
МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

**РД
52.04.875—2019**

**МОЛЯРНАЯ ДОЛЯ МЕТАНА И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ПРОБАХ
АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА**
Методика измерений методом газовой хроматографии

Санкт-Петербург
2019

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Главная геофизическая обсерватория им. А.И.Воейкова» (ФГБУ «ГГО»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Н. Н. Парамонова (руководитель разработки), В. И. Привалов (ответственный исполнитель)

3 СОГЛАСОВАН:

- с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 08.07.2019

- с Управлением мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды (УМСЗ) Росгидромета 12.07.2019

4 УТВЕРЖДЁН Руководителем Росгидромета 15.07.2019

ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 27.09.2019 № 497

5 АТТЕСТОВАН ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

Свидетельство об аттестации методики измерений № 1074/207-(РА.RU.310494)-2019 от 23.09.2019 г.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН головной организацией по стандартизации Росгидромета ФГБУ «НПО «Тайфун» 12.08.2019.

ОБОЗНАЧЕНИЕ РУКОВОДЯЩЕГО ДОКУМЕНТА РД 52.04.875—2019

7 ВВЕДЁН ВПЕРВЫЕ

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2025 год

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 5 лет

Содержание

1 Область применения.....	1
2 Нормативные ссылки	2
3 Термины, определения и сокращения	4
4 Требования к показателям точности измерений.....	5
5 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам и реактивам.....	5
6 Метод измерений	8
7 Требования безопасности и охраны окружающей среды	9
8 Требования к квалификации операторов	10
9 Требования к условиям измерений	10
10 Подготовка к выполнению измерений.....	10
11 Порядок выполнения измерений	13
12 Обработка результатов измерений	14
13 Оформление результатов измерений.....	16
14 Контроль точности измерений	17
15 Нормы времени на выполнение измерений	18
Приложение А (справочное) Вспомогательные устройства. Газовая схема газохроматографической установки	19
Приложение Б (обязательное) Процедура приготовления рабочей градуировочной газовой смеси	21
Приложение В (обязательное) Определение функции коррекции.....	23
Приложение Г (справочное) Образец хроматограмм пробы атмосферного воздуха.....	26
Библиография.....	27

Введение

Разработка настоящего руководящего документа вызвана необходимостью определения концентрации метана и диоксида углерода в приземном слое атмосферного воздуха на станциях мониторинга парниковых газов Российской Федерации, включая станции, выполняющие измерения в рамках Глобальной службы атмосферы Всемирной метеорологической организации (ГСА ВМО).

Метан и диоксид углерода относятся к основным малым газовым составляющим атмосферы, участвующим в формировании климата на Земле в результате проявления парникового эффекта. За последнее столетие зафиксирован существенный рост содержания метана и диоксида углерода в атмосфере, а также рост глобальной температуры атмосферы. Эти процессы связывают с началом индустриальной эпохи и увеличением антропогенных выбросов парниковых газов [1].

В связи с важностью проблемы изменения климата были начаты программы по контролю содержания парниковых газов в атмосфере, которые объединены в рамках ГСА ВМО. Данные измерений, выполняемые в рамках ГСА ВМО, поступают в Мировой центр данных по парниковым газам. Совместный анализ данных, получаемых разными национальными программами, требует обеспечения их сопоставимости. В соответствии с требованиями ВМО [2], сопоставимость результатов измерений должна обеспечиваться в пределах долей процента, что, в свою очередь, требует снижения погрешности измерений, а также привязки результатов измерений к единой шкале.

Руководящий документ использует единицу измерения количества вещества, являющуюся одной из семи основных единиц Международной системы единиц измерений СИ, принятой Мировым центром данных по парниковым газам [3], а именно – моль и его относительную величину (молярную долю компонента).

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

**МОЛЯРНАЯ ДОЛЯ МЕТАНА И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ПРОБАХ
АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА****Методика измерений методом газовой хроматографии**

Дата введения – 2020–10–01

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений молярной доли метана и диоксида углерода в пробах атмосферного воздуха методом газовой хроматографии.

Настоящий руководящий документ используется на станциях мониторинга парниковых газов, в том числе, на станциях фоновое мониторинга, входящих в сеть наблюдений Глобальной службы атмосферы Всемирной метеорологической организации (ГСА ВМО).

Настоящий руководящий документ реализуется в двух вариантах:

– при проведении измерений в рамках ГСА ВМО с использованием эталонной газовой смеси ВМО (вторичного эталона ЦКЛ ВМО) - вариант а;

– при проведении измерений (вне рамок ГСА ВМО), выполняемых в районах расположения антропогенных и естественных источников с использованием искусственной газовой смеси метана и диоксида углерода в воздухе – эталона сравнения по ГОСТ 8.578-2014 «Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах» – вариант б.

Примечания

1 Эталонные газовые смеси ВМО производятся Центральной калибровочной лабораторией ВМО (ЦКЛ ВМО), функции которой выполняет лаборатория Национального управления по океану и атмосфере США (NOAA ESRL).

Эталоны сравнения производятся ФГУП «ВНИИМ им Д. И. Менделеева» на комплексе аппаратуры Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах (ГЭТ 154-2016).

2 Метрологическая сопоставимость результатов измерений при вариантах «а» и «б» подтверждается международными сличениями: ССQM-K52 «Диоксид углерода в воздухе», 2006 г., ССQM-K82 «Метан в воздухе на атмосферном уровне (2 ppm)», 2012 г., ССQM-K120 (a,b) «CO₂ в воздухе на атмосферном уровне», 2017 г.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы нормативные ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 8.578—2014 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах

ГОСТ 12.1.004—91 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная безопасность. Общие требования

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

ГОСТ 12.2.007.0—75 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Изделия электротехнические. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.4.009—83 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 17.2.3.01—86 Охрана природы (ССОП). Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов

ГОСТ 9293—74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 9731—79 Баллоны стальные бесшовные большого объема для газов на $P_p \leq 24,5$ МПа (250 кгс/см²). Технические условия

ГОСТ 13861—89 Редукторы для газопламенной обработки. Общие технические условия

ГОСТ 17433—80 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности

ГОСТ 2768—84 Ацетон технический. Технические условия

ГОСТ 26703—93 Хроматографы аналитические газовые. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 13045—81 Ротаметры. Общие технические условия

ГОСТ Р 12.1.009—2009 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Термины и определения

ГОСТ Р 58144-2018 Вода дистиллированная. Технические условия

РД 52.04.154—88 Инструкция. Отбор и хранение проб воздуха на станциях фоновоего мониторинга

Примечания

При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверять действие ссылочных документов:

– стандартов – в информационной системе общего пользования – на официальном сайте федерального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарт», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году;

– нормативных документов Росгидромета и Комитета Союзного государства – по РД 52.18.5 «Перечень нормативных документов (по состоянию на 01.08.2012)» и ежегодно издаваемому информационному указателю нормативных документов, опубликованному по состоянию на 1 января текущего года.

Если ссылочный нормативный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться замененным. Если ссылочный нормативный документ отменен без замены,

то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины, определения и сокращения

3.1 В настоящем руководящем документе применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1.1 **метод газовой хроматографии**: Физико-химический метод разделения и анализа смесей, основанных на распределении их компонентов между двумя фазами – неподвижной и подвижной (газообразной), протекающей через неподвижную.

3.1.2 **рабочая градуировочная газовая смесь**: Газовая смесь, относительно которой градуируется прибор при регулярных измерениях.

3.1.3 **молярная доля компонента**: Отношение количества молей данного компонента к общему количеству молей всех компонентов. Молярная доля выражается в долях единицы.

3.1.4 **пробоотборные сосуды (фляги)**: Емкости для отбора проб атмосферного воздуха.

3.2 В настоящем руководящем документе введены и применены следующие сокращения:

- ВМО – Всемирная метеорологическая организация;
- ГСА ВМО – Глобальная служба атмосферы Всемирной метеорологической организации;
- ГХУ – газохроматографическая установка;
- ПИД – пламенно-ионизационный детектор;
- РГГС – рабочая градуировочная газовая смесь;
- СКО – среднее квадратическое отклонение;
- ЦКЛ ВМО – центральная калибровочная лаборатория ВМО.

4 Требования к показателям точности измерений

Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений с относительной расширенной неопределенностью, указанной в таблице 1.

Таблица 1 - Диапазоны измерений молярной доли метана и молярной доли диоксида углерода и относительная расширенная неопределенность измерений

Наименование компонента	Диапазон измерения молярной доли	Относительная расширенная неопределенность измерений U^0 при коэффициенте охвата $k = 2$
Вариант а		
Метан	От 1800 до 2000 млрд ⁻¹	0,3 %
Диоксид углерода	От 380 до 450 млн ⁻¹	0,2 %
Вариант б		
Метан	От 1800 до 4000 млрд ⁻¹	1,2 %
Диоксид углерода	От 380 до 600 млн ⁻¹	0,6 %

Примечание – Указанная неопределенность соответствует границам относительной суммарной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$.

5 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам и реактивам

5.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений:

– газохроматографическая установка (ГХУ) на базе газового хроматографа (далее - хроматограф) «Кристалл 5000.2» (ЗАО СКБ «Хроматек», г. Йошкар-Ола, 1.550.150 ТУ) ГОСТ 26703 с двумя пламенно-ионизационными детекторами с пределом детектирования, г/с, не более 2×10^{-12} по гептану;

– эталонные газовые смеси ВМО (вторичный эталон ЦКЛ ВМО) метана и диоксида углерода в сухом воздухе с молярной долей метана в диапазоне (1800 – 2000) млрд⁻¹, с расширенной неопределённостью, равной 3,5 млрд⁻¹ при $k = 2$ и молярной долей диоксида углерода в диапазоне (380 – 450) млн⁻¹, с расширенной неопределённостью, равной 0,20 млн⁻¹ при $k = 2$;

Примечание - Указанные в сертификате на вторичные эталоны ЦКЛ ВМО неопределённости охватывают неопределённости шкалы WMO-CH₄-X2004A для метана и шкалы WMO-CO₂-X2007 для диоксида углерода, используемых в сети наблюдений парниковых газов ВМО.

– искусственные газовые смеси метана и диоксида углерода в синтетическом воздухе – эталоны сравнения (ГСО 10768-2016) с молярной долей метана в диапазоне (1800 – 4000) млрд⁻¹ (с относительной расширенной неопределённостью 1,0 %) и с молярной долей диоксида углерода в диапазоне (380 – 600) млн⁻¹ (с относительной расширенной неопределённостью 0,5 %).

5.2 При выполнении измерений применяют следующие вспомогательные устройства:

– компрессор PURSUS, предназначенный для приготовления РГГС и обеспечивающий закачку воздуха до давления 120 атм, изготовитель Bauer Kompressoren (Германия);

– безмасляный компрессор «Membranpumpe 2» для закачки воздуха по газовой магистрали для анализа на хроматографе, изготовитель Wisa Hartmann & Braun AC, (Германия);

– безмасляный компрессор UN022 для перекачки пробы из пробоотборных сосудов, производитель KNF Neuberger Inc., (USA);

– насос, создающий разрежение не менее 10 кПа, для ввода пробы в хроматограф из пробоотборных сосудов без избыточного давления, изготовитель экспериментально-производственные мастерские Главной геофизической обсерватории им. А. И. Воейкова;

- разделительная колонка из нержавеющей стали, длиной 40 см, с внутренним диаметром $d = 2$ мм ;
- разделительная колонка из нержавеющей стали, длиной 30 см, с внутренним диаметром $d = 2$ мм;
- редуктор водородный баллонный БВО-80 по ГОСТ 13861;
- редуктор азотный баллонный БАЗО-5-40 [4] ;
- баллон стальной, емкость 40 дм³ по ГОСТ 9731 исполнение 1;
- пробоотборные сосуды (фляги) объемом 1,5 дм³ с электрополированной внутренней поверхностью, изготовленные Институтом вакуумной техники им. С. А. Векшинского по техническому заданию ГГО согласно рисунку А.1 (приложение А);
- пластиковые тедларовые мешки, вместимостью 5 дм³, производитель SKCINK (Англия), согласно рисунку А.2 (приложение А);
- металлопластиковая трубка «Декарон» производства «EATONCORP», США;
- ротаметр РМ-А-0.1 ГУЗ по ГОСТ 13045.

5.3 При выполнении измерений применяют следующие материалы и реактивы:

- азот газообразный высокой чистоты [5];
- водород газообразный высокой чистоты [6];
- воздух, сжатый по ГОСТ 17433, класс 0;
- полимерный сорбент CARBOXEN 1000 60/80, поставщик ЗАО «Хроматек», г. Йошкар-Ола;
- вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144;
- ацетон по ГОСТ 2768;
- безводные реактивы: хлористый кальций по [7] или хлорноокислый магний по [8] (наполнители для осушения проб воздуха).

Примечания

1 Допускается использование других средств измерений и вспомогательных устройств с аналогичными или лучшими метрологическими и техническими характеристиками.

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной документации с квалификацией не ниже указанной.

6 Метод измерений

6.1 Измерения выполняют методом газовой хроматографии без предварительного концентрирования. Разделение компонентов пробы проводят на колонках, заполненных сорбентом CARBOXEN, детектирование с помощью пламенно-ионизационных детекторов (ПИД). Используются две разделительные колонки и два детектора, что позволяет существенно сократить время анализа. Для регистрации пика диоксида углерода на детекторе ПИД используется никелевый катализатор, количественно конвертирующий диоксид углерода в метан. Мешающее влияние посторонних примесей в воздухе устраняется за счет полного их отделения на разделительной колонке.

Фоновый уровень концентраций диоксида углерода в 200 раз превышает фоновый уровень концентраций метана. При одинаковых объемах пробы сигнал (амплитуда) и время выхода пробы в канале диоксида углерода примерно во столько же раз будет выше сигнала в канале метана. Для уменьшения этой разницы используют пробоотборные петли различного объема: 0,12 мл в канале диоксида углерода и 4 мл в канале метана. В состоянии «продув петли» обе пробоотборные петли включены последовательно и продуваются одной пробой воздуха. Ввод пробы в хроматограф осуществляется по разным каналам. Газовая схема ГХУ приведена на рисунке А.3 (приложение А).

6.2 Количественный анализ проводят методом одноточечной градуировки, компарируя пробу воздуха с близкой по содержанию метана и диоксида углерода рабочей градуировочной газовой смесью (РГГС). Процедура приготовления РГГС и установления молярной доли метана и диоксида углерода в ней методом компарирования с эталонной смесью (вторичным эталоном ЦКЛ ВМО или эталоном сравнения (ГСО 10768-2016)) приведена в приложении Б.

6.3 В связи с высокими требованиями к точности измерений содержания парниковых газов при расчёте молярной доли компонентов вводится поправка, вычисляемая с помощью функции коррекции F_{corr} , и учитывающая нелинейность отклика детектора на количество измеряемого компонента. Описание определения F_{corr} приведено в приложении В.

7 Требования безопасности и охраны окружающей среды

7.1 При выполнении измерений необходимо соблюдать правила по технике безопасности на сети наблюдений Росгидромета [9] и требованиями безопасности, установленными в руководстве по эксплуатации хроматографа [10]. При работе с газами в баллонах под давлением соблюдать правила [11].

7.2 При работе с химическими реактивами следует соблюдать правила по технике безопасности по ГОСТ 12.1.007.

7.3 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и быть обеспечено средствами пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

8 Требования к квалификации операторов

8.1 К работам по настройке и эксплуатации ГХУ допускаются лица, имеющие техническое образование, прошедшие инструктаж и проверку знаний по работе с баллонами под высоким давлением, электрическими и электроизмерительными приборами и изучившие техническую документацию на хроматограф.

8.2 К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием, либо средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее трех лет, владеющие газохроматографическим методом анализа и освоивших методику.

9 Требования к условиям измерений

При проведении измерений в лаборатории должны соблюдаться следующие условия:

температура воздуха рабочего помещения, °С..... 20 ± 5
атмосферное давление, мм рт. ст.от 630 до 800
относительная влажность воздуха, %, не более.....90
напряжение электропитания (220 ± 5) В, частота ($50 \pm 0,5$) Гц.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Подготовка разделительных колонок

Разделительные колонки из нержавеющей стали промывают дистиллированной водой и ацетоном. Для просушивания колонки можно установить ее в камеру термостата хроматографа и продувать чистым воздухом при температуре $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Колонку заполняют полимерным

сорбентом под вакуумом, уплотняя его постукиванием по стенке. Концы колонки закрывают тампонами из стекловаты.

10.2 Подготовка хроматографа

10.2.1 Подготовку хроматографа к работе проводят в соответствии с его руководством по эксплуатации [10].

10.2.2 Для выполнения измерений должны быть установлены следующие параметры хроматографического анализа:

расход газа-носителя (азота) в канале CO_2 , мл/мин.....	45
расход водорода в канале CO_2 , мл/мин.....	35
расход газа-носителя (азота) в канале CH_4 , мл/мин.....	45
расход водорода в канале CH_4 , мл/мин.....	30
расход сухого воздуха, обеспечивающего работу ПИД, мл/мин,.....	300
рабочая температура ПИД-1, °С.....	200
рабочая температура ПИД-2, °С.....	200
рабочая температура разделительных колонок, °С.....	75
объем пробоотборной петли (анализируемой пробы):	
в канале метана, см^3	4
в канале диоксида углерода, см^3	0,12
При указанных параметрах	
время проведения анализа одной пробы, мин.....	4

10.3 Подготовка рабочих градуировочных газовых смесей

Процедура приготовления РГГС и установления в ней молярной доли метана и диоксида углерода приведена в приложении Б.

10.4 Отбор проб атмосферного воздуха

10.4.1 Отбор проб атмосферного воздуха осуществляется либо непосредственно в хроматограф по газовой магистрали, либо в специализированные металлические, предварительно вакуумированные, сосуды.

10.4.2 Отбор проб атмосферного воздуха по газовой магистрали

Воздух поступает в хроматограф по газовой магистрали, вход которой устанавливается в зависимости от поставленной задачи на расстоянии от нескольких метров до десятков метров над поверхностью земли. Газовая магистраль изготовлена с использованием металлопластиковой трубки «Декарон». Подача воздуха в хроматограф осуществляется безмасляным компрессором «Membranpumpe 2». Скорость подачи воздуха (~ 50 л/ч) контролируется по показаниям ротаметра, установленного в цепи газовой магистрали.

Для обеспечения усреднения содержания метана и диоксида углерода в воздухе за период 20–30 мин в соответствии с требованиями ГОСТ17.2.3.01 за этот период осуществляют отбор и хроматографирование не менее трех проб атмосферного воздуха.

10.4.3 Отбор проб в пробоотборные сосуды

10.4.3.1 На станциях фоновое мониторинга отбор проб осуществляется в пробоотборные сосуды (фляги) объемом 1,5 дм³, предварительно вакуумированные до 0,2 гПа. Конструкция фляг

обеспечивает сохранение указанной степени вакуумирования в течение не менее трех месяцев.

10.4.3.2 Отбор проб выполняется согласно РД 52.04.154. Отбор проб осуществляется путем открытия вентиля фляги с соблюдением предосторожностей, описанных в РД 52.04.154, обеспечивающих исключение искажающего пробу влияния оператора. Срок хранения проб не более трех месяцев.

10.4.3.3 При отборе проб атмосферного воздуха в районах расположения антропогенных и естественных источников отбор проб в пробоотборные сосуды осуществляется через буферную ёмкость для обеспечения усреднения содержания метана и диоксида углерода в воздухе за период 30 мин.

10.4.3.4 Атмосферный воздух закачивается в буферную емкость – пластиковый тедларовый мешок емкостью 5 дм³ в течение 30 мин с помощью безмасляного компрессора «Membranpumpе 2» с расходом около 140 см³/мин. После заполнения мешка его кран закрывается и к нему подсоединяется вакуумированная фляга. После открытия крана мешка, а затем вентиля фляги, отобранная в мешок проба переходит во флягу.

10.4.3.5 При анализе проб воздуха из пробоотборных сосудов проба воздуха перекачивается в буферную емкость - пластиковый тедларовый мешок. Перекачка производится безмасляным компрессором UN022. Буферная емкость подсоединяется к входу в хроматограф. Ввод пробы осуществляется за счет создания разрежения на выходе пробоотборной петли.

11 Порядок выполнения измерений

11.1 Перед каждым вводом анализируемой пробы воздуха и после неё (как в режиме непосредственной подачи пробы по газовой

магистрала, так и при анализе проб воздуха из пробоотборных сосудов) вводят соответствующую РГГС.

Пробоотборные петли продувают 5-кратным объёмом ($\approx 25 \text{ см}^3$) градуировочной смеси и останавливают поток для выравнивания давления в петлях с атмосферным. Через 7 с после остановки потока поворотом крана-дозатора вводят пробу градуировочной смеси в хроматограф. По окончании регистрации хроматограммы кран-дозатор возвращают в положение отбора пробы, продувают петлю исследуемой пробой атмосферного воздуха с тем же расходом и вводят её в хроматограф. Циклы, в которых анализ градуировочной смеси чередуется с анализом исследуемой пробы воздуха, выполняются автоматически с помощью блока автоматического управления.

Процедуру повторяют 5 раз, заканчивая регистрацией РГГС.

11.2 Определение значения амплитуд соответствующих пиков на хроматограммах и расчет молярной доли осуществляется с помощью специализированной программы обработки с автоматической записью результатов в файл отчета.

Образец хроматограммы пробы атмосферного воздуха приведен в приложении Г.

12 Обработка результатов измерений

12.1 Значение молярной доли компонента в анализируемой пробе воздуха рассчитывают по формуле

$$C_i = \frac{H(t) * C_{st} - F_{corr}}{H_{st}(t)} \quad (1)$$

$$H_{st}(t) = H_{st}(t_1) + \frac{H_{st}(t_2) - H_{st}(t_1)}{t_2 - t_1} (t - t_1) \quad (2)$$

где C_i – молярная доля компонента в атмосферном воздухе, определенная при i -ом вводе, млрд⁻¹ (для метана) или млн⁻¹ (для диоксида углерода);

C_{st} – молярная доля компонента в эталонной газовой смеси (или РГГС), млрд⁻¹ (для метана) или млн⁻¹ (для диоксида углерода);

$H(t)$ – амплитуда пика компонента на хроматограмме атмосферного воздуха при i -ом вводе (во время t), мВ;

$H_{st}(t)$ – амплитуда пика на хроматограмме эталонной газовой смеси (или РГГС), мВ, интерполированная на время t ;

t – время начала регистрации пробы атмосферного воздуха, мин;

t_1 – время начала регистрации эталонной газовой смеси, предшествующей регистрации пробы атмосферного воздуха, мин;

t_2 – время начала регистрации эталонной газовой смеси, следующей за регистрацией пробы атмосферного воздуха, мин;

F_{corr} – функция коррекции, учитывающая возможную нелинейность детектора, F_{corr} зависит от разности ΔC между молярной долей компонента в пробе и РГГС, $F_{corr} = f(\Delta C)$.

Процедура определения функции коррекции приведена в приложении В.

12.2 При анализе воздуха из пробоотборных сосудов проводится серия параллельных определений (не менее 5) и рассчитывается среднее значение молярной доли метана и диоксида углерода в атмосферном воздухе C , млрд⁻¹ или млн⁻¹, по формуле

$$C = \frac{\sum_{i=1}^5 C_i}{5} \quad (3)$$

Кроме того, рассчитывается среднее квадратическое отклонение результатов определений для проверки приемлемости результатов параллельных определений. Среднее квадратическое отклонение (СКО)

результатов параллельных определений не должно превышать 2 млрд⁻¹ для метана и 0,3 млн⁻¹ для диоксида углерода.

12.3 За результат измерений молярной доли в атмосферном воздухе принимают:

а) значение молярной доли для единичного определения при реализации режима непосредственной подачи пробы из атмосферного воздуха на анализ;

Примечание – В соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.3.01 за результат единичного измерения молярной доли компонента принимается среднее из результатов измерений трех проб, последовательно отобранных за 20-30 минутный период, усредняют.

б) среднее значение результатов параллельных определений молярной доли компонента при анализе воздуха из пробоотборных сосудов при условии соблюдения нормативов приемлемости результатов параллельных определений (12.2).

13 Оформление результатов измерений

Результат измерения представляют (в полном формате) в виде:

а) при проведении измерений в рамках ГСА ВМО - вариант а:

– $(C \pm U)$ млрд⁻¹, где $U = 0,003 \cdot C$ млрд⁻¹ для метана;

– $(C \pm U)$ млн⁻¹, где $U = 0,002 \cdot C$ млн⁻¹ для диоксида углерода;

б) при проведении измерений вне рамок ГСА ВМО - вариант б:

– $(C \pm U)$ млрд⁻¹, где $U = 0,012 \cdot C$ млрд⁻¹ для метана;

– $(C \pm U)$ млн⁻¹, где $U = 0,006 \cdot C$ млн⁻¹ для диоксида углерода.

Примечание – C – значение измеренной молярной доли компонента, а U – расширенная неопределенность измерений при коэффициенте охвата $k = 2$.

14 Контроль точности измерений

14.1 Контроль проводится перед каждой серией измерений. Под серией понимаются измерения, проводимые в течение рабочего дня.

14.2 Контроль проводится по вторичному эталону ЦКЛ ВМО с молярной долей компонента, максимально отличающейся от ее значения в РГГС для варианта а и по эталону сравнения (ГСО 10768–2016) для варианта б.

При этом в хроматограф вводят последовательно эталонную газовую смесь и РГГС. Процедуру повторяют 10 раз, заканчивая эталонной смесью.

14.3 Результат контроля признают удовлетворительным при выполнении двух условий:

а) СКО результатов параллельных определений не должно превышать:

- для метана – 2 млрд^{-1} ;
- для диоксида углерода – $0,3 \text{ млн}^{-1}$

б) модуль отклонения измеренного значения молярной доли компонента от приписанного значения не должен превышать:

- 1) для варианта а:
 - 2 млрд^{-1} для метана;
 - $0,3 \text{ млн}^{-1}$ для диоксида углерода;
- 2) для варианта б:
 - 20 млрд^{-1} для метана;
 - 2 млн^{-1} для диоксида углерода.

14.4 При получении неудовлетворительного результата, необходимо провести проверку герметичности газовых магистралей хроматографа и других соединений, определить функцию коррекции в соответствии с приложением В, а также проверить соответствие

рабочих характеристик хроматографа (уровень флуктуационных шумов, дрейф нулевого сигнала и пределы детектирования) методике поверки хроматографа [12]. После устранения выявленных неисправностей процедуру контроля повторяют.

15 Нормы времени на выполнение измерений

15.1 Расчет норм времени проведен без учета времени на установку и проверку технических параметров хроматографа, необходимого регулярного и периодического технического обслуживания ГХУ, подготовки РГГС и определение функции коррекции. При правильной эксплуатации ГХУ эти операции проводятся не чаще, чем 1 раз в течение от 0,5 до 1 года.

15.2 Нормы времени на измерение одной пробы воздуха без учета времени выхода ГХУ на рабочий режим представлены в таблице 2.

15.3 Контроль точности измерений проводится перед каждой серией измерений и занимает 45 мин.

Таблица 2 – Нормы времени на измерение одной пробы воздуха

Наименование операции	Нормы времени, мин
Подготовка средств измерения и вспомогательного оборудования	7
Контроль точности измерений	45
Цикл измерений в 5 повторностях	20
Обработка результатов измерений	1
Контроль качества результатов	2
Всего	30

Приложение А

(справочное)

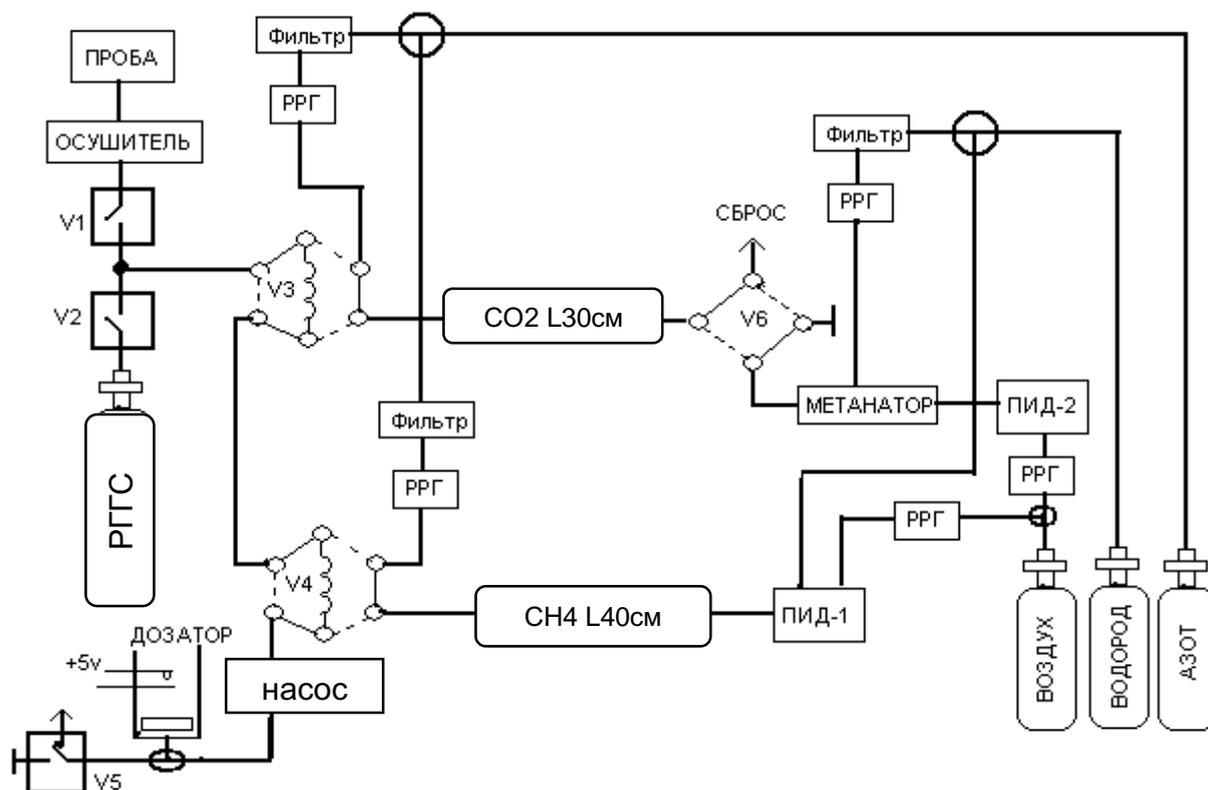
Вспомогательные устройства. Газовая схема газохроматографической установки



Рисунок А.1 – Пробоотборный сосуд (фляга)



Рисунок А.2 – Пластиковый тедларовый мешок



ПИД-1, ПИД-2 – пламенно-ионизационные детекторы, используемые в каналах метана и диоксида углерода;

V1, V2 – газовые краны, осуществляющие последовательный ввод РГС и анализируемой пробы;

V3, V4 – краны дозаторы в каналах диоксида углерода и метана с объемом петли 0,12 мл и 4 мл соответственно;

V5 – клапан включения дозатора пробы;

V6 – клапан сброса неударживаемой компоненты в канале диоксида углерода при вводе пробы в метанатор;

РРГ – регуляторы расхода газов;

Насос включается при продуве петли из сосуда без избыточного давления.

Рисунок А.3 – Газовая схема газохроматографической установки

Приложение Б (обязательное)

Процедура приготовления рабочей градуировочной газовой смеси

Б.1 Приготовление РГГС проводится посредством заполнения атмосферным воздухом специального баллона вместимостью 30–40 л до давления 120 атм. Заполнение осуществляется в зимнее время (температурах воздуха ниже минус 10 °С), когда парциальное давление водяного пара незначительно, и при направлениях ветра из сектора, свободного от антропогенных источников. В лаборатории филиала ГГО (в поселке Воейково) процедура проводится при восточных направлениях ветра, вход газовой магистрали устанавливается на крыше здания лаборатории на уровне 6 м над поверхностью земли. Заполнение баллона осуществляется с помощью компрессора PURSUS, патрон осушителя которого должен быть заполнен обезвоженным силикагелем.

Б.2 Установление значения молярной доли метана в РГГС проводится путем компарирования с эталонной газовой смесью – вторичным эталоном ЦКЛ ВМО. При этом проводится не менее 5 серий измерений в течение 2 мес.

При проведении каждой серии измерений в хроматограф вводят последовательно эталонную газовую смесь и РГГС. Процедуру повторяют 15 раз, заканчивая эталонной смесью.

Определение значений амплитуд соответствующих пиков на хроматограммах и расчет молярной доли метана и диоксида углерода осуществляется с помощью специализированной программы обработки.

Б.3 Значение молярной доли компонента (диоксида углерода и метана) в РГГС рассчитывается для каждого *i*-го ввода анализируемой газовой смеси по формуле:

$$C_{st,ij} = \frac{H_{st}(t) \times C_{\text{э}}}{H_{\text{э}}(t)} - F_{\text{corr}} \quad (\text{Б.1})$$

$$H_{\text{э}}(t) = H_{\text{э}}(t_1) + \frac{H_{\text{э}}(t_2) - H_{\text{э}}(t_1)}{t_2 - t_1} (t - t_1) \quad (\text{Б.2})$$

где $C_{st,ij}$ – молярная доля компонента в РГГС, определенная при *i*-ом вводе в *j*-ой серии, млрд⁻¹ (для метана) или млн⁻¹ (для диоксида углерода);

$C_{э}$ – молярная доля компонента в эталонной газовой смеси ЦКЛ ВМО, млрд⁻¹ (для метана) или млн⁻¹ (для диоксида углерода);

$H_{st}(t)$ – амплитуда пика компонента на хроматограмме РГГС при i -ом вводе (во время t), мВ;

$H_{э}(t)$ – амплитуда пика компонента на хроматограмме эталонной газовой смеси ЦКЛ ВМО, мВ, соответствующая времени t ;

t – время начала регистрации пробы РГГС, мин;

t_1 – время начала регистрации эталонной газовой смеси ЦКЛ ВМО, предшествующей регистрации РГГС, мин;

t_2 – время начала регистрации эталонной газовой смеси ЦКЛ ВМО, следующей за регистрацией РГГС, мин.

F_{corr} – функция коррекции, учитывающая возможную нелинейность детектора.

Процедура определения функции коррекции приведена в приложении В.

Б.4 Рассчитывают среднее значение результатов параллельных определений в j -ой серии $C_{st,j}$, и среднее квадратическое отклонение (СКО). За результат измерений молярной доли компонента в РГГС в серии принимают среднее значение при условии, что СКО не превышает:

– для метана - 2 млрд⁻¹;

– для диоксида углерода - 0,3 млн⁻¹;

Результаты измерения молярной доли фиксируют в журнале «Приготовление рабочей градуировочной газовой смеси».

Б.5 За результат измерений молярной доли метана в РГГС C_{st} , млрд⁻¹, принимают значение молярной доли метана, рассчитанное как среднее результатов 5 серий измерений, выполненных в течение 2 мес., при условии, что СКО не превышает 2 млрд⁻¹.

Б.6 За результат измерения молярной доли диоксида углерода в РГГС C_{st} , млн⁻¹, принимают значение молярной доли диоксида углерода, рассчитанное как среднее результатов 5 серий измерений, выполненных в течение 2 мес., при условии, что СКО не превышает 0,3 млн⁻¹.

Б.7 После установления значения молярной доли метана и диоксида углерода в РГГС на баллон с РГГС оформляется этикетка, где указано значение молярной доли метана и диоксида углерода, начальное давление в баллоне, минимальное допустимое при использовании остаточное давление и дата приготовления РГГС. Остаточное давление в баллоне не должно быть ниже 30 атм. При меньших значениях давления в баллоне возникает заметный дрейф концентраций.

Приложение В (обязательное)

Определение функции коррекции

В.1 В связи с высокими требованиями к точности измерений содержания парниковых газов в фоновых условиях необходимо контролировать свойства детекторов. Важным параметром детектора является функция отклика детектора на количество измеряемого компонента. В случае отклонения этой функции от линейной, результаты измерений необходимо корректировать.

В.2 Для определения нелинейности детектора используют набор эталонных газовых смесей ВМО с аттестованным содержанием диоксида углерода и метана. Набор должен включать не менее трех баллонов, содержание определяемых компонентов в которых должно быть в диапазоне, перекрывающем диапазон измерений, предусмотренный методикой.

В.3 Для определения нелинейности проводят измерения содержания определяемых компонентов в n -ой эталонной смеси $C_{n,лин}$ относительно рабочего стандарта (РГГС) с содержанием $C_{РГГС}$, определяющий содержание молярной доли в приближении линейного отклика детекторов ($C_{n,лин}$ – первый член в формуле (1), раздел 12).

По полученным результатам измерений строят зависимость

$$C_{n,лин} - C_{n,пр} = F_{corr}(\Delta C) \quad (B.1)$$

где $\Delta C = C_{n,лин} - C_{РГГС}$;

$C_{n,пр}$ – приписанное значение молярной доли компонента в n -ой эталонной смеси.

Корректированное значение молярной доли $C_{n,corr}$ получают из соотношения:

$$C_{n,corr} = C_{n,лин} - F_{corr}(\Delta C) \quad (B.2)$$

Примеры определения функции коррекции и ее учета приведены в таблице В.1 и таблице В.2. Из примеров видно, что учет нелинейности снижает ошибку измерения (сравнение столбцов $C_{n,лин}$ и $C_{n,corr}$ с $C_{n,пр}$).

В.4 Пример определения функции коррекции для диоксида углерода с использованием трех эталонных газовых смесей ВМО приведен в таблице В.1 и на рисунке В.1.

Таблица В.1 – Результаты измерений и расчетов для определения функции коррекции для диоксида углерода.

$C_{п,пр}$, млн ⁻¹	$C_{п,лин}$, млн ⁻¹	$(C_{п,лин} - C_{РГГС})$, млн ⁻¹	$(C_{п,лин} - C_{п,пр})$, млн ⁻¹	F_{corr} млн ⁻¹	$C_{п,corr}$ млн ⁻¹
461,0	462,2	59,0	1,2	1,284	460,9
412,5	412,4	10,5	-0,1	-0,128	412,5
376,2	374,8	-25,8	-1,4	-1,490	376,3
461,0	462,0	59,0	1,0	1,283	460,7
412,5	412,2	10,5	-0,3	-0,128	412,3
412,5	412,2	10,5	-0,3	-0,128	412,3
376,2	374,5	-25,8	-1,7	-1,490	376,0
461,0	462,3	59,0	1,3	1,283	461,0
412,5	412,3	10,5	-0,2	-0,128	412,4
376,2	374,6	-25,8	-1,6	-1,490	376,1
412,5	412,4	10,5	-0,1	-0,128	412,5
461,0	462,3	59,0	1,3	1,283	461,0
376,2	374,8	-25,8	-1,4	-1,490	376,3
412,5	412,4	10,5	-0,1	-0,128	412,5
461,0	462,1	59,0	1,1	1,283	460,8
376,2	374,6	-25,8	-1,6	-1,490	376,1
412,5	412,4	10,5	-0,1	-0,128	412,5

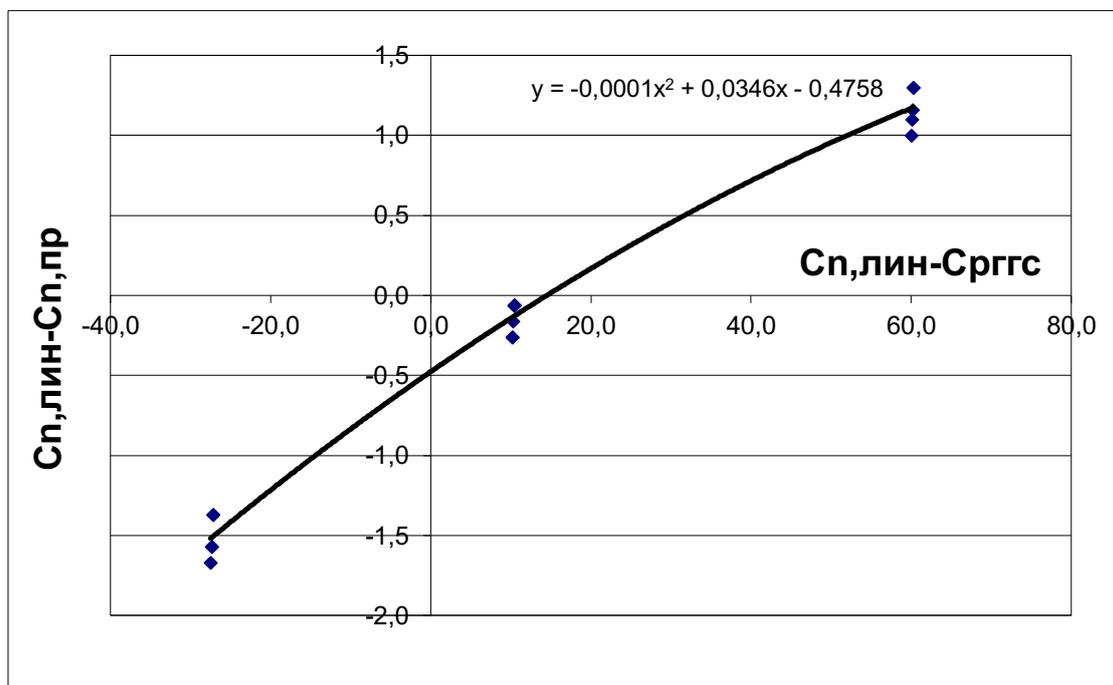


Рисунок В.1 – Функция коррекции для диоксида углерода

В.5 Пример определения функции коррекции для метана с использованием трех эталонных газовых смесей ВМО приведен в таблице В.2 и на рисунке В.2.

Таблица В.2 – Результаты измерений и расчетов для определения функции коррекции для метана

$S_{п,пр}$, млрд ⁻¹	$S_{п,лин}$, млрд ⁻¹	$(S_{п,лин} - S_{рггс})$, млрд ⁻¹	$(S_{п,лин} - S_{п,пр})$, млрд ⁻¹	F_{corr} млрд ⁻¹	$S_{п,corr}$ млрд ⁻¹
1797,4	1794,8	-111,6	-2,6	-1,749	1796,5
1996,5	1997,0	87,5	0,5	0,444	1996,7
1919,5	1919,8	10,5	0,3	0,160	1919,6
1797,4	1794,9	-111,6	-2,5	-1,749	1796,6
1996,5	1996,9	87,5	0,4	0,444	1996,5
1996,5	1996,9	87,5	0,4	0,444	1996,5
1919,5	1919,4	10,5	-0,1	0,160	1919,2
1797,4	1796,1	-111,6	-1,3	-1,749	1797,8
1996,5	1996,3	87,5	-0,2	0,444	1995,9
1919,5	1919,7	10,5	0,2	0,160	1919,5
1996,5	1996,7	87,5	0,2	0,444	1996,2
1797,4	1796,6	-111,6	-0,8	-1,749	1798,3
1919,5	1919,5	10,5	0,0	0,160	1919,3
1996,5	1997,4	87,5	0,9	0,444	1997,0
1797,4	1795,8	-111,6	-1,6	-1,749	1797,5
1919,5	1919,9	10,5	0,4	0,160	1919,7
1996,5	1997,4	87,5	0,9	0,444	1997,0

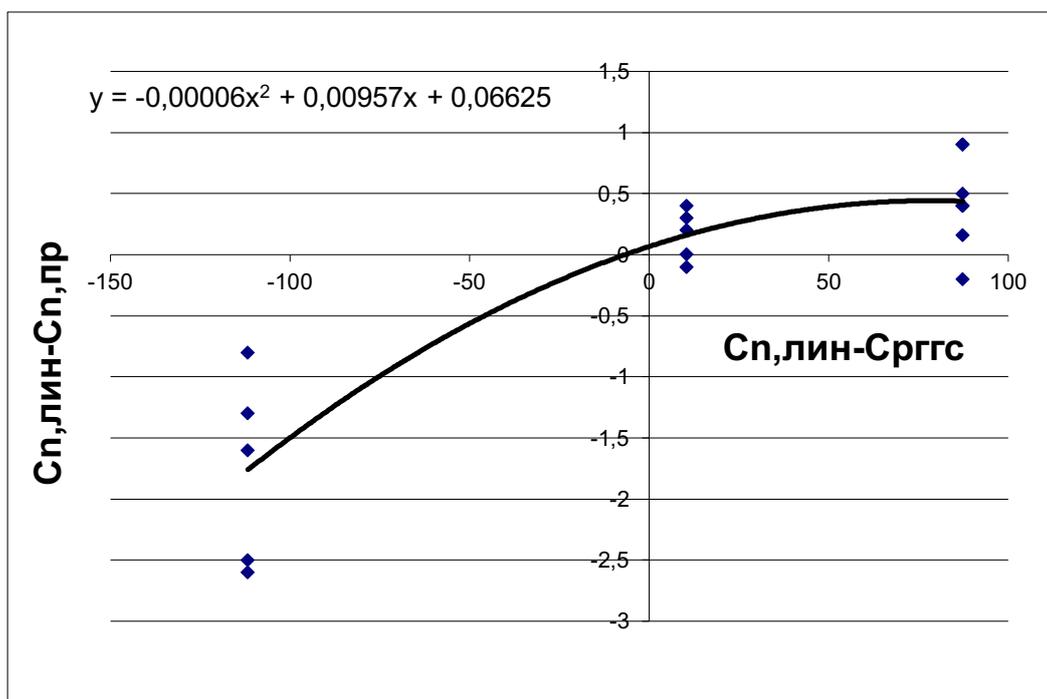
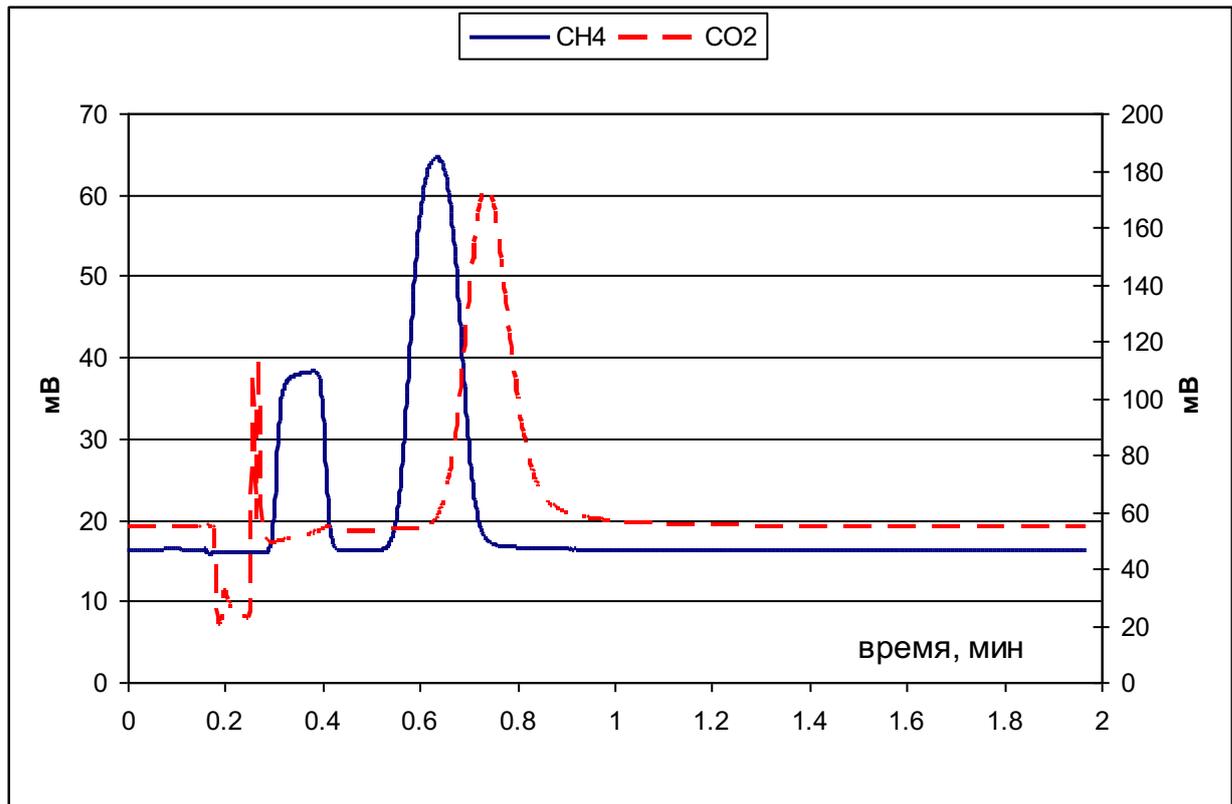


Рисунок В.2 – Функция коррекции для метана

Приложение Г

(справочное)

Образец хроматограмм пробы атмосферного воздуха



Левая шкала – ПИД-1 (метан), правая – ПИД-2 (диоксид углерода). Первый пик на хроматограмме метана – неударживаемые компоненты, второй пик – пик метана.

Рисунок Г.1 – Образец хроматограмм пробы атмосферного воздуха

Библиография

- [1] BMO, 2017. WMO Greenhouse Gases Bulletin. WMO GAW, October 2017, 8 p.
- [2] BMO, 2011. 15th WMO meeting of Experts on Carbon Dioxide, other Greenhouse gases and related tracers. Measurement techniques (Jena, Germany, 7-10 September 2009). WMO GAW report No. 194, WMO/TD – 1553, 267 p.
- [3] BMO, 2009. Revision of the World Data Centre for Greenhouse Gases Data Submission and Dissemination Guide. WMO GAW report No. 188 WMO/TD – 1507, 57 p.
- [4] ТУ 3645-032-00220531-97 Редукторы баллонные одноступенчатые малогабаритные для газопламенной обработки
- [5] ТУ 2114-004-05798345-2009 Азот газообразный высокой чистоты
- [6] ТУ 2114-016-78538315-2008 Водород газообразный ОСЧ марка В
- [7] ТУ 6-094711-81 Реактивы. Кальций хлористый (обезвоженный), чистый
- [8] ТУ 6-09-3880-75 Магний перхлорат ("Ангидрон, магний хлорнокислый)
- [9] Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. – Л.: Гидрометеиздат, 1983
- [10] Хроматограф Хроматэк-Кристалл 5000 исполнение 2. Руководство по эксплуатации. Часть 2. 214.2.840.039-01РЭ1. Использование по назначению. ЗАО СКБ Хроматэк, 2006
- [11] Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением» (утверждены приказом Федеральной службы по экологическому,

РД 52.04.875—2019

технологическому и атомному надзору от 25 марта 2014 года
№ 116)

- [12] Хроматограф Хроматэк-Кристалл 5000 исполнение 2. Методика
поверки 214.2.840.043Д

Ключевые слова: анализ атмосферного воздуха, молярная доля метана и диоксида углерода, мониторинг парниковых газов, газохроматографический метод, пробы атмосферного воздуха

Лист регистрации изменений

Поряд- ковый номер изме- нения	Номер страницы				Номер регистра- ции из- менения в ГОС, дата	Подпись	Дата	
	изме- ненной	заме- ненной	новой	анну- лиро- ванной			внесе- ния изменен ия	введе- ния изменен ия

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

FEDERAL STATE
UNITARY ENTERPRISE
"D.I.MENDELEYEV INSTITUTE
FOR METROLOGY"
(VNIIM)



ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
"ВНИИМ
им.Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА"

001431

Регистрационный номер аттестата аккредитации RA.RU.310494

19, Moskovsky pr.,
St. Petersburg,
190005, Russia

Fax: 7 (812) 713-01-14
Phone: 7 (812) 251-76-01
e-mail: info@vniim.ru
http:// www.vniim.ru

190005, Россия,
г. Санкт-Петербург
Московский пр., 19

Факс: 7 (812) 713-01-14
Телефон: 7 (812) 251-76-01
e-mail: info@vniim.ru,
http://www.vniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО CERTIFICATE

об аттестации методики (метода) измерений

№ 1074/207-(RA.RU.310494)-2019

Методика измерений молярной доли метана и диоксида углерода в пробах атмосферного воздуха методом газовой хроматографии, разработанная Федеральным государственным бюджетным учреждением «Главная геофизическая обсерватория им. А.И.Воейкова» (194021, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Карбышева, д. 7) и регламентированная в РД 52.04.875-2019 «Молярная доля метана и диоксида углерода в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений методом газовой хроматографии» (г. Санкт-Петербург, 2019 г., 37 с., включая лист утверждения на 2 с.), аттестована в соответствии с порядком, утверждённым приказом Минпромторга России от 15.12.2015 г. № 4091, и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований, проведенных при разработке методики, а также теоретических исследований.

Метрологические характеристики приведены на оборотной стороне свидетельства.

И.о. директора



А.Н. Пронин

«23» сентября 2019 г.

КОПИЯ

Таблица 1 - Метрологические характеристики

Наименование компонента	Диапазон измерений молярной доли компонента	Относительная расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата $k = 2$)*
Вариант а при проведении измерений в рамках Глобальной службы атмосферы Всемирной метеорологической организации (ГСА ВМО) с использованием вторичного эталона Центральной калибровочной лаборатории ВМО		
Метан	От 1800 до 2000 млрд ⁻¹	0,3 %
Диоксид углерода	От 380 до 450 млн ⁻¹	0,2 %
Вариант б для прочих измерений с использованием эталона сравнения по ГОСТ 8.578-2014 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах»**		
Метан	От 1800 до 4000 млрд ⁻¹	1,2 %
Диоксид углерода	От 380 до 600 млн ⁻¹	0,6 %

* Указанная неопределенность соответствует границам относительной суммарной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$. Бюджет неопределенности приведен в приложении к настоящему свидетельству на 6 листах. При оценивании неопределенности принимались во внимание данные, полученные при разработке первой версии методики (СТО 04.144-2017).

** Также по приказу Росстандарта от 14.12.2018 № 2664.

Примечание

Метрологическая сопоставимость результатов измерений при вариантах «а» и «б» реализации методики подтверждается международными сличениями: CCQM-K52 «Диоксид углерода в воздухе», 2006 г., CCQM-K82 «Метан в воздухе на атмосферном уровне (2ppm)», 2012 г., CCQM-K120(а, б) «CO₂ в воздухе на атмосферном уровне», 2017 г.

Таблица 2 - Нормативы

Наименование операции	№ пункта в методике	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Норматив	
Проверка приемлемости результатов параллельных определений при получении результата измерения	12.2	Среднее квадратическое отклонение результатов параллельных определений	метан	2 млрд ⁻¹
			диоксид углерода	0,3 млн ⁻¹
Контроль точности измерений (по эталону)	14.3	Среднее квадратическое отклонение результатов параллельных определений	метан	2 млрд ⁻¹
			диоксид углерода	0,3 млн ⁻¹
	14.3	Модуль отклонения измеренного значения молярной доли компонента от приписанного значения	вариант (а) метан	2 млрд ⁻¹
			диоксид углерода	0,3 млн ⁻¹
		вариант (б) метан	20 млрд ⁻¹	
		диоксид углерода	2 млн ⁻¹	

Методика измерений соответствует метрологическим требованиям к измерениям, установленным в ГОСТ Р 8.563 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений» и в Техническом задании на разработку методики измерений, утверждённом ФГБУ «ГГО».

Руководитель отдела координации работ по комплексному метрологическому обеспечению инновационных разработок

Ю.Г. Солонецкий

Руководитель сектора аттестации методик (методов) измерений

Г.Р. Нежиховский

Подписано в печать 26.03.2020. Формат 60×84 1/16. Гарнитура Arial. Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 2,09. Тираж 110 экз. Заказ № 959-20/26030.

Отпечатано в соответствии с предоставленными материалами в ООО «Амирит», 410004, г. Саратов, ул. Чернышевского, 88.