка резиновая техническая с внутренним диаметром 4 и 6 мм по ГОСТ 5496-78.

Трубки из фторопласта-4 Д: d=3,1 мм; 4,1 мм; 5,5 мм; 6,1 мм по ГОСТ 22056.

5. Требования безопасности

При подготовке сорбентов, обработке и заполнении сорбционных трубок и фильтров, транспортировке и установке их на стационарных пробоотборных постах в случаях нарушения правил техники безопасности обслуживающий персонал подвергается опасности поражения электрическим током напряжением до 1000 В, воздействия химических веществ, сжатых газов, механических травм.

Поэтому лица, занятые отбором проб и подготовкой пробоотборных устройств, должны пройти обучение правильным методам проведения этих операций. В процессе обучения особое внимание должно быть уделено инструктажу и проверке знаний мер, обеспечивающих безопасное выполнение всех операций пробоотбора и пробоподготовки. Ответственным за обеспечение безопасности персонала при проведении операций пробоотбора и пробоподготовки является руководитель лаборатории.

6. Требования к квалификации лаборанта-пробоотборщика

К выполнению работ по подготовке сорбентов и сорбционных трубок, их транспортировке и установке на СПП допускаются лица, изучившие настоящую методику, инструкции по проведению отдельных работ, технические описания и инструкции по эксплуатации приборов, инструментов и других технических средств, применяемых в работе, и прошедшие инструктаж и проверку знаний.

Лица, допущенные к работе по выполнению операций пробоотбора, должны иметь квалификацию лаборанта химического анализа 4–5-го разрядов и стаж работы по этой специальности не менее 3 лет.

Лаборант-пробоотборщик может совмещать свои обязанности с обязанностями шофера автомашины для транспортировки проб.

7. Условия отбора проб

Отбор среднесуточных проб ЗВ из атмосферного воздуха производят при следующих условиях:

- температура воздуха от –50 до +500 ^{0}C;
- атмосферное давление от 96 до 103,99 кПа (от 720 до 780 мм рт. ст.);
- относительная влажность воздуха до 100% при температуре +200 ^{0}C.

7.1. Подготовка к пробоотбору

7.1.1. *Подготовка аэрозольных фильтров*

Фильтры АФА-В на основе ткани Петрянова Фпп-15 распаковывают и в открытых бумажных пакетах кладут в эксикатор с осушителем (активированными молекулярными ситами NaX). Выдерживают не менее суток. При снаряжении аэрозольных фильтров АФ пинцетом извлекают фильтр АФА-В из пакета, взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,1 мг, вкладывают в воронку фильтродержателя АФ, закрывают крышкой и закручивают гайкой. Вход и выход АФ закрывают резиновыми пробками. В журнал лаборатории и рабочий журнал лаборанта-пробоотборщика (перед транспортировкой) записывают массу фильтра АФА-В, его номер, номер АФ и дату взвешивания. Укладывают снаряженные фильтры в корзину для транспортировки пробоотборных трубок и фильтров или в коробки для хранения. Хранят АФ в закрытых коробках в сухом чистом помещении при комнатной температуре или в холодильнике.

Для снятия электростатического заряда с поверхности ткани ФПП-15 и уменьшения погрешности взвешивания АФА-В фильтры на чашке весов покрывают сверху предварительно взвешенными кружками алюминиевой фольги.

7.2. Подготовка пробоотборных сорбционных трубок катионов и анионов

7.2.1. *Подготовка ВИОН*

7.2.1.1. Из волокнистого ионообменного нетканого материала ВИОН КН-1 или КН-3 толщиной 10 мм с поверхностной плотностью (развесом) 1 кг/м^2 вырубают кольца наружным диаметром 18–23 мм и внутренним диаметром 2–3 мм, помещают в стакан и заливают насыщенным раствором хлористого натрия. Выдерживают 2 часа, затем промывают ионитной водой и заливают 5%-ным раствором гидроксида натрия. Через 1–2 часа раствор сливают и заливают новую порцию раствора гидроксида натрия. Обработку повторяют до исчезновения окраски сливаемого раствора. Промывают материал ионитной водой до нейтральной реакции и заливают 5%-ным раствором соляной кислоты. Выдерживают 1–2 часа. Промывают соляной кислотой до отсутствия в промывном растворе ионов железа (проба роданидом аммония). Материал промывают ионитной водой до слабокислой реакции и отжимают до влажности 30–40%.

Указанную обработку проводят перед первым применением материала.

В последующем для «зарядки» ВИОН КН-1 и КН-3 его замачивают в 5%-ном растворе азотной кислоты на 48 часов. ВИОН «заряжен», если раствор имеет кислую реакцию. Затем материалы промывают ионитной водой до слабокислой среды.

7.2.1.2. Из материалов ВИОН АН-1 или АН-3 толщиной 10 мм с развесом 1 кг/м^2 вырубают диски диаметром 12–14 мм или 18–20 мм (в зависимости от диаметра трубки), вымачивают в насыщенном растворе хлористого натрия и промывают ионитной водой, как указано в пункте 7.2.1.1. Затем материал заливают 5%-ным раствором соляной кислоты, выдерживают и промывают кислотой до отсутствия в промывном растворе ионов железа, как указано в п. 7.2.1.1. Промывают материал ионитной водой до нейтральной реакции. Заливают материал 5%-ным раствором гидроксида натрия, выдерживают и промывают этим раствором, как указано в п. 7.2.1.1. Промывают материал ионитной водой до слабощелочной среды. Отжимают до влажности 30–40% и укладывают в сорбционную трубку анионов.

Указанную обработку проводят перед первым применением материала. В последующем для «зарядки» ВИОН АН-1 и АН-3 его замачивают в 5%-ном растворе гидроксида натрия на 48 часов. ВИОН «заряжен», если раствор имеет щелочную реакцию. Затем материал промывают ионитной водой до слабощелочной среды.

7.2.2. ***Сборка сорбционных трубок катионов и анионов***

Активированные кольца ВИОН КН-1 или КН-3 с влажностью 30–40% укладывают в сорбционную трубку с установленной нижней пробкой, надевая кольца на внутреннюю

трубку и слегка уплотняя последующим кольцом предыдущее. Высота слоя хемосорбционного волокнистого материала 60 мм. Устанавливают в сорбционную трубку верхнюю пробку и закрывают открытый нижний конец внутренней трубки резиновой пробкой, а верхний открытый конец наружной трубки – резиновым чехлом. Записывают в журнал лаборатории и в рабочий журнал лаборанта-пробоотборщика (перед транспортировкой на СПП) номер трубки, марку ВИОН, его массу, дату заполнения.

Активированные диски ВИОН АН-1 или АН-3 укладывают в сорбционную трубку анионов слоем высотой 60мм, слегка уплотняя предыдущий диск последующим. Устанавливают в трубку в начале и конце слоя хемосорбента пробки из пористого фторопласта-4 и закрывают трубку резиновыми пробками. Записывают в журнал лаборатории и в журнал лаборанта-пробоотборщика номер трубки, марку ВИОН, его массу и доту заполнения. Укладывают сорбционные рубки в коробки для хранения или в корзины для транспортировки.

Подготовленные к работе ПСТ катионов и анионов должны быть использованы в работе в течение одного месяца.

7.2.3. Регенерация хемосорбентов

Регенерация ВИОН после десорбции сконцентрированных ЗВ может производиться непосредственно в трубках путем промывки катионообменных волокон 5%-ной азотной кислотой, а затем ионитной водой, как указано в п. 8.2.1.1, а анионообменных волокон – 5%-ным раствором гидроксида натрия и ионитной водой, как указано в п. 8.2.1.2.

7.2.3.1. Активирование сорбентов.

Выбранные для адсорбции сорбенты измельчают на лабораторной мельнице или в ступе, рассеивают по фракциям и засыпают в колбы.

Выбранную фракцию углеродных молекулярных сит, синтетических цеолитов (алюмосиликатных молекулярных сит), силикагеля массой не менее 100 г засыпают в U-образную трубку из стали 12х18Н10Т, подсоединяют к ней штуцера для продувки сорбента азотом и помещают в термостат. Подключают линию подачи сжатого азота и устанавливают расход сжатого азота 6 л/ч. Включают нагрев термостата, нагревают трубку до 350-400 ^{0}С и прокаливают сорбент в течение не менее 3 часов, выдувая из него десорбированные примеси. Отключают нагрев термостата, охлаждают трубку с сорбентом до комнатной температуры. Закрывают подачу азота, извлекают трубку из термостата и без контакта с атмосферой пересыпают прокаленный активированный сорбент в колбу, закрывают ее пробкой и маркируют, указывая марку и партию сорбента и дату активации.

7.2.3.2. Заполнение сорбционных трубок.

Вставляют в трубку на расстоянии не менее 50 мм от конца пробку из никелевой сетки и взвешивают сорбционную трубку. Засыпают в трубку без контакта с атмосферой порцию сорбента. Устанавливают заданную высоту слоя сорбента, но так, чтобы до верхнего конца трубки оставалось не менее 50 мм. Вставляют в трубку предварительно взвешенную пробку из никелевой сетки. Взвешивают трубку с сорбентом и при необходимости увеличивают или уменьшают слой сорбента до заданной массы. Вместо никелевой допускается использовать сетку из СТ 12х18Н10Т, а при отборе проб, не содержащих фтористые соединения, – стеклоткань.

Устанавливают ПСТ с сорбентом в трубчатую электрическую печь или в устройство для термодесорбции. Открывают подачу азота, включают нагрев и повторно активируют сорбент в течение не менее 1 часа при температуре 350–400 ^{0}С и расходе азота 6 л/ч. Отключают нагрев и подачу азота. Закрывают концы трубки резиновыми пробками с активированным сорбентом. Записывают в журнал лаборатории и в рабочий журнал лаборанта-пробоотборщика (перед транспортировкой на СПП) номера ПСТ, марку, партию сорбента и дату активации и укладывают в корзину для транспортировки или в коробки для хранения. Хранят ПСТ в сухом, чистом помещении при комнатной температуре или в холодильнике. Подготовленные ПСТ должны быть использованы для отбора проб в течение одного месяца.

8. Отбор проб

8.1. Установка и снятие ПСТ и АФ

Подготовленные к отбору проб АФ и ПСТ доставляют на стационарные пробоотборные посты и устанавливают на автоматизированные пробоотборные устройства (АПУ) взамен отработанных АФ и ПСТ, строго соблюдая маркировку начала и конца слоя сорбента на ПСТ и входа и выхода газа на АФ.

Отработанные фильтры и трубки сразу после снятия с АПУ закрывают резиновыми пробками и укладывают в корзину для отработанных АФ и ПСТ. Записывают в рабочий журнал лаборанта-пробоотборщика номера СПП, АПУ, АФ и ПСТ, дату и время установки и снятия АФ и ПСТ.

8.2. Контроль режима пробоотбора

Визуально проверяют правильность и качество установки АФ и ПСТ на АПУ. Контролируемый поток воздуха должен проходить снизу вверх от входа к выходу газа через АФ и от начала к концу слоя сорбента через ПСТ. Включают побудитель расхода, и регулирующим вентилем устанавливают по ротаметру заданный расход воздуха. Наблюдают несколько минут за стабильностью установленного занчения расхода. Проверяют чистоту и исправность пробоотборной трубки и воронки, исправность и чистоту СПП. При необходимости корректируют установленное значение расхода воздуха, устраняют, по возможности, нарушения, выявленные при осмотре СПП. В случае выхода из строя АПУ его заменяют новым, а неисправное отправляют в стационарную лабораторию для ремонта.

9. Вычисление результатов отбора проб

Объем воздуха, прошедшего через АФ и ПСТ, V, приближенно определяют как произведение расхода контролируемого воздуха v на время пробоотбора.

Для повышения точности анализа объем отобранной пробы воздуха приводят к нормальным условиям: T0=2730C, P0=101,3 кПа (760 мм рт. ст.),

$$V0=T0P/[P0(273+T)]\cdot v(t2-t1)=K/P/(273+T)v(t2-t1)=K//V,$$

где V0 – объем отобранной пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, л;

V – объем пробы воздуха, измеренный при отборе, л, V=v(t2-t1);

v – расход воздуха при отборе, л/ч; T – температура воздуха на входе в ротаметр, ^{0}C;

t1 и t2 – время начала и конца отбора пробы, ч;

P – атмосферное давление при отборе пробы воздуха, кПа или мм рт. ст.;

K / и K// – коэффициенты; K/=T0/P0; K//=T0P/[P0(273+T)].

При отборе среднесуточных проб средние значения температуры и давления определяют по формулам T=Tн+Tк/2; P=Pн+Pк/2;

где Tн, Tк, Pн, Pк – значения температуры и давления в начале и конце отбора пробы или через каждые три часа в период пробоотбора.

Список литературы

1. Перегуд Е. А. Химический анализ воздуха. Л.: «Химия», 1976. 382 с.

2. Государственная система санитарно-эпидемиологического нормирования РФ. 4.1. Методы контроля. Химические факторы. Определение концентрации загрязняющих веществ в атмосферном воздухе. Сборник методических указаний. 1.591-96-4.1.666-97. Минздрав РФ, 1997.

3. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды. Энциклопедия «Экометрия»: Справочное издание / Под ред. Л. К. Исаева. СПб., 1998. 851 с.

4. ГОСТ 12.1.005-88. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. М.: Госстандарт, 1988. 75 с.

5. ГОСТ 17.2.3.01-86. Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов. М.: Госстандарт, 1987. 5 с.

6. РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. М.: Госкомгидромет СССР, 1991. 693 с.

7. Серапионова Е. Н. Промышленная адсорбция газов и паров. Изд. 2-е. Л.: «Высш. шк.», 1969. 416 с.

8. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. Изд. 2-е. М.: «Химия», 1984. 592 с.

9. Баскин З. Л. Непрерывные методы пробоотбора при газохроматографическом определении загрязняющие веществ в воздухе // Журнал прикладной химии. 1997. Т. 70. Вып. 10. С. 1671–1677.

10. Там же. С. 1678–1681.

Приложение 11

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ СОРБЕНТОВ ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОГО СОРБЦИОННОГО ПРОБООТБОРА ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОЗДУХА

Содержание

1. Средства измерений и вспомогательные устройства.
2. Порядок выполнения работы.
3. Приготовление сорбируемых веществ.
4. Подготовка сорбентов к исследованию.
5. Определение адсорбционной способности сорбентов.
6. Исследование динамических и статических характеристик адсорбентов.
7. Исследование характеристик десорбции.
8. Обработка результатов измерений.
9. Меры безопасности.

1. Введение

Методика разработана в связи с проведением исследований адсорбционных свойств твердых селективных сорбентов для непрерывного сорбционного пробоотбора веществ, загрязняющих воздух.

Методикой регламентированы: выбор сорбентов, пригодных для непрерывного концентрирования микропримесей газов и паров из потоков воздуха рабочих и жилых зон, выбросных газов и других технологических газовых потоков при периодической многократной импульсной термической десорбции адсорбированных веществ; исследование динамических характеристик выбранных сорбентов; выбор геометрических размеров сорбционных устройств, режимов сорбции и десорбции.

Для исследования адсорбционных свойств сорбентов использованы газохроматографические методы анализа, с помощью которых определяют пригодность образцов исследуемых сорбентов для концентрирования и десорбции анализируемых веществ. Строят выходные кривые, из которых определяют сорбционную емкость сорбентов до проскока и насыщения, минимальную длину работающего слоя и другие параметры сорбции. Находят зависимость времени удерживания анализируемых веществ от температуры сорбентов, характеризующей их десорбционные свойства.

В методике рассмотрены также правила обработки результатов измерений и меры безопасности, необходимые при проведении исследований.

Методика предназначена для специалистов, разрабатывающих и применяющих твердые селективные сорбенты и пробоотборные устройства для непрерывного сорбционного пробоотбора, хроматографического анализа и метрологического обеспечения измерений.

2. Средства измерений и вспомогательные устройства

Для проведения исследований необходимы:

– динамические установки для приготовления поверочных газовых потоков и экспоненциального разбавления известных количеств дозируемых веществ, например установки «МИКРОГАЗ»;

– ампулы для стабильных источников микропотоков газов и паров (СИМГП) «МИКРОГАЗ»;

– баллоны емкостью 2–5 л для исходных газовых смесей;

– сосуд емкостью 1–5 л с мешалкой для экспоненциального разбавления дозируемых веществ;

– установка для активирования сорбентов (рис. 1);

– газохроматографическая установка для проверки адсорбционной способности сорбентов (рис. 2);

– газохроматографическая установка для определения выходных кривых исследуемых сорбентов по сорбируемым веществам (рисунок 3).

3. Порядок выполнения работы

3.1. Заполнение сорбируемыми веществами и подготовка к работе СИМГП и баллонов.

3.2. Подготовка к работе и включение динамической газосмесительной установки для приготовления газовых смесей методами диффузионного дозирования, смешивания потоков газов и экспоненциального разбавления известных количеств дозируемых веществ.

3.3. Градуировка СИМГП «МИКРОГАЗ» и аттестация приготавливаемых газовых смесей.

3.4. Подготовка комплекта (10–20 шт.) пробоотборных сорбционных трубок (ПСТ), заполнение их исследуемыми сорбентами.

3.5. Подготовка схемы установки активирования сорбентов в ПСТ и активирование сорбентов.

3.6. Подготовка схемы установки для проверки адсорбционной способности сорбентов и проведение исследования пригодности сорбентов для концентрирования выбранных веществ.

3.7. Подготовка схемы установки для определения выходных кривых и проведение динамических характеристик сорбентов по выбранным веществам.

3.8. Определение характеристик десорбции исследуемых сорбентов.

3.9. Обработка результатов измерений.

3.10. Выбор сорбентов, режимов сорбции и десорбции, определение геометрических размеров ПСТ.

4. Приготовление смесей сорбируемых веществ

4.1. Подготовку и заполнение сорбируемыми веществами СИМГП «МИКРОГАЗ», градуировку СИМГП и аттестацию приготовленных газовых смесей по п. 3.1 производить по методике приготовления и аттестации ПГС с использованием СИМГП «МИКРОГАЗ» [1].

4.2. Подготовку к работе и включение динамической установки «МИКРОГАЗ» по п. 3.2 производить в соответствии с ТО на установку [2].

4.3. Подготовку и заполнение баллонов сорбируемыми веществами и газами-разбавителями по п. 3.1 производить по методике [3].

4.4. Подготовку и включение установки для экспоненциального разбавления дозируемых веществ по п. 3.1 производить по методике [4].

5. Подготовка сорбентов к исследованиям

5.1. Подготовку ПСТ по п. 3.4 производить в такой последовательности:

5.1.1. После изготовления каждую ПСТ промыть сначала 5–10%-ным раствором плавиковой, соляной или азотной кислоты, затем водой, проверить герметичность трубок и замаркировать их.

5.1.2. Измерить внутренний объем каждой ПСТ, заполнив ее водой, и, по возможности, уменьшая величину щели, выровнять объем всех колонок (для щелевых колонок).

5.1.3. Продуть ПСТ сухим чистым воздухом или азотом и опрессовать их под давлением не более 0,5 кг/см^2.

5.1.4. Взвесить каждую пустую ПСТ.

5.1.5. Заполнить ПСТ исследуемыми сорбентами так, чтобы уровень сорбентов в ПСТ не доходил до штуцеров на 30–50 мм, взвесить ПСТ с сорбентом и вложить в отверстия штуцеров пробки из тонкой никелевой сетки для предотвращения высыпания сорбентов.

5.1.6. Поочередно устанавливать каждую ПСТ в схему установки для активирования исследуемых сорбентов, поддерживать подачу предварительно осушенного воздуха или азота через ПСТ приблизительно 100 мл/мин, нагреть ПСТ до температуры 300–

500 ^{0}C (в зависимости от термостабильности исследуемого сорбента) и поддерживать эту температуру в течение 3–6 часов.

5.1.7. Закрыть ПСТ с активированным сорбентом перемычками из вакуумной резиновой трубки и хранить в таком виде до начала исследования сорбентов.

5.2. Подготовку схемы установки для активирования сорбентов по п. 3.5 производить в данной последовательности:

– проверить правильность сборки схемы в соответствии с рис. 1;

– установить в схему ПСТ с активированным сорбентом;

– открыть подачу предварительно осушенного воздуха или азота и с помощью ротаметра установить расход его около 100 мл/мин;

– закрепить на поверхности ПСТ (ближе к ее выходу) термопару, соединенную с потенциометром;

– включить нагрев ПСТ, установить с помощью автотрансформатора такое напряжение в первичной обмотке трансформатора нагревателя, которое обеспечивает нагрев до заданной температуры;

– по истечении времени активирования отключить напряжение питания трансформатора, охладить ПСТ, отсоединить ее от схемы и закрыть.

6. Определение адсорбционной способности сорбентов

6.1. Подготовку схемы установки для проверки адсорбционной способности сорбентов по п. 3.6 производить в такой последовательности:

6.1.1. Проверить правильность сборки схемы в соответствии с рис. 2. Подсоединить к схеме исследуемую ПСТ, кран-переключатель 4-1, хроматографическую колонку 5-1, первую камеру детектора по теплопроводности 7-1, кран-переключатель 4-2, хроматографическую колонку 5-2 и вторую камеру детектора по теплопроводности 7-2. На хроматографе должна быть зарегистрирована реакция прибора на эту пробу в форме двух противоположно направленных пиков, площади которых должны быть примерно равны. Необходимо, чтобы обе хроматографические колонки были идентичны. Повторить опыт 3–5 раз.

6.3. Переключить кран 4-2 во второе положение. При этом перед второй хроматографической колонкой окажется включенной ПСТ 6 с исследуемым сорбентом. Запустить в хроматограф ту же пробу. В зависимости от степени поглощения анализируемого вещества исследуемым сорбентом возможны три варианта хроматограмм:

1) величина и время удерживания второго пика не изменились;

2) площадь второго пика уменьшилась;

3) второй пик полностью исчез.

Первый вариант хроматограммы будет соответствовать отсутствию адсорбции анализируемого вещества на исследуемом сорбенте, второй – частичной адсорбции, а третий – полной адсорбции (с погрешностью, соответствующей нижнему пределу обнаружения хроматографа) при заданных значениях концентрации адсорбата, расхода газовой смеси через сорбент, температуры и размеров слоя сорбента.

6.4. При получении третьего варианта хроматограммы включить нагрев ПСТ на 1,5–2 минуты до температуры 300–500 ^{0}C (в зависимости от выбранных сорбентов и анализируемого вещества), десорбировать сконцентрированную пробу во вторую хроматографическую колонку. Сравнить полученную хроматограмму с исходной.

Повторить опыты по п. 6.1.5 и 6.1.6 несколько раз и сделать предварительное заключение о пригодности сорбента для концентрирования и дозирования в хроматограф данного вещества.

6.5. В случае пригодности сорбента для концентрирования и дозирования анализируемого вещества в хроматограф установить на динамической установке концентрацию анализируемого вещества в смеси ниже предела обнаружения хроматографа ($0{,}5\cdot10^{-4}$ –

$5 \cdot 10^{-3}$) об. % (в зависимости от выбранного газа-носителя). Переключить кран 3-2 во второе положение и непрерывно в течение 10–30 минут пропускать поток анализируемого газа через ПСТ. Затем переключить кран 3-2 в первое положение и продувать газовую схему установки газом-носителем в течение 3–5 минут. После этого включить на 1,5–2,5 минуты нагрев ПСТ до заданной температуры, десорбировать сконцентрированное в ней вещество в поток газа-носителя и проанализировать его. Повторить опыт 3–5 раз при разном времени адсорбции. Оценить результаты анализов и решить вопрос о целесообразности снятия выходных кривых для определения статических и динамических характеристик сорбента.

Примечания

1. При выборе условий хроматографического разделения по одной схеме может быть проверена и оценена сорбционная способность исследуемого сорбента по отношению к смеси различных веществ.

2. Условия опытов могут быть максимально приближены к рабочим.

6.6. Подшить в журнал полученные хроматограммы, указав на них условия и режим анализов. Результаты анализов свести в таблицу.

7. Исследование динамических и статических характеристик сорбентов

7.1. Подготовку схем установи для исследования динамических и статических характеристик адсорбентов по п. 3.7 производить в такой последовательности.

7.1.1. Проверить правильность сборки схемы в соответствии с рис. 3, подсоединить к схеме исследуемую ПСТ.

7.1.2. Открыть подачу газа-носителя, закрыть линии сброса газов, установить давление газов не более 2 кгс/см^2 и опрессовать газовую схему установки. Спад давления в схеме не должен превышать 0,01 кгс/см^2 за 30 мин.

При использовании схемы с детектором по теплопроводности установить расход газа-носителя 30 мл/мин, установить ток питания детектора по теплопроводности 100–150 мА (в зависимости от выбранного газа-носителя), включить нагрев термостата динамической газосмесительной установки до заданной температуры.

При использовании схемы с пламенно-ионизационным детектором установить заданные расходы водорода, воздуха и газа-носителя (азота или гелия) и газа-разбавителя, заданные температуры в термостатах хроматографа и динамической газосмесительной установки.

После выхода хроматографа на режим начать эксперименты.

Примечание: более подробно правила подготовки к работе, включения и обслуживания газового хроматографа, используемого в установке, изложены в инструкции по его эксплуатации.

7.2. После выхода хроматографа на режим открыть подачу газа-разбавителя через последовательно соединенные установку для приготовления смеси и ПСТ и исследуемым сорбентом.

Через каждые 5–60 минут (вначале реже, затем чаще в зависимости от условий опыта) дозировать пробу газа с выхода адсорбционной колонки в схему хроматографа и анализировать ее. При проявлении на хроматограмме пика сорбируемого вещества анализ производить возможно чаще до тех пор, пока концентрация сорбируемого вещества на выходе адсорбционной колонки не будет соизмерима с концентрацией его на входе. Данные занести в таблицу и построить выходную кривую при выбранных значениях массы сорбента G, длины слоя сорбента L, концентрации адсорбита в потоке газа-разбавителя C_0, расхода газа-разбавителя U и температуре адсорбции T.

Проанализировать полученные результаты и повторить опыт, поочередно изменяя в заданных пределах величины G(L), C_0, U при постоянных значениях остальных параметров опыта.

Снять три семейства выходных кривых $C/C_0 = f(L,C,U)$, по 4–5 выходных кривых в каждом семействе.

Указать: сорбент и сорбат; № опыта и № измерения; масса сорбента; длина слоя сорбента; концентрация сорбента в газе до сорбции; расход газа-разбавителя; температура сорбции; концентрация сорбата в газе после сорбции и давление газа-разбавителя.

Примечание

Опыты проводить с использованием адсорбционных колонок постоянного сечения и при постоянном давлении газа-разбавителя и снять дополнительно еще два семейства выходных кривых.

7.3. Из полученных экспериментальных данных рассчитать и построить изотермы сорбции сорбируемых веществ на исследуемых сорбентах a=f (c) при T, U, G, L = const, используя следующие соотношения:

$a_0 = VcC_0/G$ (1)

$Vc=U_0$ равн. (2)

$U0=(РизмT_0)/(P_0Тизм.)$ (3)

где a_0 – равновесная величина адсорбции, мг/г;

Vc – удерживаемый объем, $см^3$;

U_0 – расход газа-разбавителя, приведенный к нормальным условиям, $м^3/ч$;

равн. – время с момента запуска газовой смеси через слой сорбента до момента, когда концентрация сорбируемого газа после слоя сорбента станет постоянной, равной или близкой к исходной, ч;

$P_{изм}$, $T_{изм}$. – измеренные значения давления и температуры газа в слое сорбента.

7.4. Из полученных экспериментальных данных рассчитать по уравнению Шилова и построить зависимость времени защитного действия слоя от его длины: для этого использовать значения времени защитного действия, полученные при разных значениях длины слоя, например 50, 10, 150, 200, 250, 300, 350, 400 мм при постоянных значениях C_0, T, U, а также S (сечения слоя).

7.5. Из полученных экспериментальных данных найти зависимость времени защитного действия от расхода газа-разбавителя. Для этого использовать значения времени защитного действия слоя, полученные при разных значениях расхода газа-разбавителя, например 200, 400, 600, 800, 1000 мл/мин.

8. Исследование характеристик десорбции

8.1. Для определения значений температуры и времени десорбции необходимо заполнить хроматографическую колонку стандартного газового лабораторного хроматографа исследуемым сорбентом и, дозируя в нее заданные пробы, например, 0,5–1,0 мл сорбируемого вещества с концентрацией в пределах 0,1-10 об.%, регистрировать время и рассчитывать объем удерживания его при разных температурах колонки, например 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 ^{0}C.

Регистрируются следующие экспериментальные данные: сорбент; сорбат; номер опыта; номер измерения; температура колонки; расход газа-носителя; объем пробы; концентрация вещества в пробе; время удерживания и строят графики зависимости времени десорбции от температуры.

8.2. Для более точной оценки полноты десорбции необходимо, используя схему, представленную на рис. 2, установить адсорбционную колонку с выбранным количеством исследуемого сорбента. Выбрать значения длины слоя, расхода газа-разбавителя, температуры сорбции и концентрации сорбируемого вещества, а также времени адсорбции, температуры и времени десорбции и зарегистрировать хроматограммы, как указано в п. 6.1–6.5 [5, 6].

9. Обработка результатов измерения

9.1. Обработку результатов измерений следует производить в соответствии с требованиями ГОСТ 8.011-72 и 8.207-76.

9.2. Оценку показателей точности выполненных измерений необходимо производить по методу наименьших квадратов в такой последовательности:

9.2.1. Проверить годность определений. Для этого выписать все измеренные значения в ряд в возрастающем порядке и вычислить g – отношение разности между сомнительным и средним арифметическим значениями к разности между крайними значениями измеренной величины

$$g = (Xк-X)/(X_n-X), \quad (1)$$

где 1<К<n.

Вычисленную величину сопоставляют с величиной g=0,4, которая вычислена для 10 измерений при доверительной вероятности P=0,95. Если g>0,4, то сомнительное значение следует исключить. Если же g 0,4, то сомнительное значение следует принять в расчет. Если сомнение вызывают не одно, а несколько значений измеренной величины, то сначала производят указанные выше расчеты только для одного из них (наиболее отклоняющегося от среднего значения). После его исключения повторяют расчет для следующего сомнительного значения.

В результате отбраковки может быть исключено не более 1/3 всех измерений. Если исключению подлежит большее число измерений, то все полученные аналитические данные считаются неудовлетворительными и измерения необходимо повторить с тщательной проверкой условий их выполнения [7].

9.2.2. Вычислить среднее арифметическое значение измеренной величины из n годных значений

$$X=1/n\ Xi \quad (2)$$

9.2.3. Вычислить абсолютные отклонения измеренных значений величины от их среднего арифметического значения

$$Xi=Xi-X(n) \quad (3)$$

9.2.4. Вычислить квадраты отклонений X2.

9.2.5. Вычислить сумму квадратов отклонений Xi 2.

9.2.6. Вычислить среднее квадратическое отклонение измеренных значений величины от их среднего арифметического значения

$$Sn= Xi /(n-1) \quad (4)$$

9.2.7. Вычислить абсолютную погрешность результата измерения величины с доверительной вероятностью P=0,95

$$X=tp(n)\ Sn/n, \quad (5)$$

где tp(n) – коэффициент Стьюдента, при P=0,95

для п=10 tp(n)=2,26

для п=4 tp(n)=3,18

9.2.8. Вычислить относительную погрешность результата измерения с доверительной вероятностью P=0,95

$$=X/X(n)\cdot 100\% \quad (6)$$

9.2.9. Определить действительное значение измеренной величины с доверительной вероятностью P=0,95.

$$X=X(п)-X \quad (7)$$

9.2.10. Записать результаты величины в таблицу.

10. Требования к технике безопасности.

10.1. Несоблюдение правил заполнения ампул из фторопласта 4МБ дозируемыми веществами, правил динамического приготовления газовых смесей методами диффузионного дозирования, экспоненциального разбавления и непрерывного смешивания газовых

потоков, нарушение правил техники безопасности и электробезопасности при активировании сорбентов, проверке их адсорбционной способности и измерении динамических характеристик может привести к травматизму и несчастному случаю.

Поэтому при подготовке и проведении исследований должны выполняться все требования правил безопасной работы с фторполимерами, токсичными и легковоспламеняющимися легколетучими жидкостями, сжатыми и сжиженными газами и электрическим напряжением до 250 В, используемыми в исследованиях.

10.2. Конкретные меры безопасности должны быть определены перед проведением каждой отдельной работы.

10.3. Меры безопасности при работе со стандартными приборами и устройствами изложены в их инструкциях по эксплуатации.

Список литературы

1. Баскин З. Л. Методика непрерывного приготовления поверочных газовых смесей для аттестации мониторинговой аппаратуры санитарно-химического контроля атмосферы. Кирово-Чепецк, 1998.

2. Динамическая газосмесительная установка «МИКРОГАЗ»: Техническое описание и инструкция по эксплуатации. 5Е2.966.057.ТО. ДОКБА «Цвет», 1981

3. Баскин З.Л. Методика непрерывного приготовления ПГС для аттестации мониторинговой аппаратуры санитарно-химического контроляатмосферы. ОКБ КИП и А КЧХК, Кирово-Чепецк, 1988.

4. Баскин З. Л. Методика градуировки хроматографов с непрерывным сорбционным отбором проб способом экспоненциального разбавления. ОКБ КИПиА КЧХК, №346М. г. Кирово-Чепецк 1987г.

5. Баскин З. Л. Исследование промышленных методов газохроматографического анализа и хроматографической аппаратуры для определения примесей фторорганических веществ в воздухе: Отчет о НИР по теме «ТОКСИГАЗ». Кирово-Чепецк: ОКБ КИП КЧХК, 1978.

6. Баскин З. Л. Непрерывные методы пробоотбора при газохроматографическом определении загрязняющих веществ в воздухе // Журнал прикладной химии. 1997. Т. 70. С. 1671–1677.

7. Алексеев Р. И., Коровин Ю. И. Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа. М.: Атомиздат, 1972.

8. Баскин З. Л. Методика приготовления поверочных газовых смесей в баллонах под давлением. Кирово-Чепецк: ОКБ КИП КЧХК, 1976.

Приложение 12

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СРЕДНЕСУТОЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСЕЙ HF, HCI, NO_2, SO_2, NH_3 В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ МЕТОДОМ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Введение

Настоящая МКХА распространяется на способ количественного химического анализа атмосферного воздуха, содержащего HF, HCl, NO_2, SO_2, NH_3 в диапазоне концентраций 0,5–10 ПДК, и устанавливает порядок их количественного определения методом ионной хроматографии.

Настоящая методика устанавливает способ, аппаратуру, условия и порядок количественного определения среднесуточных концентраций загрязняющих веществ (ЗВ): HF, HCl, NO_2, SO_2, NH_3 в атмосферном воздухе методом ионной хроматографии при непрерывном суммарном отборе проб.

Непрерывный сорбционный отбор проб ЗВ в воздухе необходим прежде всего для обеспечения представительности пробы.

Методика предназначена для лабораторий экологического контроля, анализирующих загрязнение атмосферного воздуха, и может быть использована для обеспечения непрерывного контроля жилых санитарно-защитных и промышленных зон.

Методика может быть использована для определения среднечасовых, среднесменных и среднесуточных концентраций ЗВ в воздухе рабочих зон.

Методика может быть использована для определения концентраций ЗВ из проб воздуха, непрерывно отбираемых в течение нескольких суток, недели, месяца.

Методика обеспечивает правильный статистический учет загрязнения контролируемого атмосферного воздуха анализируемыми веществами.

Предел обнаружения каждого из анализируемых веществ не превышает 0,5 ПДКсс.

1. Нормы точности измерений

1.1. Предел допускаемой относительной погрешности результата измерений концентрации: HF, HCl, NO_2, SO_2, NH_3 в атмосферном воздухе составляет 25% во всех диапазонах измеряемых концентраций при доверительной вероятности 0,95. Нормы точности измерений настоящей МКХА соответствуют требованиям ГОСТ 17.2.4.02-81 и 17.02.002.

2. Сущность метода измерений

Выполнение измерений содержания HF, HCl, NO_2, SO_2, NH_3 проводят методом ионной хроматографии после сорбционного пробоотбора среднесуточных проб из атмосферного воздуха.

Метод непрерывного сорбционного отбора среднесуточных проб загрязняющих веществ (ЗВ) из атмосферного воздуха состоит в непрерывном концентрировании загрязняющих веществ из заданного постоянного потока воздуха на твердых селективных сорбентах в пробоотборных сорбционных трубках (ПСТ) и аэрозольных фильтрах (АФ).

В системе экологического контроля воздуха предусматривается ежесуточная замена отработанных ПСТ и АФ новыми и транспортировка отобранных среднесуточных проб ЗВ в аналитическую лабораторию для анализа или хранения в качестве арбитражных проб.

После десорбции пробы в жидкости выполняется ее анализ на содержание анионов F-, Cl-, NO_3-, SO_4^{2-} методом ионной хроматографии.

Метод основан на ионообменном разделении ионов на разделительной колонке и подавлении фоновой электропроводности элюента на подавительной колонке. Разделе-

тельная колонка заполнена специфическим анионообменником, способным разделять анионы за короткое время (не более 30 мин). Подавительная колонка заполнена катионообменником большой емкости и способствует уменьшению фонового сигнала. Для стабильной работы разделительной колонки применяют предварительную колонку, которую устанавливают перед дозатором.

Погрешность и точность измерений достигается градуировкой и периодичной проверкой ионного хроматографа в комплекте с ПСТ-К и ПСТ-А динамическими методами, с использованием стабильных источников микропотоков газов и паров (СИМГП «МИКРОГАЗ») анализируемых веществ в условиях, соответствующих рабочим (ТО на «МИКРОГАЗ»).

3. Средства пробоотбора, вспомогательные устройства, реактивы и материалы, средства измерений

3.1. Средства пробоотбора:

1. Аэрозольные фильтры АФ, черт. КБ 001.01.

2. Сорбционные трубки катионов ПСТ-К, черт. КБ 001.02.

3. Сорбционные трубки анионов ПСТ-А, черт. КБ 001.03.

4. Сорбционные трубки газов ПСТ-Г, черт. КБ 001.04.

3.2. Средства измерений.

1. Жидкостный хроматограф ионный Цвет-3006 ТУ 5Е1.550.151 или Цвет-3006М ТУ 5Е1.550.186.

2. Весы лабораторные ВЛР-200Г, второго класса точности, ТУ 25-06.1315-80.

3. Термометр, тип ТМ-6 по ГОСТ 112.

4. Барометр-анероид, тип БАММ1, цена деления 0,1кПа ТУ 25-11.1513-79.

5. Секундомер, класс 3, цена деления 0,2 с по ГОСТ 5072-79Е.

6. Часы, погрешность не более 0,1 мин в сутки.

7. Ротаметр РМА-0,063 ГУЗ, верхний предел измерения объемного расхода воздуха 60 л/ч. Приведенная погрешность не более 4%, по ГОСТ 13045-81.

8. Аспиратор для отбора пробы воздуха, модель ПУ-1Э, ТУ 5Б4.471.003.

3.3. Вспомогательные устройства.

1. Автоматизированные пробоотборные устройства АПУ-1111, АПУ-1112, АПУ-1113,

2. Стационарные пробоотборные посты СПП-1, СПП-2 и СПП-3,

3. Устройство для транспортировки сорбционных трубок и фильтров, черт. КБ 004.

4. Устройство для хранения сорбционных трубок и фильтров, черт. КБ 005.

5. Стенд для подготовки сорбентов и снаряжение сорбционных трубок и фильтров, черт. КБ 006.

6. Шкаф сушильный лабораторный типа СМОЛ 3,5.351 3113 по ТУ 16-531.639.

7. Насос вакуумный типа ВМ-461М.

8. Колбы мерные, вместимостью 100 и 1000 мл, 2-го кл. точности по ГОСТ 1770-74.

9. Пипетки мерные исполнения 2, вместимостью 2, 5, 10, 25, 100 мл по ГОСТ 20.292-74.

10. Воронка стеклянная В-36-50 по ГОСТ 2.3932-90Е.

11. Воронка фильтрующая исполнения ВФ-1-32 по ГОСТ 25336-82.

12. Пробирки стеклянные градуированные с притертыми пробками вместимостью 10, 15 и 20 см3 по ГОСТ 1770-74Е.

13. Стаканы химические по ГОСТ 25336-82.

3.4. Реактивы и материалы.

1. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-75.

2. Вода деионизированная: дистиллированную воду по ГОСТ 6709-75 пропускают через колонки с анионитом и катионитом.

3. Калий хлористый, х.ч., по ГОСТ 4234-77.

4. Натрий фтористый, х.ч., по ГОСТ 4463-76.

5. Натрий азотнокислый, х.ч., по ГОСТ 4168-79.
6. Натрий сернокислый, х.ч., по ГОСТ 4166-76.
7. Натрий углекислый, х.ч., по ГОСТ 83-79.
8. Натрий углекислый кислый, х.ч., по ГОСТ 4201-79.
9. Сорбент анионит КанК-Аст ВТУ 881202-89.
10. Сорбент катионит КанК-Кст ВТУ 881202-89.
11. Сорбент катионит КРС-8П ТУ 6-09-10-151-79.
12. Кислота азотная, х.ч., по ГОСТ 4461-77.
13. Сорбент анионит АРА-12П ТУ 6-09-10-818-78.
14. Натрий гидроксид, х.ч., по ГОСТ 4328-77.
15. Натрий хлористый, х.ч., по ГОСТ 4233-77.

4. Требования безопасности

При выполнении методики необходимо соблюдать правила техники безопасности, указанные в ТО на хроматограф, а также правила безопасной работы с вакуумными насосами, и «Основные правила безопасной работы в химических лабораториях».

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению отбора проб и измерений могут быть допущены лица не моложе 18 лет, имеющие высшее или среднетехническое образование и опыт работы в химической лаборатории с ионными хроматографами. Оператор должен быть знаком с устройством хроматографа, операциями, проводимыми при выполнении измерений и обработке результатов.

6. Условия отбора проб

6.1. Отбор среднесуточных проб ЗВ из атмосферного воздуха производят при следующих условиях:

температура воздуха – от минус 50 до плюс 50 ^{0}C;

атмосферное давление – от 96 до 101,3 кПа (от 720 до 750 мм рт. ст.);

относительная влажность воздуха – от 45 до 100% при температуре +20 ^{0}C;

время отбора проб не менее 24 час.

7. Подготовка к пробоотбору

7.1. Подготовка пробоотборных сорбционных трубок.

7.1.1. Из материала ВИОН КН-1 или КН-3 толщиной 10 мм с поверхностной плотностью (развесом) 1 кг/м^2 вырубают кольца наружным диаметром 18–20 мм и внутренним диаметром 3–4 мм, помещают в стакан и заливают насыщенным раствором хлористого натрия. Выдерживают 2 часа, затем промывают дистиллированной водой и заливают 5%-ным раствором гидроксида натрия. Через 1–2 часа раствор сливают и заливают новую порцию раствора гидроксида натрия. Обработку повторяют до исчезновения окраски сливаемого раствора при добавлении в него роданида аммония. Промывают материал дистиллированной водой до нейтральной реакции и заливают 5%-нам раствором соляной кислоты. Выдерживают 1–2 часа. Промывают соляной кислотой до отсутствия в промывном растворе ионов железа (проба роданида аммония).

Материал промывают дистиллированной водой до слабокислой реакции и отжимают до влажности 30–40%.

Указанную обработку проводят перед первым применением материала. В последующем для «зарядки» ВИОН КН-1 и КН3 замачивают в 5%-ном растворе азотной кислоты на 48 часов. ВИОН заряжен, если имеет кислую реакцию. Затем материал промывают деионизированной водой до слабокислой среды.

7.1.2. Из материалов ВИОН АН-1 и Ан-3 толщиной 10 мм с развесом 1 кг/м^2 вырубают диски диаметром 12–14 мм, вымачивают в насыщенном растворе хлористого натрия

и промывают дистиллированной водой, как указано в п. 7.1.1. Затем материал заливают 5%-ным раствором соляной кислоты, выдерживают и промывают кислотой до отсутствия в промывном растворе ионов железа, как указано в п. 7.1.1 (проба на роданид аммония). Промывают материал дистиллированной водой до нейтральной реакции. Заливают материал 5% раствором гидроксида натрия, выдерживают и промывают этим же раствором, как казано в п. 7.1.1. Промывают материал дистиллированной водой до слабощелочной среды. Заливают материал 5%-ным раствором триэтаноламина, выдерживают в вытяжном шкафу в течение 1 часа при комнатной температуре, отжимают до влажности 30–40% и укладывают в сорбционную трубку для поглощения анионов.

Указанную обработку проводят перед первым применением материала. В последующем для «зарядки» ВИОН АН-1 и АН-3 замачивают в 5%-ным растворе гидроксида натрия на 48 часов. ВИОН заряжен, если имеет щелочную реакцию. Затем материал промывают деионизированной водой до слабощелочной среды.

7.2. Сборка сорбционных трубок для поглощения анионов и катионов.

Активированные кольца ВИОН КН-1 или КН-3 с влажностью 30–40% укладывают в сорбционную трубку с установленной нижней пробкой, надевая кольца на внутреннюю трубку и слега уплотняя последующим кольцом предыдущее. Высота слоя хемосорбционного волокнистого материала 60 мм. Устанавливают в сорбционную трубку верхнюю пробку и закрывают открытый нижний конец внутренней трубки резиновой пробкой, а верхний открытый конец наружной трубки – резиновыми чехлами.

Записывают в журнал лаборатории и рабочий журнал лаборанта пробоотборщика (перед транспортированием на СПП) номер трубки, марки ВИОН, его массу, дату заполнения.

Активированные диски ВИОН АН-1 и АН-3 укладывают в сорбционную трубку для поглощения анионов слоем высотой 60 мм, слегка уплотняя предыдущий диск последующими. Устанавливают в трубку в начале и конце слоя хемосорбента пробки из пористого фторопласта-4 и закрывают трубку резиновыми пробками. Записывают в журнал лаборатории и в журнал лаборанта-пробоотборщика номер трубки, марку ВИОН, его массу и дату заполнения. Укладывают сорбционные трубки в коробки для хранения или в корзины для транспортировки.

Подготовленные к работе ПСТ для катионов и анионов должны быть использованы для работы в течение месяца.

7.3. Регенерация хемосорбентов

Регенерация ВИОН после десорбции сконцентрированных ЗВ может производиться непосредственно в трубках путем промывки катионообменных волокон 5% азотной кислотой, а затем деионизированной водой, как указано в п. 7.1.1. Анионообменные волокна промывают 5% раствором гидроксида натрия и деионизированной водой, см. п. 7.1.2.

8. Отбор пробы

8.1. Установка и снятие ПСТ.

Подготовленные к отбору проб ПСТ доставляют на стационарные пробоотборные посты, снимают предохранительные пробки и, отключив побудители расхода, устанавливают на автоматизированные пробоотборные устройства (АПУ), строго соблюдая маркировку начала и конца слоя сорбента. Отработанные трубки сразу после снятия с АПУ закрывают резиновыми пробками и укладывают в корзину для отработанных ПСТ.

Записывают в рабочий журнал лаборанта-пробоотборщика номер СПП, АПУ, ПСТ, дату и время установки и снятия ПСТ.

8.2. Контроль режима пробоотбора.

Визуально проверяют правильность и качество установки ПСТ на АПУ. Контролируемый поток воздуха должен проходить снизу вверх от начала к концу слоя сорбента через ПСТ. Включают побудители расхода и регулирующим вентилем устанавливают по ротаметру расход воздуха в диапазоне от 6 до 60 л/час (уточнять при наладке системы).

Наблюдают несколько минут за стабильностью установленного значения установленного значения расхода. Проверяют чистоту и исправность пробоотборной трубки и воронки, исправность и чистоту СПП. При необходимости корректируют установленное значение расхода воздуха, устраняют, по возможности, нарушения, выявленные при осмотре СПП.

С отработанных ПСТ, поступающих в стационарную лабораторию, снимается резиновая пробка. ПСТ подсоединяются к насосу хроматографа Цвет-3006, заполненному элюентом, на выходе из ПСТ устанавливается пробирка с делением. Устанавливается расход 1 мл/мин. Включен насос. После того как в пробирке будет 2 мл раствора, насос отключают.

9. Условия анализа проб

9.1. При выполнении анализа проб должны быть соблюдены следующие условия:

– температура окружающего воздуха (20±5) ^{0}C;

– относительная влажность окружающего воздуха – от 30 до 80%;

– атмосферное давление – от 84,0 до 106,7 кПа;

– напряжение переменного тока – 220±22 В;

– частота переменного тока – 50±1 Гц.

Содержание агрессивных веществ в воздухе помещения не должно превышать санитарных норм.

Механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля, влияющие на работоспособность, должны быть исключены.

9.2. Режим проведения анализа проб анионов с ВИОН АН-1, АН-3.

Элюирующая система в двухколоночном варианте (с компенсацией электропроводящего фона элюента).

Колонки с внутренним диаметром 6 мм; предварительная, разделительная и подавительная длиной 100, 50 и 200 мм соответственно.

Сорбент для подавительной колонки КРС-8п, фракции 0,25–0,5 мм.

Сорбент для разделительной колонки КанК-Аст, фракции 16–20 мкм.

Сорбент для предколонки АРА-12п, фракции 0,25–0,5 мм.

Температура колонок – комнатная.

Расход элюента – 1–2 см^3/мин.

Концентрация элюента 1,8–2,2 мМ/л Na_2CO_3 и 2,2–2,7 мМ/л $NaHCO_3$.

Множитель шкалы на БИЭ-03 – х8, х4.

Объем вводимой пробы – 50 мкл.

Ввод пробы производят с помощью блока автоматического дозирования БАД.

Время выполнения анализа – 30 мин.

Ориентировочные времена удерживания: фторидов – 4 мин, хлоридов – 7 мин, нитратов – 18 мин, сульфатов – 25 мин.

Отклонения времен удерживания от перечисленных при конкретной реализации могут составлять 20%.

9.3. Режим проведения анализа проб аммония с ВИОН КН-1, КН-2.

Элюирующая система в двухколоночном варианте (с компенсацией электропроводящего фона элюента).

Колонки с внутренним диаметром 6 мм: предварительная, разделительная и подавительная колонка длиной 100, 100 и 200 мм соответственно.

Сорбент для подавительной колонки АРА-12п, фракции 0,25–0,5 мм.

Сорбент для разделительной колонки КанК-Кст, фракции 16–20 мкм.

Сорбент для предколонки КРС-8п или У-2, фракции 0,25–0,5 мм.

Температура колонок – комнатная.

Расход элюента – 1–2 см^3/мин.

Концентрация элюента 0,003–0,005 М HNO_3.

Множитель шкалы на БИЭ-03 – х8, х4.

Объем вводимой пробы – 50 мкл.

Время анализа – 20 мин.

Отклонения времен удерживания от перечисленных при конкретной реализации могут составлять 20%.

10. Подготовка к выполнению анализа

10.1. Подготовка пробы.

С отработанных ПСТ, поступивших в стационарную лабораторию, снимают резиновые пробки. ПСТ подсоединяется к насосу хроматографа Цвет-3006, заполненному элюентом, на выходе из ПСТ устанавливается пробирка с делениями. Устанавливается расход 1 мл/мин. После того как в пробирке будет 2 мл раствора, насос отключают.

10.2. Приготовление растворов реактивов необходимых концентраций, используемых в анализе.

10.2.1. Приготовление раствора элюента гидрокарбонат / карбонат натрия.

Приготовление растворов гидрокарбонат / карбонат натрия проводят объемно-весовым методом. Для приготовления раствора элюента концентрацией 0,0015 М Na_2CO_3 и 0,0024 $NaHCO_3$ и на лабораторных весах готовят навески 0,2032 г Na_2CO_3 и 0,2016 г $NaHCO_3$ растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 мл. Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой.

10.2.2. Приготовление раствора карбоната натрия концентрацией 0,5 моль/л для регенерации предколонки в анионной системе.

Взвешенную на лабораторных весах навеску 53 г Na_2CO_3 помещают в мерную колбу вместимостью 1000 мл и растворяют в дистиллированной воде. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой.

10.2.3. Приготовление раствора для регенерации подавительной колонки в анионной системе.

Регенерацию подавительных колонок проводят 0,5 М раствором азотной кислоты. Для приготовления регенерирующего раствора необходимо 20 мл концентрированной азотной кислоты (С=1,42 г/см^3) разбавить до 1000 мл деионизированной водой. Этот же раствор используется для регенерации предколонки в катионной системе.

10.2.4. Приготовление раствора элюента азотной кислоты.

Для приготовления элюента с концентрацией 0,003 М HNO_3 необходимо взять 30 мл 0,1 Н раствора азотной кислоты и довести до 1000 мл деионизированной водой.

Перед началом работы все растворы обязательно фильтруют через фильтрующую воронку.

Для обеспечения нормальной работы прибора все используемые растворы должны быть дегазованы при помощи вакуумного или водоструйного насоса. С этой целью каждый приготовленный раствор помещают в толстостенную посуду с узким горлом (например, тара из-под реактивов), закрывают резиновой пробкой с вставленной в нее металлической трубкой и подсоединяют к вакуум-насосу. Дегазирование считают достаточным, когда прекращается выделение из раствора мелких пузырьков и начинается выделение крупных (примерно 5–10 мин). Следить за пузырьками нужно, осторожно приоткрыв плотную ткань, в которую обязательно должна быть обернута откачиваемая емкость.

10.3. Подготовка средств измерений к анализу анионов.

10.3.1. Подготовка измерительной аппаратуры.

Установку и включение хроматографа с кондуктометрическим детектором осуществляют в соответствии с инструкциями по эксплуатации хроматографа и САА-06. На САА-06 задают режим для измерения времен удерживания, высот и площадей пиков:

Режим-2.

Количество пиков-4.

П/ширина-30.

Порог-000.

Время (сек) – задается для каждого пика из п. 6.2.

Код пика-0.

На экране САА-06 после окончания анализа высвечиваются значения времен удерживания, высот и площадей, которые используют для градуировки хроматографа с помощью компьютера.

10.3.2. Регенерация предварительной колонки.

Регенерацию предварительной колонки производят следующим образом. Через колонку прокачивают 100 мл раствора карбоната натрия концентрацией 0,5 моль/л. Затем колонку промывают 200 мл дистиллированной водой.

Периодичность регенерации предварительной колонки один раз в две недели.

10.3.3. Приготовление градуировочных смесей.

Для приготовления градуировочных смесей с анализируемыми веществами (HF, HCl, NO_2, SO_2, NH_3) берут ампулы из фторопласта 4МБ по ТУ 95-766-80, заполненные данными веществами, устанавливают в динамическую газосмесительную установку «МИКРОГАЗ», готовят поверочные газовые смеси и аттестуют их в соответствии с методическими указаниями по приготовлению и аттестации поверочных газовых смесей.

10.3.4. Приготовление градуировочных растворов.

При приготовлении градуировочных растворов температура окружающего воздуха должна быть 20±5 ^{0}С. Атмосферное давление – 86–106 кПа. Относительная влажность окружающего воздуха – 30–60%. Приготовление аттестованных градуировочных растворов для градуировки хроматографа проводят объемно-весовым методом.

Каждую из взвешенных на лабораторных весах навесок:

NaF – 2,210 г

KCl – 2,100 г

NH_4NO_3 – 1,290 г

Na_2SO_4 – 1,479 г –

растворяют в дистиллированной воде в отдельной мерной колбе вместимостью 1000 мл. Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой. Таким образом, получают четыре исходных раствора индивидуальных веществ с содержанием:

фтор-ионов – 1 г/л, раствор исходный 1,

хлор-ионов – 1 г/л, раствор исходный 2,

нитрат-ионов – 1 г/л, раствор исходный 3,

сульфат-ионов – 1 г/л, раствор исходный 4.

Из полученных исходных растворов объемным методом готовят пять четырехкомпонентных градуировочных растворов согласно табл. 1.

Пипетками отбирают необходимое количество каждого из исходных растворов и переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл. Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой.

Для приготовления градуировочного раствора с порядковым номером 1 нужно руководствоваться сведениями, содержащимися в первых строчках на каждый анион; для приготовления градуировочного раствора 2 – сведениями во вторых строчках, и т. д.

Приготовление растворов аттестованных смесей осуществляют в тщательно вымытой и высушенной мерной посуде.

Мерные колбы, в которых готовят растворы аттестованных смесей, маркируют согласно номеру смеси.

10.4. Подготовка средств измерения к анализу аммония.

10.4.1. Подготовка измерительной аппаратуры.

Установку и включение хроматографа с кондуктометрическим детектором осуществляют в соответствии с инструкцией по эксплуатации хроматографа Цвет-3006 и

САА-06. На САА-06 задают режим для измерения времен удерживания, высот и площадей пиков: режим – 2, количество пиков – 1, п/ширина – 20, порог – 2000, время – для пика аммония, код пика – 0.

На экране САА-06 после окончания анализа высвечивается время удерживания аммония, значение высоты и площади пика, которые используют для градуировки.

10.4.2. Регенерация предколонки.

Регенерацию предколонки производят следующим образом. Через колонку прокачивают 100 мл 0,5Н раствора азотной кислоты. Затем колонку промывают 200 мл дистиллированной воды. Периодичность регенерации предварительной колонки один раз в две недели.

10.4.3. Приготовление градуировочных растворов.

При приготовлении градуировочных растворов температура окружающего воздуха должна быть 20±5 ^{0}С. Атмосферное давление – 86–106 кПа. Относительная влажность окружающего воздуха – 30–60%. Приготовление аттестованных градуировочных растворов для градуировки хроматографа проводят объемно-весовым методом.

Взятую на лабораторных весах навеску: 2,5420 г хлористого натрия и 2,9654 г хлористого аммония растворяют в дистиллированной воде в отдельных мерных колбах на 1000 мл. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой. Таким образом, получают два исходных раствора индивидуальных веществ с содержанием:

натрий-ион – 1 г/л, исходный раствор 1,

аммоний-ион – 1 г/л, исходный раствор 2.

Из полученных исходных растворов объемным методом готовят пять двухкомпонентных градуировочных растворов. Пипетками отбирают необходимое количество каждого из исходных растворов и помещают в мерную колбу вместимостью 1000 мл. Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой. Для приготовления градуировочного раствора с порядковым номером 1 нужно руководствоваться сведениями, содержащимися в первых строчках на каждый катион. Мерные колбы маркируют согласно номеру смеси.

10.5. Требования к маркировке и хранению.

Контрольные смеси следует хранить в холодильнике в колбах с притертыми пробками. Срок хранения приготовленных растворов 30 календарных дней.

На каждой колбе должно быть указано: номер градуировочного раствора, концентрации анионов или катионов и дата приготовления.

11. Градуировка хроматографа

Устанавливают значения режимных параметров согласно п. 9.2 или 9.3.

Градуировка хроматографа производится в комплекте с пробоотборными сорбционными трубками ПСТ-К и ПСТ-А путем пропускания газовых смесей известного состава через сорбционные трубки с последующей десорбцией сконцентрированных примесей элюентом в хроматографическую колонку.

Градуировка хроматографической системы (хроматограф в комплекте с ПСТ) производится методом добавок анализируемых веществ. В качестве добавок для определения анионов берется фтористый водород, а для определения катионов берется аммиак. Для градуировки готовят не менее пяти градуировочных смесей во всем диапазоне измерений. Для градуировки берут не менее пяти ПСТ, продувают поверочной газовой смесью с концентрацией, позволяющей адсорбировать требуемые количества анализируемых веществ в течение 1–2–3–4–5 часов.

Кроме градуировки всей системы допускается проводить градуировку ионного хроматографа по градуировочным растворам методом абсолютной градуировки.

В хроматограф последовательно вводят каждый приготовленный раствор пять раз.

Градуировочная характеристика устанавливается одновременно по всем четырем определяемым компонентам на градуировочных смесях, указанных в п. 10.3.3 или 10.4.3

МКХА. Число смесей n=5. Для каждого компонента градуировочная характеристика устанавливается следующим образом.

При каждой I-й концентрации рассчитывают среднее значение сигнала (высоту), измеренную САА-06.

$$hcp= hi/m, \quad (1)$$

где m – значение отдельных наблюдений сигнала (высот) при концентрации.

Калибровка должна проводиться для каждого из интересующих анионов по пяти точкам.

Результатом такой калибровки может являться градуировочный график Ci=f(hi) либо коэффициенты линейной регрессии Ci=a+bhi, рассчитанные по методу наименьших квадратов.

Проведение калибровки по нескольким точкам необходимо проводить при определении общих метрологических характеристик хроматографа, при определении диапазона линейности градуировочных характеристик, при определении пределов обнаружения анионов.

При работе в пределах линейного диапазона градуировочной характеристики возможно проводить градуировку по одной точке – путем анализа одного стандартного многокомпонентного раствора; качественный и количественный состав такого раствора должны быть близкими к составу анализируемых проб.

Результатом такой калибровки являются градуировочные коэффициенты для каждого из интересующих анионов:

$$Ki=Cст\ i/hст\ i, \quad (2)$$

где Ki – градуировочный коэффициент для i-го аниона;

Сст i – концентрация i-го аниона в стандартном растворе;

hст i – величина хроматографического сигнала от i-аниона в стандартном растворе – высота (площадь) пика в условных единицах при автоматической обработке хроматограммы с помощью САА-06.

Расчет концентраций анализируемых компонентов из полученных данных проводят по формуле:

$$C=K_hH \quad (3)$$

или

$$C=K_SS, \quad (4)$$

где С – концентрация определяемого аниона в пробе;

K_h, K_S – калибровочный коэффициент по высоте или площади пика;

12. Выполнение измерений

При выполнении измерений осуществляют следующие операции:

Устанавливают режимные параметры по п. 9.2, включают хроматограф, дожидаются стабильной нулевой линии на самописце, задают параметры на САА-06 п. 10.3.1 и с помощью блока автоматического дозирования БАД вводят анализируемую пробу, одновременно нажимают кнопку АНАЛИЗ на пульте управления САА-06. После выхода на хроматограмме последнего пика на экране высветятся значения времен удерживания, высоты и площади первого пика. Эти параметры записывают в журнал, а на экране САА-06 маркером вызывают параметры следующего пика и т. д.

Пики на хроматограмме при заданном режиме работы не должны зашкаливать.

Примеры хроматограмм и градуировочные графики прилагаются.

13. Обработка результатов измерений

13.1. Вычисление результатов отбора проб.

Объем воздуха, прошедшего через ПСТ (V), определяют как произведение расхода контролируемого воздуха (v) на время пробоотбора (t):

$$V=vt \quad (5)$$

Объем отобранной пробы воздуха приводят к нормальным условиям: Т=273 К (0 ^{0}С), P_0=101,3 кПа (760 мм рт. ст.).

$$V_0=(T_0\cdot P)/[P_0\cdot(273+T)]\cdot v\cdot(t_2-t_1)=KP/(273+T)\cdot v\cdot(t_2-t_1)=K/V, \quad (6)$$

где V_0 – объем отобранной пробы воздуха, приведенный к
нормальным условиям, л;

V – объем пробы воздуха, измеренный при отборе, л;

$V=v(t_2-t_1)$

v – расход воздуха при отборе, л/час;

Т – температура воздуха, ^{0}С;

t_1 и t_2 – время начала и конца отбора пробы, ч;

Р – атмосферное давление при отборе пробы воздуха, кПа или Мм рт. ст.;

К и К$^/$ – коэффициенты.

При отборе среднесуточных проб средние значения температуры и давления определяют по формулам:

$$T=(Tн+Tк)/2$$
$$P=(Pн+Pк)/2, \quad (7)$$

где Тн, Тк, Рн, Рк – значения температуры и давления в начале и конце отбора или через каждые 3 часа в период пробоотбора.

13.2. Обработка результатов измерений на хроматографе.

Значения полученных сигналов (высоты) и градуировочный коэффициент К подставляют в уравнения (3,4) и рассчитывают концентрации анализируемых компонентов.

13.3. Обработка результатов измерений содержания ЗВ в воздухе.

Концентрация ЗВ в воздухе определяется по формуле:

$$C_{ЗВ}=2\cdot10^{-3}\,C/V_{0,} \quad (8)$$

где $C_{ЗВ}$ – концентрация загрязняющих веществ: анионов или катионов в пробе жидкости, мг/л;

V_0 – объем отобранной пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, м^3;

$2\ 10^{-3}$ – объем отобранного экстракта из концентрирующей колонки (2 мл).

Список литературы

1. Фритц Д. Ф. Ионная хроматография. М.: «Мир», 1984.

2. Шпигун О. А., Золотов Ю. А. Ионная хроматография и ее применение в анализе сточных вод.М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990.

3. Journal of Chromatographia. 1986. 370 (1). P. 121–129.

4. Баскин З. Л., Орлов В. И., Аратскова А.А. Авторское свидетельство СССР № 1347006, G 01N 30/48, 1987, Б. и. №39.

5. Хроматограф жидкостный ионный «Цвет-3006», 5Е1.550.151 ТО.

Приложение 13

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СРЕДНЕСУТОЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ $CHCL_3$, CCL_4, C_2CL_4, C_2H_5CL, $C_2BR_2F_4$, $C_2CL_3F_3$ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Введение

Настоящая методика устанавливает способ, аппаратуру, условия и порядок количественного определения среднесуточных концентраций хлороформа, четыреххлористого водорода, перхлорэтилена, хлористого этила, дибромтетрафторэтана, трихлортрифторэтана в атмосферном воздухе методом газовой хроматографии при непрерывном суммарном отборе проб.

Методика предназначена для лабораторий экологического контроля и может быть использована для обеспечения непрерывного контроля загрязняющих веществ (ЗВ) в атмосферном воздухе жилых и санитарно-защитных зон.

Методика может быть использована для определения среднечасовых, среднесменных и среднесуточных концентраций ЗВ в воздухе рабочих и производственных зон.

Методика может быть использована для определения концентраций ЗВ из проб воздуха, непрерывно отбиравшихся в течение нескольких суток, недель, месяца.

Методика обеспечивает правильный статистический учет загрязнения контролируемого атмосферного воздуха анализируемыми веществами.

Непрерывный суммарный пробоотбор ЗВ в воздухе необходим прежде всего для обеспечения представительности пробы. Никакая самая чувствительная и точная аппаратура не позволит получить правильные результаты анализов, если непредставительна отобранная проба.

Предел обнаружения каждого из анализируемых по настоящей методике веществ не превышает 0,5 ПДКсс.

Свойства и предельно допустимые среднесуточные концентрации анализируемых веществ в атмосферном воздухе (ПДКсс) и их предельно допустимые концентрации в воздухе рабочей зоны (ПДКрз) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Вещество	Молекулярная масса, мг	Плотность, г/см^3 при 20 ^{0}C	Температура кипения, ^{0}C	ПДКсс, мг/м^3	ПДКрз, мг/м^3	Класс опасности
$CHCl_3$	119,37	1,489	61,2	0,03	20	2
CCl_4	153, 84	1,595	76,8	1	20	2
C_2Cl_4	165,82	1,619	121,2	0,06	10	3
C_2H_5Cl	64,51	0,921	12,2	0,2	50	4
$C_2Br_2F_4$	259,82	2,181	47,3	-	1000	4
$C_2Cl_3F_3$	187,39	1,576	47,6	-	500	4

1. Нормы точности измерений

1.1. Предел допустимой относительной погрешности измерения концентрации анализируемых веществ в атмосферном воздухе составляет 25% во всех диапазонах измеряемых концентраций при доверительной вероятности 0,95.

1.2. Нормы точности настоящей методики соответствуют требованиям ГОСТ 17.2.4.02-81 и ГОСТ 17.2.6.01-86.

2. Сущность метода измерений

2.1. Определение среднесуточных концентраций $CHCl_3$, CCl_4, C_2Cl_4, C_2H_5Cl, $C_2Br_2F_4$, $C_2Cl_3F_3$ в атмосферном воздухе в настоящей методике основано на непрерывном

суммарном отборе проб ЗВ из постоянного потока контролируемого воздуха и последующем газохроматографическом анализе отобранных проб.

2.2. Метод непрерывного суммарного отбора среднесуточных проб ЗВ состоит в непрерывном концентрировании их из заданного постоянного потока контролируемого воздуха, проходящего через твердые селективные сорбенты в пробоотборных сорбционных трубках (ПСТ) и аэрозольных фильтрах (АФ) при температуре, давлении и влажности окружающего воздуха.

В системе экологического контроля «ТОКСИГАЗ» предусматривается ежесуточная замена отработанных ПСТ новыми и транспортировка отобранных среднесуточных проб ЗВ в аналитическую лабораторию для анализа или хранения в качестве арбитражных проб.

2.3. Метод газохроматографического анализа среднесуточных концентраций ЗВ состоит в импульсной термической десорбции отобранной пробы в поток газа-носителя, направляемый через последовательно соединенные пробоотборную сорбционную трубку, хроматографическую колонку и детектор, разделении десорбированных примесей в колонке на отдельные компоненты методом газожидкостной хроматографии в изотермическом режиме при постоянных значенияхдавления и расхода газа-носителяи детектировании их с помощью детекторов ионизации в пламени (ДИП) или по теплопроводности (ДПП).

2.4. Правильность и точность измерений достигается градуировкой и периодической проверкой газового хроматографа в комплекте с подсоединенными к нему ПСТ динамическими методами с использованием стабильных источников микропотоков газов и паров (СИМГПА «Микрогаз») анализируемых веществ в условиях, соответствующим рабочим.

2.5. Обработка, хранение, представление и передача пользователю результатов анализов производится с помощью ЭВМ.

3. Средства пробоотбора, средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства пробоотбора – пробоотборные сорбционные трубки газов ПСТ-Г, черт. КБ 01.01.4.00.

3.2. Средства измерений.

3.2.1. Газовый хроматограф «ТОКСИГАЗ-Г» на базе лабораторного газового хроматографа ЛХМ-80М с ДИП и ДТП, ТУ и многоканального термодесорбера, черт. КБ.

Примечание

В качестве базовой модели хроматографа может быть использован лабораторный газовый хроматограф серии «Цвет-500М» с ДИП, ТУ-5Е1.550.150 или другой газовый хроматограф с аналогичными техническими характеристиками.

3.2.2. Стабильные источники микропотоков газа и паров (СИМГПА «Микрогаз») в ампулах из фторопласта – 4МБ по ТУ-95-766-80.

3.2.3. Динамическая газосмесительная установка типа «МИКРОГАЗ».

3.2.4. Термометр, тип ТМ-6 по ГОСТ 112.

3.2.5. Секундомер, класс 3, цена деления 0,2 с. По ГОСТ 5022-79Е.

3.2.6. Часы, погрешность не более 0,1 мин в сутки.

3.2.7. Весы лабораторные технические с ценой деления 0,1 г, например ВЛТК-200Г.

3.2.8. Весы аналитические ВЛР-200Г, второго класса точности, ТУ-25-06.1315-80 или ВЛА-200 по ГОСТ 24104-80Е.

3.2.9. Меры массы по ГОСТ 2328-82Е.

3.2.10. Ротаметр РМА-0,063 ГУЗ, верхний предел измерения объемного расхода воздуха 60 л/ч, приведенная погрешность не более 4% по ГОСТ 13045-81.

3.2.11. Побудитель расхода воздуха ПМВ-13, ТУ.

3.2.12. Линейка измерительная по ГОСТ 427-76.

3.3. Вспомогательные устройства.

3.3.1. Стационарные пробоотборные посты СПП, черт. КБ 003.

3.3.2. Автоматизированные пробоотборные устройства АПУ-1111, АПУ-1112, АПУ-1113, черт. КБ 002.01, КБ 002.02, КБ 002.03.

3.3.3. Устройство для транспортировки пробоотборных сорбционных трубок. КБ 004.

3.3.4. Устройство для хранения ПСТ-Г, черт. КБ 005.

3.3.5. Стенд для подготовки сорбентов и снаряжения сорбционных трубок, 3.3.6. Набор сит «Физприбор».

3.3.7. Насос вакуумный ВН-461 М.

3.3.8. Лабораторная трубчатая электрическая печь.

3.3.9. Шкаф сушильный лабораторный типа СМОЛ-3.5.351 3113 по ТУ 16-531.639.

3.3.10. Печь муфельная электрическая с регулятором температуры в диапазоне от 100 до 1000 ^{0}С.

3.3.11. Колбы мерные стеклянные вместимостью 50, 100, 250, 500 и 1000 мл, второй класс точности по ГОСТ 1770-74Е.

3.3.12. Пипетки мерные вместимостью 2, 5, 10, 25, 50 и 100 мл по ГОСТ 20.292-74.

3.3.13. Воронка стеклянная В-36-50 по ГОСТ 2.3932-90Е.

3.3.14. Стаканы химические по ГОСТ 25336-82.

3.3.15. Колбы круглодонные термостойкие вместимостью 100, 250, 50 мл по ГОСТ 10394-63.

3.3.16. Эксикатор.

3.3.17. Чашка фарфоровая выпарительная № 7 по ГОСТ 9147-73.

3.3.18. Ступка фарфоровая с пестиком № 3–5 по ГОСТ 9147-73.

3.3.19. Мельница лабораторная для помола сорбентов, например миксер-кофемолка.

3.4. Реактивы и материалы.

3.4.1. Гелий марки хч по ГОСТ 10157-79.

3.4.2. Водород марки хч по ГОСТ 3022-70.

3.4.3. Азот технический по ГОСТ 9293-74.

3.4.4. Воздух сжатый в соответствии с требованиями ТОиИ на хроматограф.

3.4.5. Цеолитные адсорбенты марок NaX, CaX, CaA, NaA поТУ 38.401351-82.

3.4.6. Диатомитовый кирпич, модифицированный полиэфирной смолой для хроматографии.

3.4.7. Жидкость манометрическая М1 по ТУ 95-2289-91.

3.4.8. Хладон-113 по ГОСТ 23844-79/1,2.

3.4.9. Хладон-11482 по ГОСТ 15899-79/1,2.

4. Требования безопасности

4.1. При пробоотборе, приготовлении сорбентов, градуировке хроматографа, анализе проб ЗВ и других операциях, предусмотренных настоящей методикой, необходимо соблюдать:

– правила техники безопасности, указанные в методике пробоотбора КБ 01.01.М, техническом описании и инструкции по эксплуатации хроматографа «ТОКСИГАЗ-Г» и его базовой модели;

– правила безопасной работы с электрическими печами, сушильными шкафами, мельницей-кофемолкой, вакуум-насосом;

– «сновные правила безопасной работы в химической лаборатории».

5. Требования к квалификации оператора

5.1. К выполнению операций подготовки проб, хроматографического анализа и обработки полученных данных могут быть допущены лица не моложе 18 лет, имеющие высшее или среднетехническое специальное образование, опыт работы в химической ла-

боратории с газовыми хроматографами не менее года и изучившие настоящую методику и другие нормативно-технические материалы, относящиеся к работе.

5.2. Оператор должен быть знаком с устройством хроматографа и должен знать операции, выполняемые при проведении измерений и обработке результатов.

6. Условия отбора проб

6.1. Отбор среднесуточных проб ЗВ из атмосферного воздуха производят при следующих условиях:

– температура воздуха – от минус 50 до плюс ^{0}С;
– атмосферное давление – от 96 до 104 кПа (от 720 до 780 мм рт. ст.);
– относительная влажность воздуха – от 45 до 100% при температуре плюс 200 ^{0}С.

7. Подготовка к пробоотбору

7.1. Подготовка адсорбентов.

7.1.1. Адсорбент CaX или NaX измельчают на лабораторной мельнице или в фарфоровой ступе, рассеивают по фракциям на ситах, отбирают фракцию 0,5–1 мм, засыпают в колбы и закрывают резиновыми пробками.

7.1.2. Выбранную фракцию засыпают в U-образную трубку из стали 12. 18Н10Т, подсоединяют к ней штуцера для подвода продувочного газа (азота) и помещают в печь. Устанавливают расход азота 6 л/ч и включают нагрев печи. Нагревают печь до температуры 350–400 ^{0}С и прокаливают сорбент в токе азота не менее 3 часов, выдувая из него десорбированные примеси и активируя сорбент.

7.1.3. Отключают нагрев печи, охлаждают трубку с сорбентом до комнатной температуры, закрывают подачу азота, извлекают трубку с сорбентом из печи и без контакта с атмосферой пересыпают прокаленный активированный сорбент в колбу, закрывают ее пробкой и маркируют, указывая марку и партию сорбента и дату активации.

7.2. Заполнение пробоотборных сорбционных трубок ПСТ-Г.

7.2.1. Внутреннюю поверхность пробоотборной сорбционной трубки ПСТ-Г промывают слабым раствором плавиковой, азотной или соляной кислоты, затем дистиллированной водой, просушивают, маркируют вход и выход ПСТ-Г.

7.2.2. Продувают трубку сухим чистым воздухом или азотом и опрессовывают под давлением не более 0,7 кгм/см^2.

7.2.3. Вырезают пробку из тонкой никелевой или стеклянной сетки, вставляют ее в тонкостенную никелевую сорбционную трубку на расстоянии 30–40 см от конца трубки и взвешивают трубку. Без контакта с атмосферой засыпают в трубку выбранный сорбент. Высоту слоя сорбента устанавливают так, чтобы до верхнего конца трубки оставалось 30–40 мм. Вставляют трубку с сорбентом. При необходимости увеличивают или уменьшают слой сорбента до заданной массы или длины слоя.

7.2.4. Устанавливают трубку с сорбентом в лабораторную трубчатую электрическую печь или термодесорбер, подсоединяют линию со сжатым азотом, открывают подачу азота, включают нагрев и повторно активируют сорбент в течение 1 часа при температуре 350–400 ^{0}С и расходе азота 6 л/ч. Отключают нагрев и подачу азота, закрывают концы трубки с активированным сорбентом резиновыми пробками, записывают в рабочий журнал номер ПСТ-Г, марку, партию и дату активации сорбента и укладывают трубку в коробку для хранения или транспортировки.

7.2.5. Хранят ПСТ-Г в сухом чистом помещении при комнатной температуре или в холодильнике. Подготовленные ПСТ-Г должны быть использованы для отбора проб в течение одного месяца.

7.3. Регенерация сорбентов в ПСТ-Г.

7.3.1. Регенерация сорбентов в отработанных ПСТ-Г после десорбции сконцентрированных примесей в хроматограф производится путем нагрева в термодесорбере в потоке азота, так же как при повторном активировании сорбента по п. 7.2.

7.3.1. Регенерированные ПСТ-Г закрывают резиновыми пробками, маркируют и хранят, как указано в п. 7.2.5.

8. Отбор проб

8.1. Установка и снятие ПСТ-Г.

8.1.1. ПСТ-Г доставляют на стационарные пробоотборные посты (СПП) вместе с аэрозольными фильтрами (АФ) и пробоотборными сорбционными трубками катионов и анионов ПСТК и ПСТ-А, на которых из загрязняющих воздух неорганических газов улавливают неанализируемые по настоящей методике компоненты из контролируемого потока воздуха. Снимают с ПСТ-Г предохранительные пробки и, отключив побудитель расхода воздуха, устанавливают на автоматизированном пробоотборном устройстве (АПУ), строго соблюдая маркировку начала и конца слоя сорбента.

8.1.2. Отработанные ПСТ-Г сразу после снятия с АПУ закрывают резиновыми пробками и укладывают в коробку, записывают в рабочий журнал номера СПП, АПУ, ПСТ-Г и время установки и снятия ПСТ-Г.

8.2. Контроль режима пробоотбора.

8.2.1. Визуально проверяют правильность и качество установки ПСТ-Г на АПУ. Контролируемый поток воздуха должен проходить через ПСТ-Г снизу вверх от начала к концу слоя сорбента.

8.2.2. Включают побудитель расхода воздуха и регулирующим вентилем устанавливают по ротамеру заданный расход контролируемого воздуха в диапазоне от 6 до 60 л/ч. Значение расхода воздуха при пробоотборе уточняется в процессе отладки методики на конкретных образцах аппаратуры. Наблюдают несколько минут за стабильностью установленного значения расхода. При необходимости корректируют установленное значение расхода воздуха.

9. Условия анализа проб

9.1. В лаборатории при хроматографическом анализе отобранных проб должны быть соблюдены следующие условия:

– температура окружающего воздуха 20±5 ^{0}C;

– относительная влажность окружающего воздуха от 30 до 80 %;

– атмосферное давление от 96 до 104 кПа (от 720 до 780 мм рт. ст.);

– напряжение переменного тока 220 В;

– частота переменного тока 50±1 Гц;

– содержание агрессивных и токсичных веществ не должно превышать санитарных норм:

– механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля, влияющие на работоспособность измерительной аппаратуры, должны быть исключены.

9.2. Хроматографический анализ отобранных проб производится при следующих условиях: режим работы хроматографа; хроматографическая колонка (длина 3,0 м; внутренний диаметр 2,0 мм; Сорбент (носитель диатомитовый кирпич; модифицированный полиэфирной смолой; неподвижная фаза манометрическая жидкость М1)); температура в термостате колонок, 60 ^{0}C; детекторы ДИП; ДТП; ток детектора 150 мА; газ-носитель Азот; расход газа-носителя 15 мл/мин.; расход водорода, 15 мл/мин.; расход воздуха 150 мл/мин.; шкала потенциометра 1 мВ; скорость диаграммной ленты 240 мм/ч; температура десорбции, 350 ^{0}C; время десорбции 60 с.

Режим работы ПСТ-Г: время адсорбции, не менее 24 ч; расход воздуха при адсорбции 6–60 л/ч; температура адсорбции – температура окружающей среды, ^{0}C; темпе-

ратура десорбции 350 ^{0}C; адсорбент CaX; размер частиц 0,5–1,0 мм; длина слоя 240 мм. и диаметр слоя 5 мм.

Идентификацию анализируемых компонентов производят по времени их удерживания в хроматографической колонке. Значения времени удерживания анализируемых компоненот: $CHCl_3$ 9′; CCl_4 14′; C_2Cl_4 23′; C_2H_5Cl 5′45″; $C_2Br_2F_4$ 6′12″; $C_2Cl_3F_3$ 6′8″. Режим работы хроматографа изотермический.

10. Подготовка к выполнению анализа

10.1. Подготовка пробы.

10.1.1. С отработанных ПСТГ, поступивших в аналитическую лабораторию, снимают резиновые пробки и устанавливают в многоканальном термодесорбере, входящем в комплект газового хроматографа «ТОКСИГАЗ-Г».

10.1.2. Перед включением импульсной термической десорбции примесей анализируемых веществ, сконцентрированных в ПСТ-Г, ее в течение не менее 5 минут продувают газом-носителем, выдувая атмосферный воздух.

10.2. Подготовка хроматографа к анализу.

10.2.1. Подготовка носителя и сорбента.

10.2.1.1. Диатомитовый кирпич дробят в фарфоровой ступе, отсеивают фракцию 0,25–0,5 мм и обрабатывают ее в «царской водке» в течение 3 часов, меняя раствор 3–4 раза. Обработанный диатомит кипятят и отмывают в дистиллированной воде до нейтральной среды. Отмытый диатомит сушат в сушильном шкафу, а затем прокаливают в печи при температуре 900 ^{0}C в течение 6 часов.

10.2.1.2. Навеску полиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-В помещают в круглодонную колбу с оттянутым горлом, устанавливают колбу в сушильном шкафу и термообрабатывают ПЭС-В при T=150 ^{0}C в течение 6 часов в вакууме (остаточное давление 5–10 мм рт. ст.).

10.2.1.3. Готовят навеску прокаленного диатомита и термоообработанной ПЭС-В из расчета на 100 г носителя 20 г неподвижной фазы. Замешивают в фарфоровой чашке ПЭС-В хладоном-13 в объеме на 10–15% больше объема носителя, засыпают в раствор диатомит, перемешивают компоненты и помещают чашку в вытяжной шкаф. Испаряют хладон-113 при комнатной температуре в течение не менее 72 часов.

10.2.1.4. Взвешивают 4,8 г манометрической жидкости М1 и растворяют ее в 150 см^3 хладона-113. Взвешивают 24 г диатомита (0,25–0,5 мм), засыпают в круглодонную колбу и заливают приготовленным раствором неподвижной жидкой фазы. Доливают хладон-113 в колбу так, чтобы весь твердый носитель был погружен в жидкую фазу. Несколько минут перемешивают фазы, встряхивая колбу. Выливают смесь в чашку и помещают в вытяжной шкаф не менее чем на 72 часа до полного испарения растворителя при температуре 20±5 ^{0}C

10.2.2. Подготовка хроматографической колонки.

10.2.2.1. Сухой сыпучий сорбент пересыпают в круглодонную колбу и закрывают пробкой со штуцером, подсоединяют колбу к предварительно промытой хладоном-113, просушенной и продутой азотом колонке, вставляют в один конец ее пробку из стекловаты или никелевой сетки и заполняют колону сорбентом, равномерно постукивая по ней палочкой.

10.2.2.2. Закрывают конец колонки пробкой, помещают колонку в термостат хроматографа и подсоединяют к испарителю. Открывают подачу азота 30 мл/мин, устанавливают температуру в термостате 80^{0}C и продувают колонку азотом в течение не менее 24 часов. Охлаждают термостат до комнатной температуры и подсоединяют колонку к детектору.

10.2.3. Подготовка газов.

10.2.3.1. Гелий, водород, азот и воздух очищаются в фильтрах, установленных на входе в прибор и заполненных тканью ФПП-15 и молекулярными ситами NaX. Цеолиты

предварительно прокаливают в токе сухого азота в течение 3 часов при температуре 350–400 ^{0}С. Не реже одного раза в неделю цеолиты регенерируют и заменяют фильтр ФПП-15.

10.2.4. Подготовка прибора к работе.

10.2.4.1. Монтаж хроматографа в лаборатории производят по проекту, выполненному в соответствии с действующими нормами и правилами. Наладку хроматографа производят в соответствии с его техническим описанием и инструкцией по эксплуатации.

10.2.4.2. Включение хроматографа производят в соответствии с его техническим описанием и инструкцией по эксплуатации.

10.3. Подготовка градуировочных газовых смесей.

10.3.1. Берут ампулы из фторопласта-4МБ для источников микропотоков газа, заполненные в соответствии с методическими указаниями по приготовлению и аттестации СИМГПА «МИКРОГАЗ».

10.3.2. СИМГПА «МИКРОГАЗ» анализируемых веществ маркируют и хранят в специальных пеналах в холодильнике.

10.3.3. Поверочные газовые смеси с использованием СИМГПА «МИРОГАЗ» готовят с помощью динамической газосмесительной установки «МИКРОГАЗ» в соответствии с указаниями, приведенными в техническом описании и инструкции по эксплуатации установки и методическими указаниями по приготовлению и аттестации поверочных газовых смесей с использованием СИМГПА «МИКРОГАЗ».

10.3.4. При приготовлении поверочных газовых смесей установка «МИКРОГАЗ» должна работать непрерывно в течение всего периода аттестации смесей и градуировки хроматографа.

10.3.5. Температура в термостате установки «МИКРОГАЗ» должна устанавливаться с погрешностью не более 1 ^{0}С и поддерживаться с погрешностью не более 0,1^{0}С.

10.3.6. Расход газа-разбавителя через установку «МИКРОГАЗ» должен устанавливаться и поддерживаться с погрешностью не более 10%.

10.3.7. Интервал между взвешиваниями ампул при гравиметрической градуировке устанавливается от 24 до 100 часов в зависимости от условий градуировки.

10.3.8. Приготовление и использование градуировочных газовых смесей может производиться параллельно с градуировкой ампул.

11. Градуировка хроматографа

11.1. Градуировку хроматографа «ТОКСИГАЗ-Г» производят в комплекте с пробоотборными сорбционными трубками ПСТ-Г путем непрерывного пропускания газовых смесей с известным содержанием анализируемых компонентов через сорбционные трубки в условиях, соответствующих рабочим, с последующей десорбцией сконцентрированных примесей в хроматографическую колонку.

11.2. Градуировку хроматографической системы (хроматограф в комплекте с ПСТ-Г) производят методами внутреннего стандарта или добавок анализируемых веществ. В качестве внутреннего стандарта или добавки при определении примесей хлорорганических и фторорганических веществ в атмосферном воздухе г. Кирово-Чепецка выбран четыреххлористый углерод, который полностью разделяется с другими анализируемыми компонентами в разработанной методике, и вероятность появления которого в атмосферном воздухе г. Кирово-Чепецка мала.

11.3. Устанавливают значения режимных параметров хроматографа по п. 9.2.

11.4. По каждому анализируемому компоненту готовят динамическим методом с помощью установки «МИКРОГАЗ» не менее 5 градуировочных газовых смесей известного состава. Значения массовых концентраций анализируемых веществ должны быть в пределах 20, 40, 60, 80, 100% диапазона измерений.

11.5. Для каждой концентрации каждого компонента рассчитывают среднее арифметическое значение сигнала (высоту или площадь пика):

$$hcp\ i\ n = h\ i\ n\ /m \quad (1)$$

$$S\ cз\ i\ n = Si\ n\ /m, \quad (2)$$

где hcp i n, S cз i n – среднее значение высоты и площади пика;

m – число измерений i-го компонента в m-точке;

h i n, Si n – высота и площадь пика i-го компонента в m-й точке.

11.6. Расчет концентраций анализируемых компонентов методом внутреннего стандарта производят по формулам:

$$Ccp\ i\ n = (Ki\ h \cdot hcp\ i\ n)/(Kст\ h \cdot hcp\ cm) \quad (3)$$

$$Ccp\ i\ n = (Ki\ s \cdot Scp\ i\ n)/(Kст\ s \cdot Scp\ cm) \quad (4)$$

где Ccp i n – среднее значение концентрации i-го компонента в n-й точке, мг/м^3;

Ki h, Ki s, Kст h, Kст s – градуировочные коэффициенты;

hcp cm, Scp cm – высота и площадь пика стандарта.

11.7. Расчет концентраций анализируемых компонентов методом добавок производят по формулам:

$$Ccp\ in = S/cp\ in\ /\ [S//cp\ in + g\ (S/cp\ im/S//cp\ im - S/cp\ in)] \quad (5)$$

$$Ccp\ in = S//cp\ in\ /\ [S//n + g - S//im/(S/im\ .\ S/in)], \quad (6)$$

где S/cp in , S//cp in – площадь пика i-го компонента в n-й точке на первой и второй хроматограммах;

S/cp im, S//cp im – площади пиков m-го компонента на первой и второй хроматограммах.

12. Выполнение измерений

12.1. При выполнении измерений осуществляют следующие операции:

– устанавливают режимные параметры по п. 9.2;

– включают в работу блок термодесорбера, поочередно соединяя каждую ПСТ-Г последовательно с хроматографической колонкой и детектором.

12.2. Пики на хроматограмме при заданном режиме работы не должны зашкаливать.

12.3. Примеры хроматограмм и градуировочные графики прилагаются.

13. Обработка результатов измерений

13.1. Объем воздуха, прошедшего через ПСТ-Г (V), определяют как произведение расхода контролируемого воздуха (U) на время пробоотбора (t):

$$V=U\ t. \quad (7)$$

Объем отобранной пробы приводят к нормальным условиям: Т=273К (С), Р=101,3 кПа (760 мм рт ст).

$$Vc=T_0 \cdot P\ /\ [P_0 \cdot (273+T)] \cdot v(t_2-t_1) = K \cdot P\ /(273+T) \cdot v(t_2-t_1) = K/V, \quad (8)$$

где V – объем отобранной пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, л;

v – объем пробы воздуха, измеренный при отборе, л;

U – расход воздуха при отборе, л/ч;

T – температура воздуха, ^{0}C;

t_1 и t_2 – время начала и конца отбора пробы, ч;

P – атмосферное давление при отборе пробы воздуха, кПа (мм рт. ст.);

K – коэффициент.

При отборе среднесуточной пробы средние значения температуры и давления определяют по формулам:

$$T=(Tн + Tк)/2\ , \quad (9)$$

$$P=(Pн + Pк)\ , \quad (10)$$

где Тн, Тк, Рн, Рк – значения температуры и давления в начале и конце отбора или через каждые 3 часа в процессе пробообтбора.

13.2. Результаты градуировки оформляются в форме градуировочного графика или в форме таблицы численных значений уравнения, в котором коэффициенты линейной регрессии рассчитаны по методу наименьших квадратов.

13.3. Концентрация ЗВ в воздухе (Сзв) определяется по формуле:

$$Сзв = m/V_0, \quad (11)$$

где m – измеренное количество концентрации ЗВ в пробе, мг;

V – объем отобранной пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, $м^3$.

13.4. Все результаты измерений заносят в рабочий журнал. В журнале указывают: дата; номер ПСТ-Г; время пробоотбора, $t_2 - t_1$, ч.; давление; температура и вещество.

Примечания

h, мм S, мм m, мг V, $м^3$, C, $мг/м^3$

S – значение аналитического сигнала, высота или площадь пика;

m – масса определяемого вещества пробы;

V – объем пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям;

C – массовая концентрация вещества в воздухе;

K – коэффициент приведения объема воздуха к нормальным условиям.

14. Вычисление погрешности результатов многократных измерений

14.1. Вычисление погрешности результатов многократных измерений следует производить в соответствии с требованиями ГОСТ 8.011-72 и 8.207-76.

14.2. Оценку показателей точности выполненных измерений необходимо производить по методу наименьших квадратов в такой последовательности:

14.2.1. Проверить годность определений. Для этого выписать все измеренные значения в ряд в возрастающем порядке и вычислить q/q' – отношение разности между сомнительным и средним арифметическим значениями к разности между крайними значениями измеренной величины.

$$Q = (x_к - x_{ср})/(x_n - x_1) \quad (12)$$

Вычисленную величину k сопоставляют с величиной q=0,4, которая вычислена для 10 измерений при доверительной вероятности P=0,95. Если $q'>q$, то сомнительное значение следует исключить. Если же $q>q'$, то сомнительное значение следует принять в расчет. Если сомнение вызывает не одно, а несколько значений измеренной величины, то сначала производят указанные выше расчеты только для одного из них (наиболее отклоняющегося от среднего значения). После его исключения повторяют расчет для следующего сомнительного значения.

В результате отбраковки может быть исключено не более 1/3 всех измерений. Если исключению подлежит большее число измерений, то все полученные аналитические данные считаются неудовлетворительными и измерения необходимо повторить с тщательной проверкой условия их выполнения.

14.2.2. Вычислить среднее арифметическое значение измеренной величины из n-параллельных значений.

$$X = 1/n\ xi \quad (13)$$

14.2.3. Вычислить абсолютные отклонения измеренных значений величины от их среднего арифметического значения.

$$xi = /xi - x_{ср} \quad (14)$$

14.2.4. Вычислить квадраты отклонений xi^2.

14.2.5. Вычислить сумму квадратов отклонений xi^2.

14.2.6. Вычислить среднее квадратическое отклонение измеренных значений величины от их среднего арифметического значения

$$Sn = xi^2/(n - 1) \quad (15)$$

14.2.7. Вычислить абсолютную погрешность результата измерения величины с доверительной вероятностью P = 0,95.

$$x = tp(n)Sn, \quad (16)$$

где tp(n) – коэффициент Стьюдента, при P = 0,95

для n=10 tp(n) = 2,26

n = 4 tp(n) = 3,18.

14.2.8. Вычислить относительную погрешность результата измерения с доверительной вероятностью P = 0,95.

$$X_{ср} = x_{ср}(n)\cdot 100\% \quad (17)$$

14.2.9. Определить действительное значение измеренной величины с доверительной вероятностью P = 0,95.

$$X_{ср} = (n)\,x \quad (18)$$

14.2.10. Записать результаты величины в таблицу.

15. Оперативный и периодический контроль погрешности измерения

15.1. Оперативная проверка погрешности методики анализа в соответствии с требованиями ГОСТ 6.010-90 производится в каждом цикле анализа по п. 11.2.

15.2. Периодическая проверка погрешности методики анализа производится один раз в месяц путем приготовления динамическим методом с помощью СИМГП и установки «МИКРОГАЗ» пятикомпонентной смеси анализируемых веществ с концентрацией в пределах от 20 до 80% от диапазона измерений и выполнения трех измерений ее состава с добавлением внутреннего стандарта (добавки).

Информационные данные

1. Утверждена и введена в действие.

2. Разработали:

Кафедра хроматографии Самарского государственного университета:

академик АЕН М. С. Вигдергауз, ст. н. сотр. И. М. Краузе, ст. н. сотр. В. И. Пахомова, инженер С. В. Алашеев;

Кирово-Чепецкий химический комбинат: канд. техн. наук. З. Л. Баскин.

3. Зарегистрирована № от

Введена впервые

Ссылочные нормативно-технические документы

Обозначение НТД, на которую даны ссылки в методике	№ пункта методики
ГОСТ 17.2.4.02-81	1.2
ГОСТ 17.2.6.01-86	1.2
ГОСТ 8.011-72	14.1
ГОСТ 8.207-76	14.1
ГОСТ 8.010-90	15.1

Список использованной литературы

Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Введение в газовую хроматографию. Изд. 3-е. М.: Химия, 1990.

Авторское свидетельство СССР № 231203 Б. И. № 35. 1968.

Авторское свидетельство СССР № 240326 Б. И. № 12. 1969.

Авторское свидетельство СССР № 873757. 1981.

Авторское свидетельство СССР № 934298 Б. И. № 21. 1982.

Приложение 14

МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ПРОМЫШЛЕННОГО КОНТРОЛЯ ПРИМЕСЕЙ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА В ВОЗДУХЕ

Введение

Фтористый водород – токсичное вещество 2-го класса опасности с остронаправленным механизмом действия на организм. Требуется непрерывный автоматический контроль его содержания в воздухе. Объекты контроля HF в выбросных газах, воздухе рабочих, санитарно-защитных и селитебных зон – это динамические объекты со случайным характером появления и изменения концентрации его примесей. Предельно допустимые концентрации (ПДК) HF составляют: в воздухе рабочей зоны – максимальная разовая ПДК мр рз = 0,5 мг/м^3, среднесменная ПДК сс =0,1 мг/м^3; в атмосферном воздухе – ПДК мр ав = 0,02 мг/м^3, среднесуточная ПДК сс ав =0,005 мг/м^3 [1–3].

В нормативных документах регламентируется необходимость оперативного автоматического контроля и статистического учета динамики загазованности воздуха рабочих зон и загрязнения выбросных технологических газов примесями фтористого водорода, но не указывается, какими средствами его следует осуществлять. Очевидно, что только непрерывный контроль может обеспечивать производственную и экологическую безопасность технологий получения фтора, фторорганических соединений, неорганических фторидов, алюминия и других металлов, получаемых через фториды, хрустальной посуды и других изделий. Лабораторное определение концентрации HF в воздухе рабочих зон и его количества в организованных выбросах при периодическом отборе не представительных разовых проб приводит к огромной погрешности измерения и к потере информации, так как остаются неизвестными величина и динамика загрязнения объектов контроля в периоды между отборами проб. По результатам таких анализов могут быть приняты ошибочные научные, технические и управленческие решения. Это недопустимо. Надо обеспечивать надежный непрерывный контроль примесей HF в воздухе [4].

В научно-исследовательских институтах, конструкторских бюро и на промышленных предприятиях решают актуальные для технологического и экологического контроля задачи автоматической индикации и анализа примесей фтористого водорода в воздушной среде. Исследуются физические, физико-химические, химические и биологические методы определения примесей фторидов. Изготавливаются приборы, в которых используются:

– потенциометрические методы с фторселективными электродами и другими чувствительными элементами;

– электрохимические методы: кулонометрический, амперометрический, диэлькометрический, твердоэлектролитный;

– оптико-акустические методы: лазерный абсорбционный и сорбционно-люминисцентный;

– физико-химические методы: газохроматографический, ионохроматографический, хемосорбционный;

– биоаналитические методы с животными и растительными биоиндикаторами HF, например канарейками в клетках и растениями, установленными в рабочих и производственных зонах.

Разработанные приборы и устройства были применены на предприятиях химической и атомной промышленности.

В статье рассмотрены способы и устройства для определения примесей HF, отличающиеся новизной и практической значимостью. Они могут заинтересовать инженеров и ученых, занятых получением, переработкой, применением и анализом фторидов.

Задачи анализа примесей HF в газовых потоках

Для уменьшения и устранения содержания примесей HF в воздушной среде осуществляют непрерывный автоматический и автоматизированный контроль экологически значимых параметров технологических процессов – источников выделения примесей HF; контроль организованных и неорганизованных выбросов технологических газов; анализ загрязнения воздуха рабочих, производственных и жилых зон; индивидуальный химический дозиметрический контроль. Решение этих задач позволяет обеспечивать экологическую и промышленную безопасность процессов и людей. Непрерывное определение примесей HF в воздухе может быть осуществлено с помощью аналитических комплексов, содержащих специализированные системы пробоотбора, автоматического анализа отбираемых проб, схемы микропроцессорной обработки результатов анализа и динамические средства метрологического обеспечения измерений в рабочих условиях. Для оперативной автоматической сигнализации и индикации примесей HF в воздухе могут быть использованы химические сенсоры.

Промышленный газохроматографический анализ примесей HF в воздухе

На КЧХК был разработан способ непрерывного автоматического газохроматографического анализа примесей HF в воздухе рабочих зон и выбросных газах. Его основными операциями были:

– непрерывный отбор постоянного потока воздуха из контролируемой зоны;

– концентрирование содержащихся в нем примесей HF на твердом селективном сорбенте;

– периодическая импульсная термическая десорбция сконцентрированных примесей в поток газа-носителя специализированного промышленного газового хроматографа «ТОКСИГАЗ ФП»;

– периодический хроматографический анализ концентрируемых примесей HF. Функциональная схема прибора приведена на рис. 1.

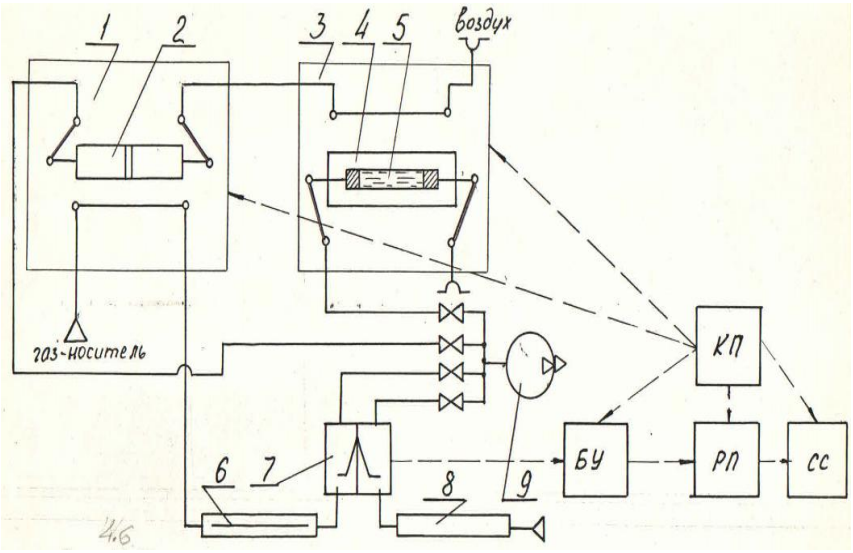


Рис. 1. Схема промышленного специализированного газового хроматографа «ТОКСИГАЗ-Ф» для определения пимесей HF в воздухе рабочих зон.
1 – блок адсорбционной колонки, 2 – (ПСТ), 3 – блок СИМГПА «Микрогаз», 4 – термостат, 5 – СИМГПА HF, 6 – хроматографическая колонка, 7 – детектор по теплопроводности, 8 – термостатирующая колонка, 9 – вакуум-насос, БУ – блок управления, РП – регистрирующий прибор, СС – схема сигнализации, командный прибор

Прибор был откалиброван с помощью динамической установки «МИКРОГАЗ» со стабильными источниками микропотоков HF – СИМГПА «Микрогаз» и испытан в производстве фтористого водорода. Он устойчиво работал в зимний период, но при относительной влажности воздуха в весенний и осенний периоды до 80–90% пик HF не разделялся с пиком H_2O на хроматограмме, так как содержание влаги в воздухе было на 4–5 порядков выше, чем HF. Такой прибор не был рекомендован для определения концентрации HF в воздухе рабочих зон производства фтористого водорода.

В этих хроматографах использовался непрерывный сорбционный пробоотбор (НСП). Он был необходим прежде всего для обеспечения представительности отбираемых проб, а не только для снижения предела обнаружения HF и повышения чувствительности хроматографического анализа. В качестве твердого селективного сорбента в пробоотборной сорбционной трубке использовали фтористый натрий, модифицированный фтористым калием, у которого упругость паров HF в 50 раз ниже, чем у NaF. Это позволило снизить предел обнаружения HF в газе до 0,1 мг/м^3. В конструкциях элементов схем пробоотбора и анализа хроматографов «ТОКСИГАЗ-ФП», предназначенных для анализа агрессивных фторидов, были применены фторопласты и коррозионностойкие металлы [4, 5].

Промышленный ионохроматографический анализ примесей HF в воздухе

На КЧХК совместно с ДОКБА НПО «Химавтоматика» был разработан способ автоматического анализа неорганических примесей в газах методом ионной хроматографии, заключающийся в том, что контролируемый газовый поток, например, воздух рабочей зоны, непрерывно с постоянным расходом отбирают с помощью вакуума через хемосорбционную колонку с волокнистым ионообменным нетканым материалом ВИОН марок АН-1 или АН-3, периодически переключают её из контура хемосорбции в контур анализа ионного хроматографа, десорбируют сконцентрированные примеси карбонатным элюентом и анализируют [6]. Функциональная схема автоматического многоточечного ионного хроматографа «ТОКСИГАЗ-ФИ» для непрерывного определения HF в воздухе приведена на рис. 2.

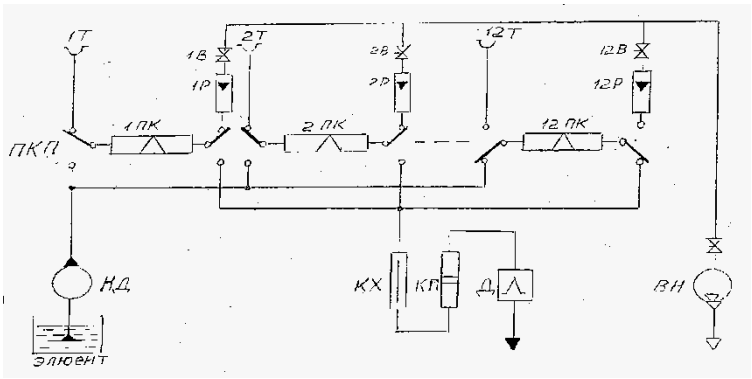


Рис. 2. Функциональная схема автоматического многоточечного ионного хроматографа «ТОКСИГАЗ-ФИ» для анализа примесей HF, HCl, NO_2, SO_2, CO_2, NH_3 в воздухе
НД – насос-дозатор, ПКП – поворотный кран-переключатель, 1ПСТ 12ПСТ – пробоотборные сорбционные трубки, 1Т–12Т – точки пробоотбора

Промышленный ионохроматографический анализ примесей HF и других анионов, а также катионов воо влажном воздухе успешно заменил газохроматографичесий [6].

Лазерные абсорбционные газоанализаторы HF в воздухе

В ИАЭ им. И. В. Курчатова был разработан лазерный абсорбционный метод измерения абсолютных концентраций фтористого водорода в воздухе рабочих зон, выбросных и технологических газах. Метод позволяет обеспечить непрерывный контроль HF в воздухе с пределом обнаружения 0,05 мг/м^3. Обладает высокой селективностью, низким пределом обнаружения, широким диапазоном измерения и большим быстродействием.

Обеспечивает возможность измерения концентрации HF в контролируемых газовых потоках в диапазоне от 1 до 100 мг/м^3 в присутствии паров воды и других примесей в течение от 1 до 10 сек. Трудности могут возникнуть при дистанционном определении количества HF в контролируемых выбросных газах. Приборы разрабатывались по техническим требованиям Ангарского электрохимического комбината и были применены там.

Лазерные оптико-акустические газоанализаторы для анализа многокомпонентных газовых смесей и загрязнения атмосферы изучаются и разрабатываются в МГТУ им. Н. Э. Баумана.

Исследовательские трассовые лазерные ИК-Фурье спектрометры для мониторинга загрязнения атмосферы выпускаются фирмой «БРУКЕР», ФРГ [7, 8, 14].

Схемы приборов ИАЭ приведены на рис. 3–5.

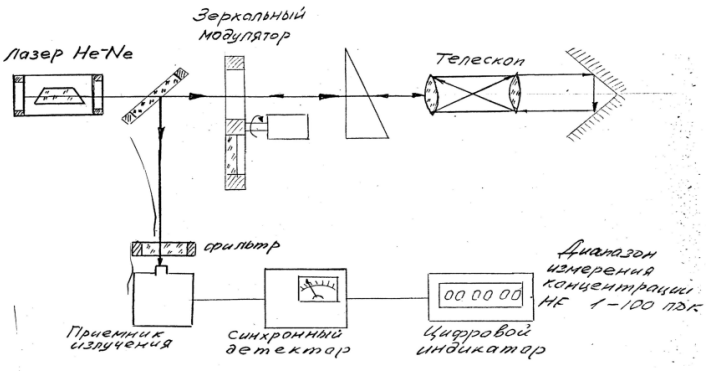


Рис. 3. Схема трассового лазерного абсорбционного газоанализатора примесей HF в воздух

Параметры лазера P=0,5 мВт. Ресурс 10 000 часов. Габариты: диаметр 70÷100 мм, длина 100÷1000 мм.

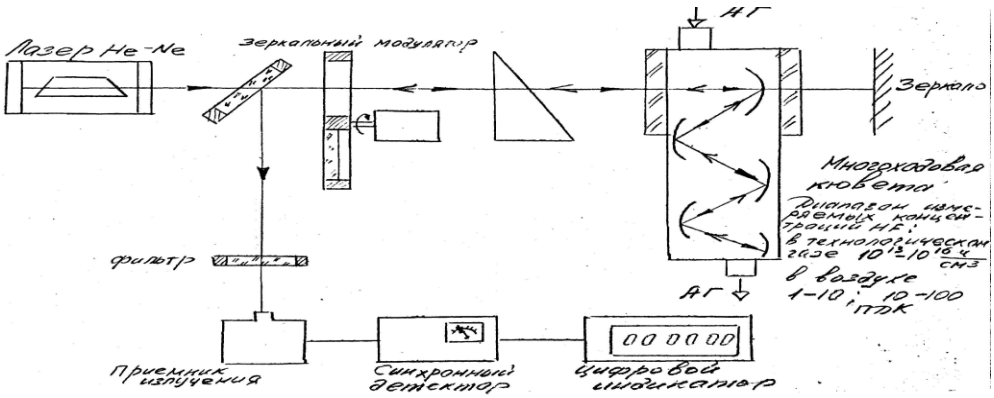


Рис. 4. Схема кюветного однолучевого лазерного абсорбционного газоанализатора HF в воздухе

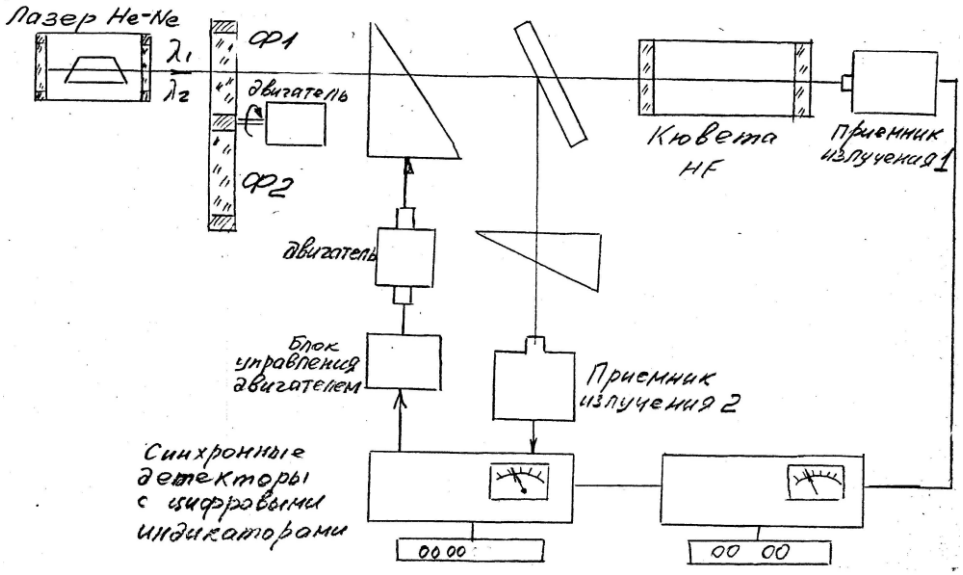


Рис. 5. Схема кюветного двухлучевого лазерного абсорбционного газоанализатора HF в воздухе

Лазерные спектральные методы анализа являются перспективными методами промышленного автоматического контроля загрязнения атмосферы. Они характеризуются высокой чувствительностью и избирательностью, позволяют определять концентрацию HF в воздухе как непосредственно в зоне загрязнения без пробоподготовки (локальные методы), так и на значительном расстоянии от контролируемого объекта без пробоотбора и пробоподготовки (дистанционные методы). Это делает их конкурентными непрерывным хроматографическим методам анализа и в ряде случаев незаменимыми при оперативной индикации HF в организованных и неорганизованных выбросных газах [7, 8, 14].

Аэрозольные ионизационные индикаторы HF в воздухе

На Сибирском химическом комбинате был разработан и внедрен в производство аэрозольный ионизационный индикатор HF в воздухе рабочих зон РИГ- 6М. Он основан на использовании радиоизотопного пожарного датчика РИД-6М и реактора с диэтиламином для проведения предварительной химической реакции HF с ДЭА с образованием аэрозоля фторида аммония. Быстродействие сигнализатора 10 сек, порог срабатывания по HF не более 0,5–1,0 ПДКмр. Схема датчика приведена на рис. 6.

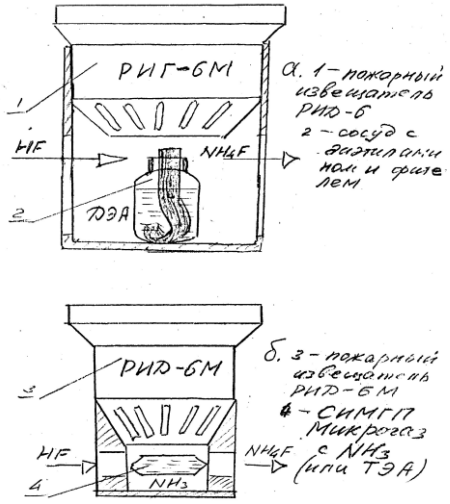


Рис. 6. Экспрессный аэрозольно-ионизационный сигнализатор примесей HF в воздухе

Совместно с КЧХК датчик был усовершенствован. Вместо диэтиламина был применен СИМГПА «Микрогаз», заполненный аммиаком. Это позволило упростить конструкцию и повысить эксплуатационную надежность индикаторов.

Пробоотборники среднесменных концентраций примесей HF в воздухе

На КЧХК был разработан, испытан и применен в производственных условиях способ автоматизированного отбора среднесменных и среднесуточных проб воздуха и выбросных технологических газов на волокнистых ионообменных нетканых материалах ВИОН АН-1, АН-3 в ОН-форме и фильтрах АФА-ХР18 и АФА В20 на основе ткани И. В. Петрянова. ВИОН АН-1 и АН-3 обладают большой удельной поверхностью, трехмерной структурой и высокой кинетикой сорбции. Разработанные с их применением автоматизированные пробоотборники воздуха АПВ-2 были предназначены для определения среднесменных и среднесуточных концентраций примесей HF и твердых аэрозолей в контролируемых зонах. Схемы отбора проб и пробоотборных устройств приведены на рис. 7 (а, б).

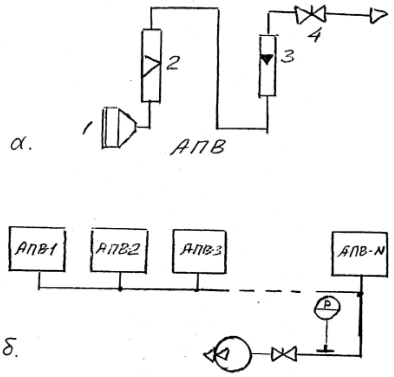


Рис. 7 а, б. Схемы непрерывного отбора среднесменных и среднесуточных проб HF в воздухе и выбросных газах на автоматизированных пробоотборниках воздуха АПВ: а) АПВ1 – для отбора аэрозолей из воздуха; б) АПВ2 – для отбора аэрозолей и HF после скрубберной очистки.

Газовый поток из контролируемой зоны непрерывно отбирают с постоянным расходом через последовательно соединенные аэрозольный фильтр (АФ), пробоотборную хемосорбционную трубку (ПХТ), индикатор расхода и регулирующий вентиль. Концентрируют примеси HF на ВИОН. Один раз в смену или в сутки заменяют отработанные АФ и ПХТ новыми. Из отработанных АФ гравиметрически и спектрометрически определяют количество и состав аэрозолей. Из ПХТ десорбируют сконцентрированный HF водой, слабой щелочью или карбонатным элюентом и анализируют его химическим, потенциометрическим или ионохроматографическим методами [4, 6, 9].

Газосигнализатор фтористого водорода «Хоббит-Т-HF»

Разработан на основе селективного к HF электрохимического сенсора в ООО «Информаналитика», г. Санкт-Петербург. Предназначен для контроля содержания фтористого водорода в воздухе рабочей зоны в диапазоне ПДКмр. Удобен в эксплуатации, когда необходим оперативный монтаж и демонтаж блоков. Газосигнализаторы «Хоббит-Т-HF» необходимы для обеспечения безопасности в химических производствах фреонов, фторполимеров, неорганических фторидов, в металлургических производствах алюминия и других металлов, получаемых через фториды. Был применен на КЧХК. Эксплуатация приборов показала, что для обеспечения надежной работы они требуют ежедневного обслуживания и регенерации (продувки) чувствительного элемента после каждого срабатывания. Эта операция может быть автоматизирована [10].

С применением газосигнализаторов «Хоббит-Т- HF» на КЧХК был разработан и применен многоканальный газосигнализатор примесей фтористого водорода в воздухе «ХОББИТ – 12HF», предназначенный для автоматического определения превышения концентрации HF в воздухе 12 рабочих зон.

Метрологическое обеспечение измерения HF в воздухе

Наиболее полно вопросы метрологического обеспечения измерения примесей HF в воздухе были решены на КЧХК. На этом комбинате были впервые разработаны и серийно выпускались диффузионные дозаторы HF – фторопластовые стабильные источники микропотоков газов, паров и аэрозолей СИМГПА «Микрогаз» и опытные образцы динамических установок «МИКРОГАЗ» для приготовления поверочных газовых смесей HF с воздухом в диапазоне микроконцентраций [4, 11]. В ДОКБА был осуществлен промышленный выпуск установок «МИКРОГАЗ». В Кирово-Чепецком СКБ «Хроманалитик» разработаны модернизированные многоканальные интеллектуальные динамические установки «МИКРОГАЗ-ФМ» [12].

Заключение

Из рассмотренных методов определения, сигнализации и индикации примесей фтористого водорода в воздухе комплексу указанных выше требований в наибольшей мере отвечают:

– специализированные промышленные ионные и газовые хроматографы для анализа HF в воздухе и выбросных газах при решении ряда технических задач;

– способы и устройства для непрерывного сорбционного пробоотбора среднесменных и среднесуточных проб HF на волокнистом ионообменном нетканом материале ВИОН АН-1 или АН-3 для достоверного статистического учета концентрации и количества HF в контролируемых зонах;

– аэрозольно-ионизационные индикаторы HF в воздухе РИГ-6М для оперативного контроля.

Новыми конкурентными НХМА являются непрерывные спектральные методы анализа. Наиболее перспективны лазерные абсорбционные газоанализаторы для дистанционного и локального автоматического контроля загрязнения атмосферного воздуха и воздуха рабочих зон, работающие без пробоотбора и пробоподготовки.

Перспективны сорбционно-люминесцентные газоанализаторы и газодиффузионные твердоэлектролитные сенсоры HF.

Для широкого внедрения разработанных методов и средств промышленного технолого-аналитического и эколого-аналитического контроля примесей фтористого водорода в воздухе и выбросах необходима организация специализированного конструкторского бюро со своей производственной, научной, методической, метрологической и нормативной базой.

Список литературы

1. ССБТ. ГОСТ 12.1.005-88 Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. М.: Изд. стандартов. 1988. 75 с.

2. Экометрия» Контроль химических и биологических параметров окружающей среды: Энциклопедия / Под ред. Л. К. Исаева. СПб.: Эколого-аналит. информ. центр «Союз», 1988. 896 с.

3. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1313-03. СПб., 2006. 336 с.

4. Баскин З. Л. Промышленный аналитический контроль. Хроматографические методы анализа фтора и его соединений. М.: Энергоатомиздат, 2008. 224 с.: ил.

5. Баскин З. Л., Калмановский В. И., Рыбалченко Ю. П. Способ анализа фтористого водорода. А.с. СССР № 920523. 1982. Б. и. № 14.

6. Баскин З. Л., Орлов В. И., Аратскова А. А. Способ анализа неорганических примесей в газах. А.с. 1347006 (СССР), заявл.28.01.86. G01 N 30/48. Опубл. 23.10.87 Б. и. № 39.

7. Набиев Ш. Ш., Григорьев Г. Ю., Надеждинский А. И. и др. Дистанционное детектирование молекул HF в открытой атмосфере с помощью перестраиваемых диодных лазеров // Перспективные материалы: Сборник. М., 2010. С. 75–80.

8. Козинцев В. И., Белов М. Л., Городничев В. А., Федотов Ю. В. Лазерный оптико-акустический анализ многокомпонентных газовых смесей. М.: Изд. МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2003. 352 с.: ил.

9. Баскин З. Л., Зверев М. П., Шорохов А. Д. и др. Сорбция фтористого водорода хемосорбционными волокнами ВИОН АН-1 и ВИОН АН-3 // Химические волокна. 1990. № 5. С. 22–24.

10. Газосигнализатор фтористого водорода «Хоббит-Т-HF». СПб.: Проспект ООО «Информаналитика», 2005. 4 с.

11. Баскин З. Л., Бескова Г. С., Калмановский В. И., Соболев Г. П. Источник микропотока газов для приготовления поверочных газовых смесей. А. с.

№ 873757. Заявлено 23.08.77. Зарегистрировано 15.06.81.

12. Динамические установки МИКРОГАЗ–ФМ для непрерывного приготовления газовых смесей. Кирово-Чепецк: Проспект СКБ «Хроманалитик», 2014. 4 с.

13. Трассовые лазерные ИК-Фурье спектрометры для мониторинга загрязнения атмосферы. Проспекты фирмы «БРУКЕР», ФРГ.

Приложентие 15

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ МЕТОДОВ И СРЕДСТВ ПРОМЫШЛЕННОГО КОНТРОЛЯ И МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИМЕСЕЙ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА В ВОЗДУХЕ РАБОЧИХ ЗОН И ВЫБРОСНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗАХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Задачи промышленного контроля примесей фтористого водорода в выбросных технологических газах и воздухе рабочих зон

• Повышение безопасности технологических процессов в производствах неорганических и органических фторидов путем автоматического определения концентрации HF в организованных выбросах.

• Обеспечение безопасности действующего технологического оборудования путем оперативного контроля утечек фтористого водорода – неорганизованных выбросов.

• Обеспечение безопасных условий труда обслуживающего персонала путем автоматического контроля примесей HF в воздухе рабочих зон.

• Обеспечение безопасных условий жизни населения в жилых зонах путем автоматизированного контроля среднесуточных концентраций HF в атмосферном воздухе.

Требования к промышленным газоанализаторам, газосигнализаторам и индикаторам примесей HF в воздухе и выбросных газах

• Информативный статистический учет и оперативный контроль примесей HF.

• Представительный пробоотбор и достоверный анализ отобранных проб.

• Требуемая чувствительность и избирательность.

• Высокая эксплуатационная надежность.

• Нетрудоемкость обслуживания.

• Снижение стоимости анализов.

Общий алгоритмом санитарно-химического контроля (ГОСТ 12.1.005.89)

• Непрерывный сорбционный пробоотбор и концентрирование примесей HF из контролируемого газового потока.;

• Анализ сконцентрированных примесей HF.

• Обработка результатов анализа.

• Метрологическое обеспечение измерений.

Разработчики приборов для определения примесей HF в газах

В СССР разработка промышленных методов и средств аналитического контроля примесей HF в воздухе рабочих зон, выбросных и технологических газах началась в конце 50-х годов XX века. Основными разработчиками были:

• НПО «Химавтоматика» Минхимпрома СССР (Московское, Чирчикское, Дзержинское ОКБА, институт «Химаналит»); Одесский государственный университет;

• Ленинградский государственный университет; Московский и Карагандинский государственные университеты; СКБАП АН СССР; РНЦ «Прикладная химия» (ГИПХ) Минхимпрома СССР; ВАМИ Минцветмета СССР; ВНИИАП Минприбора СССР;

• ИАЭ им. И. В. Курчатова; ВНИИХТ, УЭХК, СХК, АЭХК, КЧХК и другие организации.

Большое число ведомств, институтов и предприятий, занятых решением этой проблемы, свидетельствовало, во-первых, о том, что она актуальна, и во-вторых, о том, что она до того времени ещё не была решена.

Методы анализа примесей HF в воздухе

В разрабатывавшихся приборах использовались физические, физико-химические и химические методы анализа:

– потенциометрический с фторселективными электродами;

– потенциометрический с твердоэлектролитным детектором;

– электрохимический: кулонометрический, амперометрический; сорбционно-люминисцентный; лазерный абсорбционный; диэлькометрический;

– газохроматографический; ионохроматографический;

– аэрозольно-ионизационный.

В хроматографах использовались: способы разового, периодического и непрерывного сорбционного пробоотбора с концентрированием примесей HF.

Сорбционный пробоотбор был необходим для обеспечения представительности отобранных проб, а не только для снижения предела обнаружения HF и повышения чувствительности приборов.

Потенциометрический анализатор «Фторинг 2М»

На потенциометрическом методе с использованием фторидного ионоселективного электрода ЭF-VI был основан принцип действия иономера – «Фторинг 2М», разработанного и изготовленного инженерным центром Одесского государственного университета. В этом приборе контролируемый воздух непрерывно с расходом 15 л/мин продували через абсорбер с поглотительным раствором и периодически через 2–20 мин измеряли приращение сигнала. В зависимости от концентраций HF в контролируемом воздухе с одной порцией раствора можно было выполнить до 15–20 анализов, после чего его необходимо заменить свежим раствором. Основная относительная погрешность измерения ±15%. В приборе была предусмотрена предварительная очистка контролируемого газа от аэрозолей. Функционально-структурная схема прибора приведена на рис. 1. К концу 1988 года в ОГУ было выпущено около 30 таких газоанализаторов. В 1990 году изготовлено ещё 40 приборов «Фторинг 2М» усовершенствованной конструкции с микропроцессорным управлением и обработкой результатов, в том числе с расчетом среднесуточной концентрации HF в воздухе. В 1989 году это была наиболее отработанная конструкция автоматического газоанализатора примесей HF в воздухе.

Недостатки прибора: использование больших объемов поглотительных растворов, больших потоков контролируемого воздуха, неполнота абсорбции примесей HF, инерционность (велико время установления показаний прибора) и как следствие – невысокая чувствительность и высокая погрешность в начале диапазона измерения. Не исследована избирательность прибора при наличии в контролируемом воздухе примесей гидролизующихся с выделением HF хладонов, ПДКрз которых в 100 и более раз выше, чем ПДКрз HF.

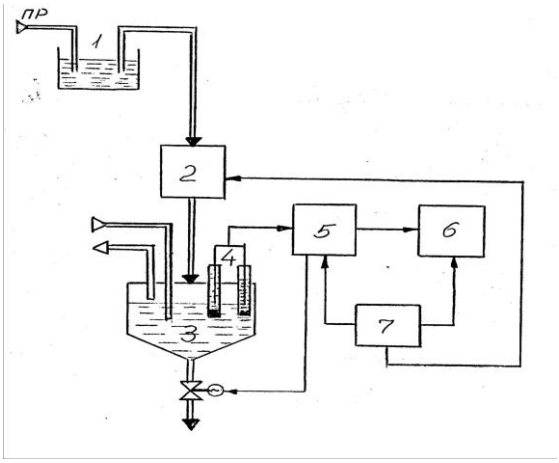


Рис. 1. Структурная схема газоанализатора «ФТОРИНГ2М»: 1 – сборник поглотительного раствора, 2 – насос-дозатор, 3 – реактор, 4 – ионоселективный фторидный и сравнительный электроды, 5 – электронный блок, 6 – регистратор 7 – блок питания

Потенциометрический газоанализатор
с фторидной ионоселоктивной мембраной

От части недостатков прибора «Фторинг 2» свободен макет автоматического потенциометрического газоанализитора примесей HF в воздухе с фторидной ионоселективной мембраной, включенной по дифференциальной схеме (рис. 2 и 3), разработанный институтом «Химаналит» и НПО «Химавтоматика» по техническому заданию ГИПХ. Прибор содержит дифференциальную измерительную ячейку и абсорбер, объем ячейки – 0,6 мл (две камеры по 0,3 мл). Расход газа 10–15 л/мин. Чувствительность (предел обнаружения) 0,05мг/м^3. Сигнал устанавливается через 3–5 мин. НИР закончилась в 1989 году изготовлением и испытанием в ГИПХ двух экспериментальных образцов прибора.

Недостаток этой конструкции – неполнота абсорбции HF поглотительным раствором в абсорбере. По данным разработчиков, при расходе анализируемого воздуха 10 л/мин абсорбция HF 100%, а при расходе 20 л/мин абсорбция HF не более 50%.

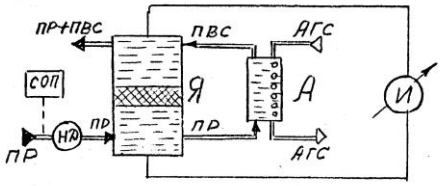


Рис. 2. Газоанализатор HF непрерывного действия «ХИМАНАЛИТ»:
ПР – поглотительный раствор, ПВС – паровоздушная смесь, АГС – анализируемая газовая смесь, СОП – стандартный образец предприятия, НД – насос-дозатор, Я – ячейка, А – абсорбер, И – измерительный прибор

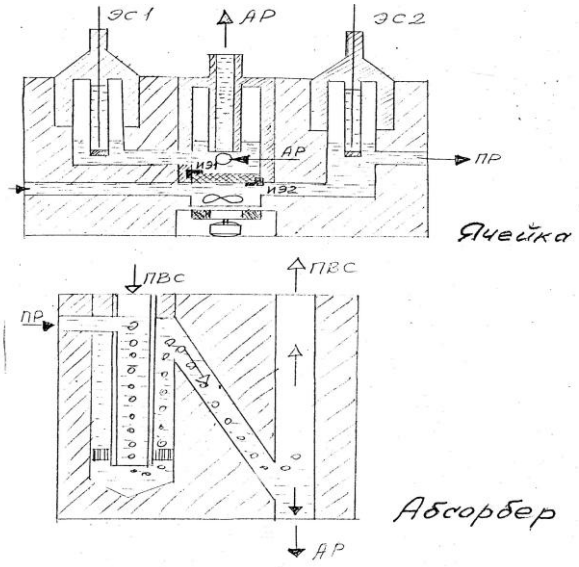


Рис. 3. Газоанализатор HF непрерывного действия «Химаналит»,
НПО «Химавтоматика»

Потенциометрическое определение примесей F2 и HF в воздухе
газодиффузионными твердоэлектролитными сенсорами

Разработан в лаборатории ионики химического факультета Ленинградского университета под руководством профессора И. В. Мурина. Совместно с ГИПХ были изготовлены опытные образцы датчиков индикаторов HF и F_2 в воздухе, которые прошли производственные испытания на КЧХК. Схемы твердоэлектролитных индикаторов приведены на рис. 4 (а, б) и 5. Твердоэлектролитные сенсоры на F_2 и HF в воздухе работают в амперометрическом и кулонометрическом режимах.

1. В амперометрическом режиме: 1.1. диапазон линейности до 1 г/м^3; 1.2. быстродействие от 1 с до 30 с; 1.3. чувствительность (предел обнаружения) не более 0,01 мг/м^3; 1.4. постоянная временная переходного процесса tпер≤100 с; 1.5. время запаздывания сигнала tзап≤1 мин.

Рекомендуется в качестве индикатора утечек на оборудовании в диапазоне концентраций от 0,05 до 50 мг/м^3.

2. В кулонометрическом режиме: 2.1. возможно предварительное концентрирование HF на поверхности твердоэлектролитного сенсора; 2.2. возможен импульсный режим работы; 2.3. рекомендуется в качестве газоанализаторов с диапазоном измерения от 0,01 до 1000 мг/м^3; 2.4. если изменить полярность кулонометрического детектора, то получим электрохимический сенсорный дозатор атомарного фтора, который, взаимодействуя с водородом, образует HF, но водород надо дозировать. О концентрации F_2 и HF судят по току. Закон Фарадея соблюдается хорошо. Дозатор работает при комнатной температуре.

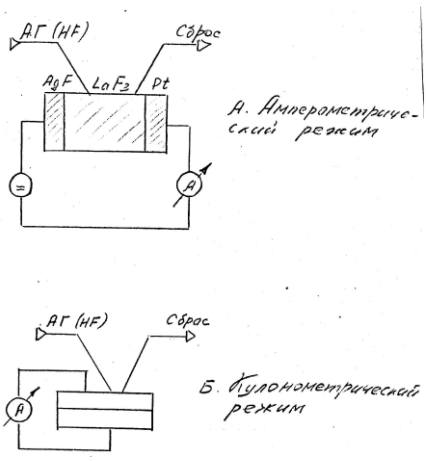


Рис. 4 а, б. Схемы твердоэлектролитных индикаторов HF: АГ – анализируемый газ, ТЧЭ-П – твердоэлектролитный чувствительный элемент (проточного типа), ТЧЭ-Д – то же диффузионного типа, ЭБ – электронный блок, БИПС – биполярный источник питания стабилизированный, Р – регистратор

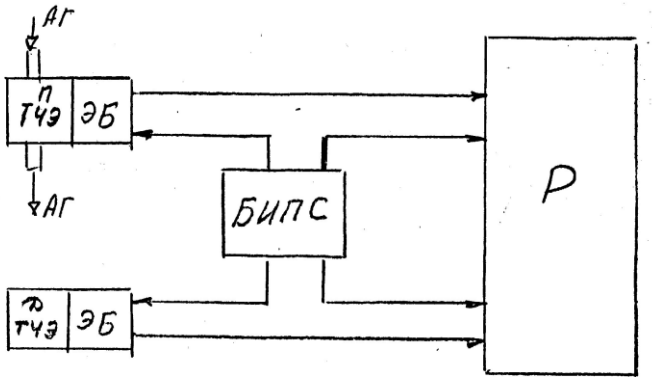


Рис. 5. Структурная схема потенциометрического индикатора HF в воздухе с ТЧЭ ЛГУ-ГИПХ

Электрохимический датчик СКБ АП АН СССР

В СКБ АП АН СССР разработаны электрохимические кулонометрические ячейки, которые применяются для определения микропримесей хлора и хлористого водорода в воздухе и могут быть при доработке конструкции использованы для определения примесей фтористого водорода в воздухе, когда в воздухе нет хлора. Схема ячейки приведена на рис. 6

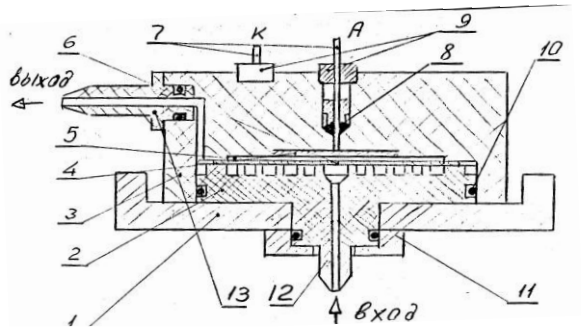
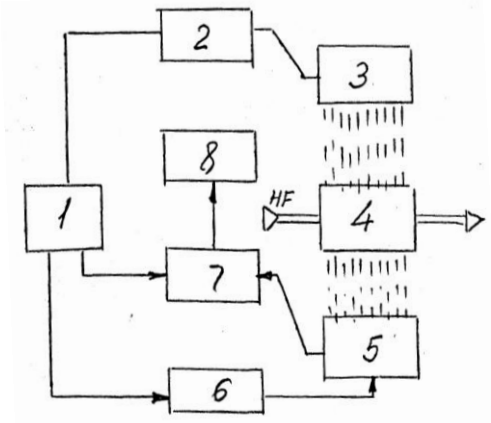


Рис. 6. Электрохимическая кулонометрическая ячейка СКБ АП АН СССР:
1 – стойка, 2 – вкладыш из фторопласта-4, 3 – корпус, 4 – анод (серебряная пластина), 5 – сепаратор, 6 – катод (платиновая сетка), 7 – токоотводы, 8 – уплотнительная прокладка, 9 – вывод, 10 – кольцо резиновое, 11 – гайка, 12 – штуцер «вход газа», 13 – штуцер «выход газа

Сорбционно-люминисцентный индикатор HF в воздухе

Московским государственным университетом в содружестве с Карагандинским университетом и НПО «Химавтоматика» (Московское и Чирчикское ОКБА) при участии КЧХК разработан сорбционно-люминесцентный индикатор примесей фтористого водорода в воздухе.

Действие прибора основано на избирательном «тушении» фтористым водородом флюоресценции индикаторного раствора, нанесенного на таблетку, помещенную в ячейку, которая продувается контролируемым воздухом и освещается ультрафиолетовым светом. Схема прибора приведена на рис. 7. В качестве реагента использован оксихинолят алюминия Макет прибора прошел испытания на КЧХК и в НПО ГИПХ.



$$(OX)3+3HF \rightarrow AlF3+3H(OX)$$

Рис. 7. Структурная схема сорбционно-люминесцентного газоанализатора HF в воздухе
1 – источник питания, 2 – стабилизатор тока лампы, 3 – лампа УФ, 4 – кювета с ЧЭ, 5 – ФЭУ, 6 – источник питания ФЭУ, 7 – усилитель постоянного тока, 8 – регистратор

Лазерные абсорбционные газоанализаторы HF в воздухе

В ИАЭ им. И. В. Курчатова разрабатывался лазерный абсорбционный метод измерения абсолютных концентраций фтористого водорода в воздухе рабочих зон, выбросных и технологических газах. Метод обеспечивает непрерывный контроль концентрации HF в воздухе с пределом обнаружения 0,05 мг/м^3. Прибор обладает высокой селективностью и большим быстродействием – от 1 до 10 сек. Он обеспечивает возможность измерения концентрации HF в контролируемых газовых потоках в диапазоне от 0,0001 до 1,0% (об.) в присутствии паров воды и других примесей. Разрабатывался по техническим требованиям АЭХК и применен там.

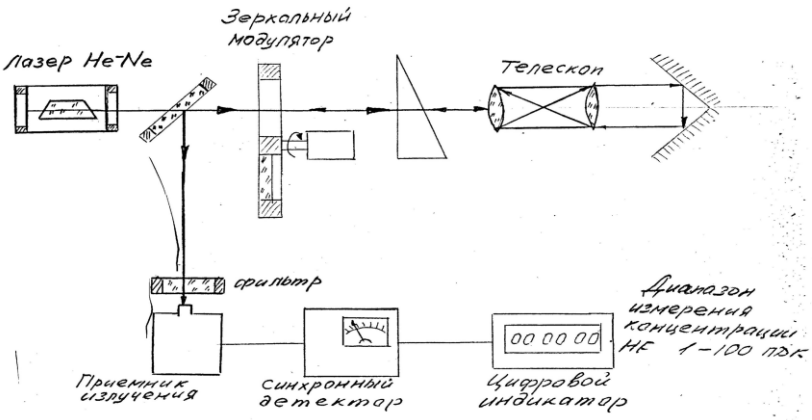


Рис. 8. Схема трассового лазерного абсорбционного газоанализатора примесей HF в воздухе. Параметры лазера P=0,5 мВт, ресурс 10 000 часов, D= 70÷100 мм, L= 100÷1000 мм

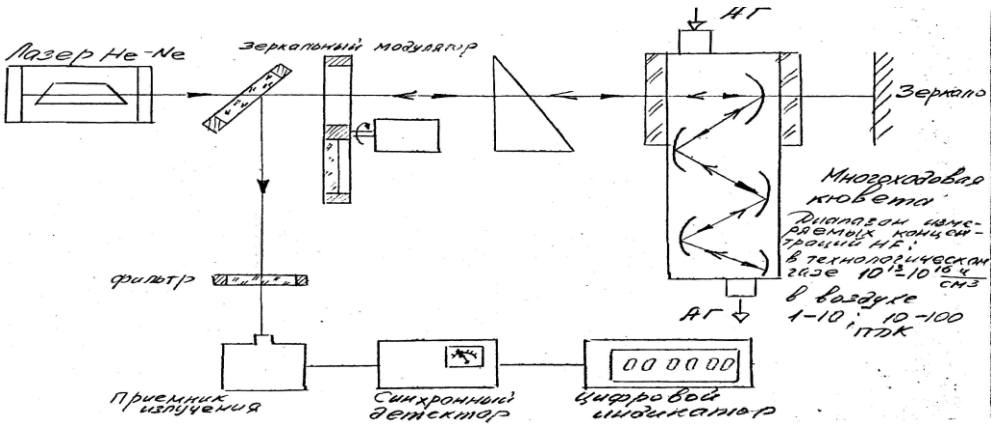


Рис. 9. Схема кюветного однолучевого лазерного абсорбционного газоанализатора HF в воздухе

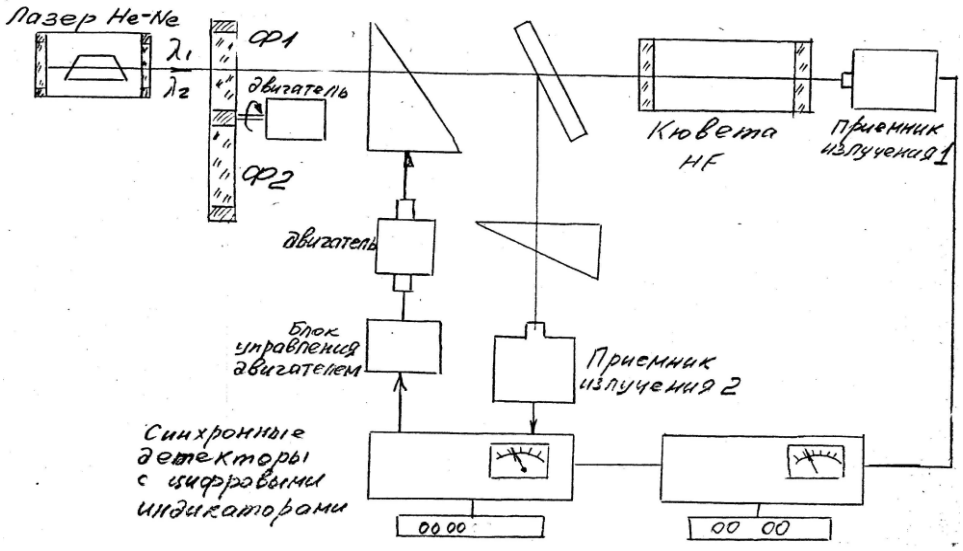


Рис. 10. Схема кюветного двухлучевого лазерного абсорбционного газоанализатора HF в воздухе

Промышленный ионохроматографический анализ примесей HF в воздухе

В ДОКБА НПО «Химавтоматика» совместно с КЧХК разработан способ анализа неорганических примесей в газах методом ионной хроматографии, заключающейся в том, что контролируемый газовый поток, например, воздух рабочей зоны, непрерывно с постоянным расходом отбирают с помощью вакуума через хемосорбционную колонку с волокнистым нетканым ионообменным материалом ВИОН марки АН-3, периодически включают её в схему ионного хроматографа, десорбируют сконцентрированные примеси водой или карбонатным элюентом и анализируют. Функциональная схема автоматического ионного хроматографа для непрерывного определения HF в воздухе приведена на рис. 11.

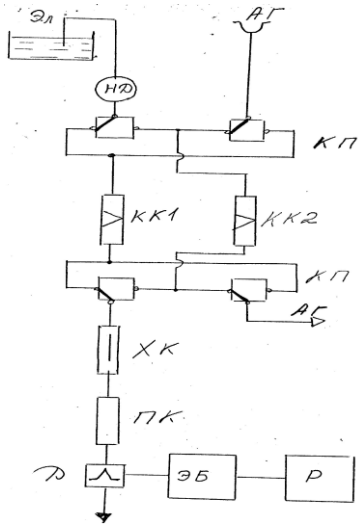


Рис. 11. Функциональная схема промышленного *ионного* хроматографа:
Эл – элюент, НД – насос-дозатор, НД – насос-дозатор, подавительная колонка,
КП – кран-переключатель, КК1 и КК2 – колонки-концентраторы,
ХК – хроматографическая колонка,ЭБ – электронный блок, Р – регистратор

Промышленный газохроматографический анализ примесей HF в воздухе

На КЧХК был разработан способ непрерывного автоматического газохроматографического анализа примесей HF в воздухе рабочих зон и выбросных газах. Он был основан на непрерывном отборе постоянного потока воздуха из контролируемой зоны, концентрировании содержащихся в нем примесей HF на твердом селективном сорбенте, периодической десорбции сконцентрированных примесей в поток того же воздуха, использовавшегося в качестве газа-носителя, и определении их на специализированном газовом хроматографе для анализа агрессивных фторсодержащих сред. Функциональная схема прибора приведена на рис. 12. Способ не был внедрен в производство из-за трудности разделения примесей HF и влаги.

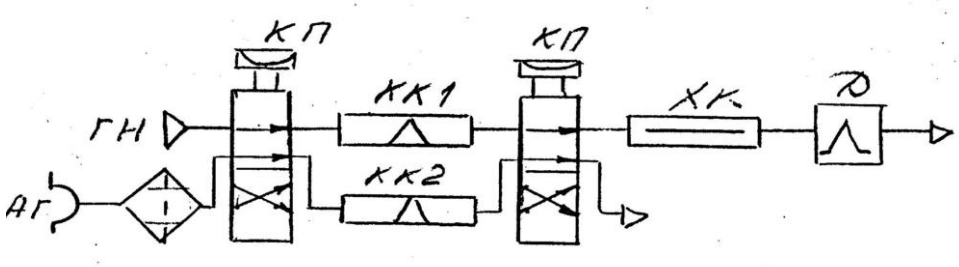


Рис. 12. Функциональная схема промышленного газохроматографического анализатора примесей HF в воздухе: АГ – анализируемый газ, ГН – газ-носитель,
КП – кран-переключатель, ХК – хроматографическая колонка, Д – детектор

Аэрозольно-ионизационные индикаторы HF в воздухе

На Сибирском химическом комбинате (СХК) были разработаны и внедрены в производство аэрозольно-ионизационные индикаторы HF в воздухе рабочих зон типа РИГ-6М, основанные на использовании радиоизотопных пожарных извещателей РИД-6М и реактора с диэтиламином для проведения предварительной химической реакции HF с ДЭА с образованием аэрозоля фторида аммония. Схема датчика приведена на рис. 13.

Сигнализатор имеет быстродействие 10 сек и порог срабатывания не более 0,5–1,0 ПДКрз HF.

По договоренности между СХК и КЧХК датчик был усовершенствован – применен СИМГПА «Микрогаз» с аммиаком. В работе принимали участие разработчик РИД-6М-РНИИРП и завод-изготовитель завод «Сигнал».

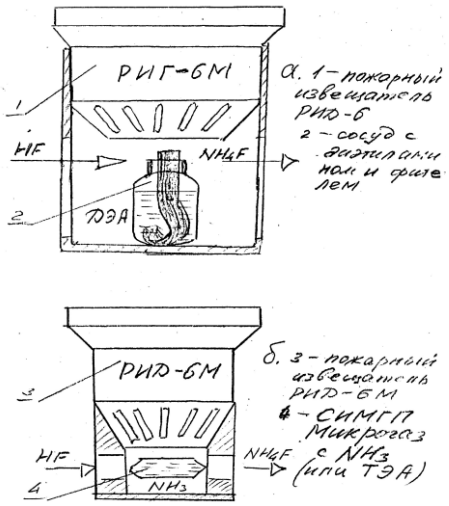


Рис. 13. Экспрессный аэрозольно-ионизационный сигнализатор примесей HF в воздухе

Автоматизированные пробоотборники среднесменных концентраций примесей HF в воздухе

На КЧХК разработан, испытан и применен в производственных условиях способ автоматизированного отбора среднесменных и среднесуточных проб воздуха и выбросных газов на волокнистый ионообменный материал ВИОН АН-1 или АН-3 в ОН-форме с целью анализа примесей фтористого водорода в контролируемых газовых потоках. Схема пробоотбора приведена на рис. 14 (а, б).

.

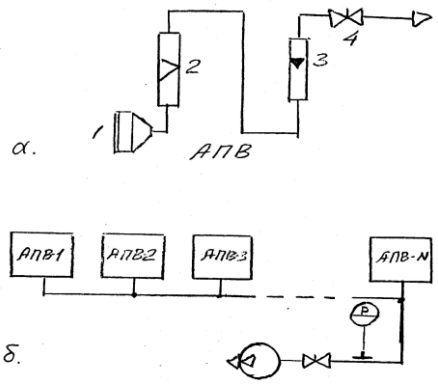


Рис. 14 а, б. Схемы отбора среднесменных и среднесуточных проб HF в воздухе и выбросных газах на ВИОН: 1 – фильтр аэрозольный, 2 – хемосорбционная колонка, 3 – индикатор расхода, 4 – регулирующий вентиль (критическое сопло)

Постоянный поток воздуха из контролируемой зоны непрерывно направляют через соединенные последовательно аэрозольный фильтр, хемосорбционную колонку, индикатор расхода (ротаметр) и регулирующий вентиль (критическое сопло). Концентрируют на ВИОН анализируемые примеси HF, периодически один раз в смену или в сутки заменяют отработанную колонку новой. Отработанную колонку анализируют химическим или потенциометрическим методом, десорбировав сконцентрированный HF водой или слабой щелочью.

Газоанализаторы F2 и HF «Хоббит-Т-F2» и «Хоббит-Т-HF»
ООО «ИНФОРМАНАЛИТИКА»,
Санкт-Петербург, Россия

Рис. 15. Газоанализатор фтористого водорода «Хоббит-Т-HF»

Хоббит-Т-HF предназначены для контроля содержания фтора и фтористого водорода в воздухе рабочей зоны. Особенно удобны, когда в ходе эксплуатации необходим оперативный монтаж/демонтаж блоков «Хоббит».

Газоанализаторы фтора «Хоббит-Т-F2» и «Хоббит-Т-HF»необходимы при обеспечении безопасности в химической промышленности в производствах алюминия, фторидов и др. По данным ООО «Информатика», в межповерочный период не требуют обслуживания, реактивов и расходным материалов. По опытным данным, полученным на КЧХК, приборы требуют обслуживания и регенерации (продувки) чувствительного элемента после каждого срабатывания. Эта операция на КЧХК была автоматизирована.

Электрохимические датчики F2 и HF Detcon-700
Фирма MODCON USA
Технические характеристики

ДМ-700-F2 на фтор в воздухе. Диапазон измерения 0–1 ppm. Диапазон рабочих температур от –10 до $+40^0$C. Гарантия 1,5 года. ДМ-700-HF на HF в воздухе. Диапазон измерения 0–10 ppm. Диапазон рабочих температур от –20 до $+35^0$C. Гарантия 1 год.

Входное напряжение 11,5–28 $В_{=}$. Потребляемая мощность – 2 Вт. Выходы: линейный 4–20 $мА_{=}$; RS-485. Взрывозащищенные. Гарантия безопасности. Сертифицированы US OSHA.

Размеры: 7" – диаметр, 21,8" – высота. Вес – 2 фунта

Рис. 16. Электрохимические датчики F2 и HF

Метрологическое обеспечение измерений примесей HF в воздухе и технологических газах

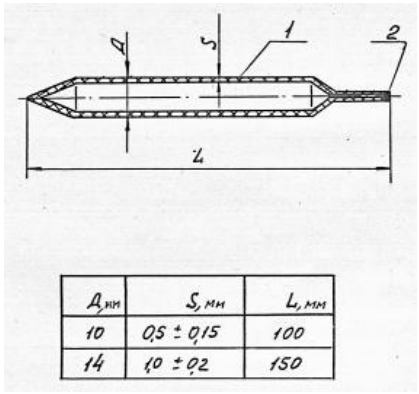
Методы и средства метрологического обеспечения измерений микропримесей HF в воздухе исследовали: КЧХК совместно с ДОКБА НПО «Химавтоматика», Московское ОКБА НПО «ХИМАВТОМАТИКА», Одесский государственный университет, Ленинградскй государственнй университет, ГИПХ.

Наиболее полно задачи метрологического обеспечения измерений примесей HF в воздухе были решены на КЧХК. На комбинате были разработаны и серийно выпускались диффузионные дозаторы HF – фторопластовые стабильные источники микропотоков газов, паров и аэрозолей СИМГПА «Микрогаз». Совместно с ДОКБА были разработаны и с 1980 до 1990 года серийно выпускались динамические установки «МИКРОГАЗ» с их применением, предназначенные для приготовления поверочных газовых смесей HF с воздухом в диапазоне микроконцентраций.

В 2003 году на КЧХК были разработаны интеллектуальные многоканальные динамические установки «МИКРОГАЗ-Ф» и осуществлен их промышленный выпуск. В 2013 году в Кирово-Чепецком СКБ «Хроманалитик» разработаны и освоены в производстве модернизированные интеллектуальные многоканальные динамические установки «МИКРОГАЗ-ФМ».

Фторопластовые СИМГПА «Микрогаз» в форме ампул из фторопласта-4МБ, заполненных безводным фтористым водородом или плавиковой кислотой и градуируемых гравиметрическим или потенциометрическим методом, оказались наиболее простыми, точными, стабильными и надёжными в эксплуатации.

СИМГПА «Микрогаз» аттестованы в качестве образцовых и рабочих мер в НПО ВНИИМ им. Д. И. Менделеева – головной организации Госстандарта РФ в области газового анализа и сертификации стандартных образцов микропотоков газов, паров и аэрозолей.



Д, мм	S, мм	L, мм
10	0,5 ± 0,15	100
14	1,0 ± 0,2	150

Рис. 17. СИМГПА «Микрогаз»: 1 – ампула, 2 – пробка

В настоящее время разработаны, сертифицированы и зарегистрированы в Государственном реестре средств измерений многоканальные фторопластовые динамические установки «МИКРОГАЗ-ФМ».

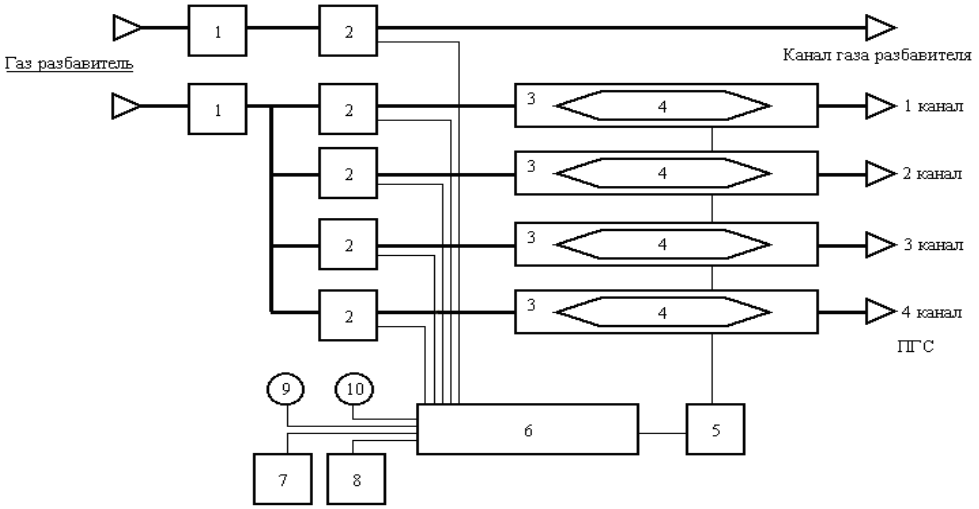


Рис. 18. Функциональная схема установки динамической фторопластовой для приготовления поверочных газовых смесей «МИКРОГАЗ-ФМ 42»: 1 – побудитель расхода газа, 2 – электронный измеритель и регулятор расхода газа, 3 – термостат, 4 – СИМГП «Микрогаз», 5 – четырехканальный программируемый регулятор и измеритель температуры, , 6 – цифровой дисплей, 7 – переключатель каналов температуры, 8 – переключатель каналов расхода, 9 – кнопка включения заданной температуры, 10 – кнопка включения заданного расхода газа.

Заключение

1. Из рассмотренных методов анализа примесей фтористого водорода в воздухе комплексу указанных выше требований в 1990 году в наибольшей мере отвечали:

– метод непрерывного сорбционного пробоотбора среднесменных и среднесуточных проб на волокнистом нетканом ионообменном материале ВИОН АН-1 или АН-3 для статистического учета ЗВ;

– аэрозольно-ионизационные индикаторы HF в воздухе РИГ-6М для оперативного контроля;

– были перспективны, но требовали значительных затрат на разработку промышленных образцов и освоение их серийного выпуска сорбционно-люминесцентные газоанализаторы, лазерные абсорбционные газоанализаторы и особенно газодиффузионные твердоэлектролитные сенсоры;

– широкое применение могут найти ионохроматографические и газохроматографические методы анализа HF в воздухе и выбросных газах при решении ряда технических задач;

– потенциометрические газоанализаторы с ионоселективным фторидным электродом уже тогда представлялись неперспективными из-за недостатков конструкций электродов.

2. Методы и средства метрологического обеспечения измерений микропримесей HF в воздухе исследовали: КЧХК совместно с ДОКБА НПО «Химавтоматика»; Московское ОКБА НПО «ХИМАВТОМАТИКА» Одесский ГУ; Ленинградский ГУ.

Наиболее полно вопросы метрологического обеспечения измерений примесей HF в воздухе были решены в ОКБ КИП и А КЧХК, в Дзержинском ОКБА и в Кирово-Чепецком СКБ «Хроманалитика». Здесь были разработаны и выпускаются диффузионные дозаторы HF – фторопластовые стабильные источники микропотоков газов и паров СИМГПА «Микрогаз» и динамические установки «МИКРОГАЗ, «МИКРОГАЗ-Ф» и «МИКРОГАЗ-ФМ».

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3

Введение 4

ГЛАВА 1. Концепции аналитического контроля динамических объектов

1.1. Статические и динамические объекты контроля 6
1.2. Системный подход к ТеАК, ЭАК и ТоАК 6
1.3. Значение и функции контроля 7
1.4. Основные задачи ТеАК, ЭАК и ТоАК 8
1.5. Алгоритм разработки систем ТеАК, ЭАК и ТоАК 9
1.6. Действующие концепции ЭАК 9
1.6.1. Концепция ЭАК Госкомгидромета и Минздрава РФ 10
1.6.2. Концепция ЭАК НПО «Химавтоматика», МГУ, ГЕОХИ РАН, ИХФ РАН и Минприроды РФ 11
1.6.3. Концепция ЭАК РОСАТОМА РФ 12
1.6.4. Концепция непрерывного промышленного ЭАК, ТеАК и ТоАК 13
1.6.5. Особенности концепции непрерывного контроля процессов ТеАК, ЭАК и ТоАК на динамических объектах 14
Заключение 16

ГЛАВА 2. Методы и средства пробоотбора в промышленном газоаналитическом контроле

2.1. Роль пробоотбора в аналитическом контроле 17
2.2. Способы пробоотбора 17
2.3. Представительность пробоотбора 19
2.4. Факторы и критерии пробоотбора 21
2.5. Выбор сорбентов, параметров пробоотборных устройств, режимов сорбции и десорбции при НСП 23
2.5.1. Сорбция примесей газов на твердых селективных сорбентах 23
2.5.2. Газохроматографический способ выбора сорбентов для НСП 27
2.5.3. Газохроматографический способ определения динамических сорбционных характеристик сорбентов 31
2.5.4. Газохроматографический способ определения 35
характеристик десорбции сконцентрированных примесей 35
2.6. Требования к пробоотбору в ЭАК, ТоАК и ТеАК 37
2.6.1. Активный сорбционный пробоотбор 37
2.6.2 Пассивный сорбционный пробоотбор 38
2.7. Средства пробоотбора 39
2.7.1. Классификация пробоотборных устройств 39

2.7.2. Требования к пробоотборным устройствам 39
2.7.3 Схемы пробоотборных устройств 40
2.7.4. Метрологическое обеспечение средств пробоотбора 43
Заключение 44

ГЛАВА 3. Способы и устройства непрерывного хроматографического анализа газов

3.1 Из истории хроматографического анализа примесей газов 45
3.2. Датчики 46
3.3. Способы непрерывного хроматографического анализа примесей газов 47
3.4. Специализированные промышленные хроматографы «ПАФОС» 48
3.4.1. Особенности конструкции хроматографов «ПАФОС» 55
3.4.2. Градуировка и проверка работы хроматографов «ПАФОС» 56
3.4.3. Технические характеристики хроматографов «ПАФОС» 57
3.5. Специализированный промышленный хроматограф «ТОКСИГАЗ» 58
3.5.1. Значение аналитического контроля примесей HF в воздухе рабочих зон 58
3.5.2. Достоинства хроматографа «ТОКСИГАЗ» 59
3.5.3. Схемы хроматографов «ТОКСИГАЗ» для определения HF в воздухе 60
3.5.4. Результаты опытной эксплуатации хроматографа «ТОКСИГАЗ» 67
3.6. Схемы специализированных промышленных хроматографов «ТОКСИГАЗ-Ф» 68
3.6.1. Лабораторный автоматизированный хроматограф «ТОКСИГАЗ-ФЛ» 69
3.6.2. Многоточечный пробоотборник-концентратор МПК-12 69
3.6.3. Многоточечный промышленный газовый хроматограф «ТОКСИГАЗ-ФП» 70
3.6.4. Многоточечный промышленный ионный хроматограф «ТОКСИГАЗ-ФПИ» 70
Заключение 72

ГЛАВА 4. Применение НХМА в ЭАК, ТоАК и ТеАК

4.1. Перспективы НХМА 73
4.2. Система непрерывного ЭАК воздуха рабочих зон «ТОКСИГАЗ-ВРЗ » 73
4.3. Система непрерывного ЭАК атмосферного воздуха «ТОКСИГАЗ-АВ» 74
4.3.1. Назначение 74
4.3.2. Состав и принцип действия системы «ТОКСИГАЗ-АВ» 74
4.3.3. Структура, оборудование и приборы системы «ТОКСИГАЗ-АВ» 75
4.3.4. Методическое обеспечение системы «ТОКСИГАЗ-АВ» 77
4.3.5. Подсистема пробоотбора и пробоподготовки 77
4.3.6. Автоматизированное пробоотборное устройство АПУ 78
4.3.7. Технические характеристики АПУ 79
4.4. Индивидуальный химический дозиметрический контроль 79
4.5. Биоиндикаторы и биоанализаторы в ЭАК, ТоАК и ТеАК 80

4.6. Промышленный хроматографический контроль состава, расхода и количества выбросных технологических газов ... 81
4.7. Промышленный контроль состава, расхода и количества природного газа ... 84
4.8. Способы диагностики силового электрооборудования ... 86
4.8.1. Способ непрерывной диагностики силовых маслонаполненных трансформатоов ... 86
4.8.2. Способ непрерывной диагностики электрических генераторов с водородным охлаждением ... 88
4.9. Промышленный токсикологический хроматографический контроль газовыделений из веществ, материалов и изделий ... 89
Заключение ... 92

ГЛАВА 5. Динамические методы метрологического обеспечения газоаналитических измерений

5.1. Требования к метрологическому обеспечению средств газоаналитических измерений ... 93
5.2. Динамические способы и устройства для приготовления ПГС в диапазоне микроконцентраций ... 94
5.2.1. Смешивание газовых потоков ... 94
5.2.2. Диффузионное дозирование ... 96
5.2.3. Экспоненциально-сорбционное приготовление ПГС ... 102
5.3. Приготовление ПГС в диапазоне макроконцентраций ... 105
Заключение ... 107

ГЛАВА 6. Обработка результатов измерений в аналитическом контроле

6.1. Основные понятия теории измерений ... 108
6.1.1. Физическая величина ... 108
6.1.2. Измерение ... 109
6.1.3. Классификация измерений ... 109
6.2. Погрешности измерений ... 111
6.2.1. Абсолютная и относительная погрешности измерения ... 111
6.2.2. Классификация погрешностей средств измерения ... 112
6.2.3. Принципы описания и оценки погрешностей ... 113
6.3. Определение результатов и погрешностей измерений ... 114
6.3.1. Систематические погрешности. Обнаружение и исключение ... 114
6.3.2. Случайные погрешности. Описание результатов ... 115
6.4. Прямые многократные измерения. Обработка данных ... 117
6.4.1. Обработка результатов многократных измерений ... 118
6.4.2. Прямые однократные измерения. Оценивание погрешности ... 121
6.5. Косвенные измерения ... 122
Заключение ... 123

ГЛАВА 7. Применение фторполимеров в средствах НХМА

7.1. Достоинства фторполимерных материалов и изделий 124
7.2. Возможности применения фторполимеров в аналитических приборах 126
Заключение 128

ГЛАВА 8. Наилучшая доступная технология эколого-аналитического контроля загрязнения воздуха 129
Заключение 131

Выводы 132

Библиографический список 133

Приложения 139
Приложение 1
СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ ХРОМАТОГРАФЫ «ТОКСИГАЗ-ВРЗ» и «ТОКСИГАЗ-АВ». Проспект 139
Приложение 2
СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЙ ПРОМЫШЛЕННЫЙ ХРОМАТОГРАФ «ТОКСИГАЗ-ВГ». Проспект 140
Приложение 3
СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЙ ПРОМЫШЛЕННЫЙ ХРОМАТОГРАФ 141
«ТОКСИГАЗ-ПГ». Проспект 141
Приложение 4
СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЙ ПРОМЫШЛЕННЫЙ АНАЛИЗАТОР ПРИМЕСЕЙ ГАЗОВ И ВЛАГИ В ТРАНСФОРМАТОРНОМ МАСЛЕ «ТОКСИГАЗ-ТМ». Проспект 142
Приложение 5
СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЙ ПРОМЫШЛЕННЫЙ ХРОМАТОГРАФ «ТОКСИГАЗ-H_2». Проспект 144
Приложение 6
СИСТЕМА НЕПРЕРЫВНОГО ЭКОЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВ В ВОЗДУХЕ «ТОКСИГАЗ». Проспект 145
Приложение 7
СТАБИЛЬНЫЕ ИСТОЧНИКИ МИКРОПОТОКОВ ГАЗОВ, ПАРОВ И АЭРОЗОЛЕЙ СИМГПА «Микрогаз». Проспект 149
Приложение 8
ДИНАМИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ «МИКРОГАЗ-ФМ». Проспект 150
Приложение 9
МЕТОДИКА ДИНАМИЧЕСКОГО ПРИГОТОВЛЕНИЯ И АТТЕСТАЦИИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ С ПРИМЕСЯМИ ГАЗОВ, ПАРОВ И АЭРОЗОЛЕЙ В ДИАПАЗОНЕ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ. МИ 3097–2016 «МИКРОГАЗ» 153
Приложение 10
МЕТОДИКА РАЗОВОГО СОРБЦИОННОГО И НЕПРЕРЫВНОГО

СОРБЦИОННОГО ОТБОРА ПРОБ ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ,
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ АТМОСФЕРНЫЙ ВОЗДУХ 170
Приложение 11
МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ СОРБЕНТОВ
ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОГО СОРБЦИОННОГО ПРОБООТБОРА
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОЗДУХА 179
Приложение 12
МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
СРЕДНЕСУТОЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСЕЙ HF, HCI, NO_2, SO_2, NH_3
В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ МЕТОДОМ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ 186
Приложение 13
МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
СРЕДНЕСУТОЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ $CHCL_3$, CCL_4, C_2CL_4, C_2H_5CL, $C_2BR_2F_4$,
$C_2CL_3F_3$ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ
МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ 196
Приложение 14
МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ПРОМЫШЛЕННОГО КОНТРОЛЯ
ПРИМЕСЕЙ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА В ВОЗДУХЕ 206
Приложентие 15
ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ МЕТОДОВ И СРЕДСТВ
ПРОМЫШЛЕННОГО КОНТРОЛЯ И МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ
ИЗМЕРЕНИЙ ПРИМЕСЕЙ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА
В ВОЗДУХЕ РАБОЧИХ ЗОН И ВЫБРОСНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗАХ
ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ 214

Научное издание

Баскин Захар Лейзерович

НЕПРЕРЫВНЫЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Корректор *О. И. Коробкова*
Компьютерная верстка *Л. А. Кислицына*

Подписано в печать 06.06.2017 г.
Формат 60×84/16.
Бумага офсетная.
Усл. печ. л. 14,75.
Тираж 500 экз.
Заказ № 4574

Научное издательство
Вятского государственного университета,
610002, г. Киров, ул. Московская, 36
www.vggu.ru

Отпечатано в центре полиграфических услуг
Вятского государственного университета,
610000, г. Киров, ул. Московская, 36