ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 16362— 2009

ВОЗДУХ АТМОСФЕРНЫЙ

Определение содержания полициклических ароматических углеводородов в виде твердых частиц методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

ISO 16362:2005
Ambient air — Determination of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons by high performance liquid chromatography
(IDT)

Издание официальное

БЗ 10—2009/762

Москва
Стандартинформ
2011

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Автономной некоммерческой организацией «Научно-исследовательский центр контроля и диагностики технических систем» (АНО «НИЦ КД») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 457 «Качество воздуха»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 3 декабря 2009 г. № 552-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 16362:2005 «Воздух атмосферный. Определение содержания полициклических ароматических углеводородов в виде твердых частиц методом высокоэффективной жидкостной хроматографии» (ISO 16362:2005 «Ambient air — Determination particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons by high performance liquid chromatography», IDT)

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2011

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Термины и определения . . . 1
3 Обозначения и сокращения . . . 2
3.1 Обозначения . . . 2
3.2 Сокращения . . . 2
4 Основные положения методики . . . 2
5 Реактивы, аппаратура и материалы . . . 2
6 Процедура измерений . . . 4
6.1 Отбор проб . . . 4
6.2 Подготовка проб . . . 4
6.3 Анализ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии . . . 5
7 Установление градуировочной функции и проверка правильности результатов измерений . . . 5
7.1 Качественный анализ . . . 5
7.2 Градуировка прибора . . . 5
7.3 Определение относительного коэффициента чувствительности и количественное определение . . . 5
7.4 Определение эффективности экстракции . . . 7
8 Вычисление массовой концентрации . . . 7
9 Метрологические характеристики . . . 7
9.1 Стандартные отклонения для всей методики измерений . . . 7
9.2 Пределы обнаружения . . . 7
10 Влияющие величины . . . 8
11 Обеспечение качества . . . 9
12 Протокол измерений . . . 9
Приложение A (справочное) Общая информация . . . 10
Приложение B (справочное) Примеры рабочих параметров системы для высокоэффективной жидкостной хроматографии при последовательно подсоединенных флуоресцентном и диодно-матричном детекторах . . . 11
Приложение C (справочное) Эффективность экстракции некоторых полициклических ароматических углеводородов . . . 14
Приложение D (справочное) Результаты повторных измерений . . . 15
Приложение E (справочное) Сравнительные измерения и проверка инвариантности распределения полициклических ароматических углеводородов . . . 17
Приложение F (справочное) Физические постоянные полициклических ароматических углеводородов . . . 18
Приложение G (справочное) Перечень колонок для высокоэффективной жидкостной хроматографии . . . 22
Библиография . . . 23

Введение

Некоторые полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) считаются потенциальными канцерогенами для человека. ПАУ попадают в атмосферу прежде всего в результате сгорания органического ископаемого топлива и древесины. Обычно массовая концентрация ПАУ, состоящих из двух или трех ароматических колец, в атмосферном воздухе в черте города составляет от десяти до нескольких сотен нанограммов на кубический метр (нг/м^3); для ПАУ с более сложной структурой (состоящих из четырех и более колец) она составляет, как правило, несколько нанограммов на кубический метр или менее. Давление насыщенных паров ПАУ при температуре 25 °С составляет от 10^{-2} кПа до менее чем 10^{-13} кПа. В атмосферном воздухе ПАУ, давление насыщенного пара которых превышает 10^{-8} кПа, могут быть распределены между газовой и твердой фазами. Распределение между фазами зависит от температуры и влажности окружающей среды, типа и содержания ПАУ и аэрозольных частиц, а также от времени пребывания ПАУ в атмосферном воздухе. ПАУ, особенно те, давление насыщенного пара которых составляет более 10^{-8} кПа, имеют тенденцию улетучиваться с фильтра во время отбора проб.

Настоящий стандарт применяют для определения содержания низколетучих ПАУ, ассоциированных с твердыми частицами, в отличие от ИСО 12884, который применяют для определения содержания ПАУ в газообразном состоянии. При применении настоящего стандарта расход воздуха при отборе проб может быть различным. Анализ проб проводят методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием детекторов на основе регистрации флуоресцентного излучения или поглощения в ультрафиолетовой области.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОЗДУХ АТМОСФЕРНЫЙ

Определение содержания полициклических ароматических углеводородов в виде твердых частиц методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Ambient air. Determination of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons by high performance liquid chromatography

Дата введения — 2010—12—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает требования к отбору, очистке и анализу проб для количественного определения содержания низколетучих ПАУ (ассоциированных с твердыми частицами) в атмосферном воздухе. При отборе проб используют устройства отбора проб малого или среднего/большого объема. Продолжительность отбора проб может составлять от 1 до 24 ч. Объемный расход при отборе проб может составлять от 1 до 4 м^3/ч (для «пробоотборника малого объема») или от 10 до приблизительно 90 м^3/ч (для «пробоотборника большого объема»). В любом случае линейная скорость потока у поверхности фильтра для улавливания твердых частиц должна составлять приблизительно 0,5—0,9 м/с.

Метод прошел валидацию для продолжительности отбора проб до 24 ч. Пределы обнаружения для индивидуальных ПАУ и стандартные отклонения, полученные на основе повторных измерений, приведены в 9.2 и приложении D соответственно.

В настоящем стандарте для ПАУ описаны отбор проб и анализ, которые включают улавливание ПАУ на фильтре с последующим анализом методом ВЭЖХ обычно с использованием флуоресцентного детектора (ФлД). Можно использовать диодно-матричный детектор (ДМД). Используют также совместно детекторы обоих типов (см. приложение В). При отборе проб улавливаются все твердые частицы.

Обычно соединения, имеющие точку кипения выше 430 °С (и давление насыщенного пара менее 10^{-9} кПа при температуре 25 °С), например хризен, бенз(*а*)антрацен, могут быть эффективно уловлены фильтром при низкой температуре окружающей среды (например, ниже 10 °С). При более высокой температуре (выше 30 °С, см. также [1]) количественно могут быть определены только ПАУ, имеющие точки кипения выше 475 °С (и давление насыщенного пара менее 10^{-10} при температуре 25 °С) (см. приложение F).

2 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

2.1 **холостой раствор** (blank value solution): Раствор, который содержит реактивы, используемые при подготовке серии проб, и компоненты, влияющие на измерение, с таким же или близким содержанием, как и в анализируемой пробе, но в который намеренно не было добавлено определяемое соединение.

2.2 **устройство отбора проб малого объема** (low-volume sampling device): Устройство для отбора проб с объемным расходом от 1 до 4 м^3/ч.

2.3 **устройство отбора проб среднего/большого объема** (medium/highvolume sampling device): Устройство для отбора проб с объемным расходом от 10 до приблизительно 90 м^3/ч.

Издание официальное

3 Обозначения и сокращения

3.1 Обозначения

A_i — площадь пика i-го компонента;
A_{IS} — площадь пика внутреннего стандарта;
ρ — массовая концентрация;
f — относительный коэффициент чувствительности, угловой коэффициент прямой;
m_i — масса i-го компонента;
m_{IS} — масса внутреннего стандарта;
M_r — относительная молекулярная масса (молекулярный вес);
V — объем.

3.2 Сокращения

УЭР — ускоренная экстракция растворителем;
т.т.к — температура точки кипения;
ДМД — диодно-матричный детектор (поглощение в УФ-области),
ФлД — флуоресцентный детектор;
ВЭЖХ — высокоэффективная жидкостная хроматография;
ПАУ — полициклический ароматический углеводород;
СРП — стандартная рабочая процедура;
УФ — ультрафиолетовый;
ВОЗ — Всемирная организация здравоохранения.

4 Основные положения методики

Для отбора проб используют устройства отбора проб при объемном расходе от 1 до приблизительно 90 м^3/ч. Твердые частицы, на которых адсорбируются ПАУ, улавливаются фильтрами из кварцевого или стекловолокна.

ПАУ экстрагируют, а полученный экстракт концентрируют. При необходимости экстракты могут быть очищены методом колоночной хроматографии с использованием силикагеля.

Содержание ПАУ определяют методом ВЭЖХ с использованием ДМД или ФлД. Для обеспечения качества результатов измерений добавляют внутренние стандарты.

5 Реактивы, аппаратура и материалы

5.1 Реактивы

5.1.1 Растворители для анализа: вода, ацетонитрил, толуол (все хроматографически чистые).

5.1.2 Растворители для подготовки проб: хроматографически чистый толуол, циклогексан и ацетонитрил.

На хроматограммах используемых растворителей не должно быть пиков мешающих веществ.

5.1.3 Гелий со степенью чистоты 99,999 % для дегазации растворителей.

Для предотвращения внесения мешающих веществ рекомендуется использовать металлические трубки.

5.1.4 Внутренний стандарт

При использовании ДМД: раствор индено(1,2,3-*cd*)флуорантена в толуоле с массовой концентрацией, например, 3 мкг/мл (см. 6.2).

При использовании ФлД: 6-метилхризен.

5.1.5 Вещества, используемые для построения градуировочной зависимости

Циклопента(*c,d*)пирен	CPP
Бенз(*a*)антрацен	BaA
Хризен	CHR
Бензо(*b*)флуорантен	BbF
Бензо(*j*)флуорантен	BjF
Бензо(*k*)флуорантен	BkF
Бензо(*a*)пирен	BaP
Бензо(*e*)пирен	BeP

Индено(1,2,3-*cd*)пирен	INP
Дибенз(*a,h*)антрацен	DBahA
Дибенз(*a,c*)антрацен	DBacA
Бензо(*g,h,i*)перилен	BghiP
Антантрен	ANT
Коронен	COR
Дибензо(*a,l*)пирен	DBalP
Дибензо(*a,l*)пирен	DBaiP
Дибензо(*a,e*)пирен	DBaeP
Дибензо(*a,h*)пирен	DBahP
Бензо(*a*)хризен (= пицен)	BaC

5.2 Аппаратура

5.2.1 Устройство отбора проб (серийно выпускаемое), состоящее из следующих частей.

5.2.1.1 Насадка для отбора проб, обычно включающая фильтр.

5.2.1.2 Система насосов, например диффузионный или турбинный насос.

5.2.1.3 Газовый счетчик для измерения объема пробы или устройство для измерения расхода.

5.2.1.4 Электронное или механическое устройство для установления постоянного потока.

5.2.1.5 Таймер для выбора начала и продолжительности отбора проб.

5.2.1.6 Пинцет с тупыми концами (необязательно) для переноса фильтров.

5.2.2 Аппаратура для подготовки проб

Экстракцию ПАУ (см. 7.2) проводят с использованием обычного лабораторного оборудования, в том числе:

5.2.2.1 Колб/дефлегматора, круглодонной колбы (вместимостью, например, 250 мл или 100 мл при использовании устройства с фильтром малого размера) с подходящим дефлегматором и лабораторной подогреваемой ванной или

5.2.2.2 Ультразвуковой ванны, химического стакана вместимостью, например, 50 или 100 мл или

5.2.2.3 Экстрактора Сокслета вместимостью, например, от 30 до 50 мл, с экстракционной гильзой, заполненной целлюлозой, круглодонной колбой (вместимостью 100 мл) с дефлегматором и лабораторной подогреваемой ванной или

5.2.2.4 Устройства УЭР для экстракции проб при повышенной температуре и высоком давлении.

5.2.2.5 Вакуумного насоса, например мембранного или водоструйного.

5.2.2.6 Центрифуги с пробирками вместимостью 20 мл (каждая).

5.2.2.7 Хроматографической колонки внутренним диаметром, например, 10 мм, длиной 230 мм (заполненной силикагелем).

5.2.3 Аппаратура для анализа

5.2.3.1 Высокоэффективный жидкостный хроматограф с устройством для поддержания изотермического режима работы колонок, системой очистки растворителя, насосной системой для работы в градиентном режиме, системой насосов ФлД или ДМД.

5.2.3.2 Разделительные колонки с сорбентом для обращенно-фазовой хроматографии, оптимизированные для анализа ПАУ (см. приложение G).

5.2.3.3 Регистрирующее устройство с экраном и принтером/самописцем для сбора, обработки, хранения и интерпретации данных и возможностью последующей корректировки базовой линии.

5.2.3.4 Газохроматографические микрошприцы, пригодные для введения аликвот растворов.

5.3 Материалы

5.3.1 Фильтр для улавливания твердых частиц из кварцевого или стекловолокна с эффективностью улавливания частиц не менее 99,9 % для частиц диаметром менее 0,5 мкм, без связующего органического вещества, пригодный для выбранного устройства отбора проб (круглой или квадратной формы).

Примечание — Фильтры, покрытые или пропитанные политетрафторэтиленом (ПТФЭ), были использованы [2] для улавливания твердых частиц с ПАУ. Для использования этих фильтров, вместо вышеупомянутых, их рабочие характеристики должны быть подтверждены пользователем.

5.3.2 Сорбент для колоночной хроматографии

Силикагель высокой степени чистоты типа 60 с частицами диаметром от 70 до 200 мкм; за 24 ч до применения к силикагелю следует добавить воду, массовая доля которой должна составлять 15 %. Для заполнения колонки приготавливают 10 г суспензии увлажненного силикагеля в 40 мл циклогексана. Встряхиванием из суспензии удаляют пузырьки воздуха и затем ею заполняют хроматографическую колонку. Перед использованием циклогексан откачивают до тех пор, пока уровень жидкости не снизится до поверхности слоя силикагеля.

6 Процедура измерений

6.1 Отбор проб

Выбирают устройство отбора проб, соответствующее цели измерений.

Маркируют каждый фильтр для улавливания твердых частиц в лаборатории и с помощью пинцета помещают его в соответствующий фильтродержатель. Маркирующий материал не должен экстрагироваться. Фильтр закрепляют с помощью фиксирующего кольца. Помещают фильтродержатель со вставленным в него фильтром в чашку Петри и помещают ее в герметичный контейнер (тару) для транспортирования к месту отбора проб. На месте отбора проб вставляют фильтродержатель с фильтром в насадку для отбора проб, подсоединенную к всасывающей трубке, и закрепляют его.

В зависимости от цели измерений устанавливают время отбора проб от 1 до 24 ч. Одновременно включают насос и таймер.

Если устройство регулирования потока используется вместе со счетчиком общего объема пробы, то объем пробы вычисляют на основе показаний счетчика в начале и конце отбора проб.

Если устройство регулирования потока используется вместе с расходомером, то объем пробы вычисляют на основе среднего значения расхода (вычисленного по значениям расхода, полученным, по крайней мере, в начале и конце отбора проб) и истекшего времени отбора проб.

Следует также использовать расходомер для проверки правильности работы устройства регулирования потока в начале и конце отбора проб.

По окончании отбора проб насос выключают. Фильтродержатель с экспонированным фильтром извлекают из насадки для отбора проб. Фильтродержатель с фильтром (экспонированной стороной фильтра вверх) снова кладут в чашку Петри и помещают ее в герметичный контейнер (тару) для транспортирования. Контейнер транспортируют в горизонтальном положении. В лаборатории извлекают экспонированный фильтр из фильтродержателя с помощью пинцета.

Перед экстракцией фильтр хранят в темном месте при температуре не выше или ниже температуры окружающей среды.

Не менее 10 % анализируемых проб или, по крайней мере, одна проба для каждого места отбора проб, если в этом месте отбирается не более 10 проб, должны быть холостыми пробами.

6.2 Подготовка проб

Проверяют чистоту фильтров и стеклянной посуды, а также чистоту растворителей и реактивов. Для этого на неэкспонированный фильтр наносят раствор внутреннего стандарта и проводят полный анализ этого фильтра (для получения холостого показания).

Холостые показания не учитывают при вычислениях, но они не должны превышать 10 % результата анализа реальной пробы или 10 % предельно допустимого значения для определяемого соединения.

Пробы и растворы проб во время подготовки защищают от прямого воздействия света.

Для экстракции фильтр помещают в круглодонную колбу вместимостью 250 мл, добавляют в нее 150 мл толуола (или при использовании фильтров малого размера в колбу вместимостью 100 мл добавляют 70 мл толуола) и затем вводят 50 мл раствора внутреннего стандарта (см. 5.2.2). Толуол особенно эффективен для экстракции ПАУ [3]. Если для экстракции используют другие растворители (например, дихлорметан, ацетонитрил), то эффективность методики должна быть подтверждена с использованием эталонов NIST (Национальный институт стандартов и технологий США). Подсоединяют дефлегматор к колбе и нагревают содержимое колбы до температуры кипения в течение приблизительно 20 мин. Отделяют экстракт от фильтрующего материала и частиц пыли путем фильтрования.

Экстракция количественно также может быть проведена и другими методами:

- в экстракторе Сокслета (толуол: 8 ч, по крайней мере, 10 циклов в час);
- в химическом стакане, помещенном в ультразвуковую ванну (толуол: в течение, по крайней мере, 15 мин);
- в ультразвуковой ванне с последующим центрифугированием. Фильтр разрезают на части, помещают их в центрифужные пробирки и добавляют в каждую по 15 мл толуола. Пробирки помещают в ванну и экстрагируют 15 мин. Затем их центрифугируют (10 мин со скоростью 3000 об/мин), а растворитель декантируют. Всю процедуру экстракции повторяют. Полученные экстракты растворителя объединяют;
- методом УЭР. Фильтр помещают в сосуд для экстракции и экстрагируют толуолом при температуре 150 °С.

Все методы должны быть оценены на соответствие данному стандарту.

Концентрируют раствор толуола при пониженном давлении (например, 13 кПа) до объема в несколько микролитров. Весь этап испарения осуществляют под постоянным наблюдением.

Примечание — Если произошло полное испарение экстракта растворителя, а сухой остаток остался на некоторое время под вакуумом, то возможна потеря некоторых ПАУ.

Если необходима дальнейшая очистка, добавляют 2 мл циклогексана.

Раствор циклогексана вводят с помощью шприца в предварительно подготовленную колонку с силикагелем (см. 5.2.2.7). Затем внутренние стенки колбы ополаскивают 2 мл циклогексана, а смывы вводят с помощью шприца в колонку с силикагелем. Проводят элюирование с использованием 100 мл циклогексана. Для удаления циклогексана элюат упаривают до объема в несколько миллилитров, а затем выпаривают в потоке азота практически до сухого остатка. Затем остаток растворяют в подходящем растворителе для ввода в ВЭЖХ колонки, например, в 100 мкл ацетонитрила.

Примечание — Если происхождение пробы воздуха известно и содержание мешающих веществ незначительно, то нет необходимости проводить очистку с использованием колонки с силикагелем.

Если анализ экстракта проводят не сразу после его получения, то его следует хранить в холодильнике. Перед анализом экстракт выдерживают при комнатной температуре до достижения теплового равновесия.

6.3 Анализ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Аликвоту пробы (например, 20 мкл) вводят в хроматограф.

Пример рабочих параметров ВЭЖХ системы для анализа с последовательно подсоединенными ФлД и ДМД приведен в приложении В.

7 Установление градуировочной функции и проверка правильности результатов измерений

7.1 Качественный анализ

Условия разделения подбирают с помощью многокомпонентных градуировочных растворов (см. 5.1.5), что позволяет провести требуемое разделение определяемых соединений.

Сначала компонент в пробе идентифицируют путем сравнения времени его удерживания с временем удерживания такого же соединения в градуировочном растворе, проанализированном при таких же условиях. Устанавливают идентичность состава образца и градуировочного раствора.

Массовая концентрация градуировочных растворов (в зависимости от цели измерений) должна составлять:

- от 2 до 200 нг/мл при использовании ФлД;
- от 20 до 1000 нг/мл при использовании ДМД.

7.2 Градуировка прибора

Готовят градуировочные растворы с различными массовыми концентрациями каждого нового определяемого *i*-го вещества в ацетонитриле. Градуировка не охватывает все этапы проведения измерений. С градуировочными растворами обращаются так же, как с растворами проб.

Начиная с наименьшего значения массовой концентрации, вводят градуировочный раствор в хроматограф три раза. Вводимый объем, а также другие параметры, используемые при проведении градуировки и анализа пробы, поддерживают постоянными.

Градуировочные характеристики должны быть представлены в виде графика. Для этого откладывают результаты измерений A_i (площади пиков в условных единицах) для каждого *i*-го вещества по оси ординат, а соответствующие значения массовой концентрации m_i *i*-го вещества по оси абсцисс. При использовании внутреннего стандарта по оси ординат откладывают отношения результатов измерения A_i *i*-го вещества к A_{is} внутреннего стандарта, а по оси абсцисс — отношения соответствующих значений массовой концентрации m_i *i*-го вещества к m_{is} внутреннего стандарта.

Полученные уравнение базовой линии и коэффициент корреляции используют при вычислении результата измерений.

При использовании электронной системы интегрирования определенные площади пиков проверяют на правдоподобие путем сравнения с хроматограммой. Результаты измерения хранят в виде исходных данных для обеспечения возможности повторного интегрирования.

7.3 Определение относительного коэффициента чувствительности и количественное определение

Перед проведением анализа определяют относительные коэффициенты чувствительности для ПАУ путем введения, по крайней мере, трех раз градуировочного раствора с известным содержанием определяемых компонентов и внутренним стандартом (например, 6-метилхризен при использовании ФлД или индено(1,2,3-*cd*) флуорантен при использовании ДМД). Относительные коэффициенты

чувствительности для i-го ПАУ f_i вычисляют на основе площадей пиков на хроматограмме и соответствующих масс веществ по формуле

$$f_i = \frac{A_{iS}\, m_{ic}}{A_{ic}\, m_{iS}}, \quad (1)$$

где A_{iS} — площадь пика внутреннего стандарта на хроматограмме градуировочного раствора;

A_{ic} — площадь пика i-го ПАУ на хроматограмме градуировочного раствора;

m_{ic} — масса i-го ПАУ в градуировочном растворе;

m_{iS} — масса внутреннего стандарта в градуировочном растворе.

Средние значения относительных коэффициентов чувствительности, полученные по результатам трехкратного введения градуировочного раствора, используют при дальнейшем анализе.

Количественное определение ПАУ в экстрактах проб проводят методом внутреннего стандарта. Перед подготовкой пробы в нее добавляют внутренний стандарт известной массы (например, 6-метилхризен при использовании ФлД или инден(1,2,3-*cd*)флуорантен при использовании ДМД). Масса вводимого внутреннего стандарта должна быть эквивалентна утроенной или пятикратной массе бенз[*a*]пирена. Ориентировочное значение, которое следует взять за основу, — от 1 до 10 нг/м^3 бензо[*a*]пирена в пробе.

Массу i-го ПАУ в экстракте пробы m_{iE} вычисляют по формуле

$$m_{iE} = \frac{f_i\, A_{iE}\, m_{ISE}}{A_{ISE}}, \quad (2)$$

где A_{ISE} — площадь пика внутреннего стандарта на хроматограмме для экстракта пробы;

m_{ISE} — масса внутреннего стандарта в экстракте пробы;

A_{iE} — площадь пика i-го ПАУ на хроматограмме для экстракта пробы.

Для контроля измерительной процедуры в начале серии анализов и после анализа каждых 10—15 проб проводят контрольный анализ с использованием градуировочных растворов.

Чтобы провести градуировку в полном соответствии с измерительной процедурой, переносят, по крайней мере, одну аликвоту одного градуировочного раствора в круглодонную колбу вместимостью 250 мл (при использовании устройства отбора проб среднего/большого объема) или в круглодонную колбу вместимостью 100 мл (при использовании устройства отбора проб с малым расходом), после этого добавляют 150 или 70 мл толуола соответственно и встряхивают для перемешивания. Затем добавляют в колбу внутренний стандарт, помещают в нее холостой фильтр и приготавливают смесь в соответствии с 6.2. Должны быть использованы вся аппаратура и реактивы и проведены все этапы, которые обычно применяются при рутинном анализе. Отклонения относительных коэффициентов чувствительности f_i, получаемые при градуировке по полной измерительной процедуре, не должны отличаться друг от друга более чем на 10 %. Если отклонения превышают 10 %, то система подлежит проверке. После выяснения причины несоответствия проводят повторную градуировку по полной измерительной процедуре.

Градуировку следует проводить с использованием многокомпонентного градуировочного раствора (см. 5.1.5), который содержит определяемое вещество. Градуировочная характеристика должна быть линейной во всем диапазоне измерений методики.

В настоящем стандарте полная процедура измерений включает все этапы, начиная с подготовки фильтра. Однако невозможно включить отбор проб в этап градуировки.

Диапазон значений, в котором градуировочная характеристика линейна, определяют, по крайней мере, при пяти значениях массовой концентрации. Градуировочная характеристика, определенная для какого-либо вещества, будет действительна только для диапазона значений массовой концентрации, в котором проводилась градуировка. Более того, градуировочная характеристика зависит от рабочих параметров хроматографической системы и должна регулярно проверяться. При постоянных измерениях достаточно корректировать градуировочную характеристику по одной точке.

Градуировка с использованием стандартных растворов с различными массовыми концентрациями в линейном диапазоне детектора позволяет получить информацию о рабочих параметрах. Обычно сигнал по определяемому соединению в пробе должен попадать в линейный диапазон используемого детектора. Если это требование не выполняется, то соответствующая запись должна быть внесена в протокол контроля качества.

Массовую концентрацию идентифицированного соединения в пробе вычисляют путем сравнения интенсивности (площади пика) на хроматограмме с интенсивностью сигнала от референтного соединения.

Результат определения концентрации не зависит от этапов подготовки пробы, потерь при подготовке, неточностей при введении растворов и, в некоторых случаях, от влияния матрицы.

При использовании в качестве детектора ДДМ применение внутреннего стандарта может оказаться неэффективным, поскольку не все ПАУ являются флуоресцирующими.

Вещество, используемое в качестве внутреннего стандарта, должно иметь физические и химические свойства (поведение при экстракции, давление насыщенного пара, время удерживания, отклик детектора), аналогичные свойствам определяемого вещества. В пробе не должны присутствовать вещества с одинаковым временем удерживания. Массу внутреннего стандарта, добавленного перед проведением анализа, подбирают в соответствии с целью измерения; массовую концентрацию выбирают такой, чтобы сигнал по внутреннему стандарту попадал в линейный диапазон детектора и был больше сигнала определяемого вещества, но меньше, чем десятикратное значение сигнала по определяемому веществу.

Часто бывает сложно выбрать вещество для использования в качестве внутреннего стандарта. Однако при использовании ФлД в качестве внутреннего стандарта рекомендуется 6-метилхризен, а при использовании ДМД — инден [1,2,3-*cd*] флуорантен.

7.4 Определение эффективности экстракции

Для проверки процедуры подготовки пробы определяют эффективность экстракции наиболее распространенных и значимых ПАУ путем введения стандартных растворов на чистые фильтры. Соединения экстрагируют и анализируют приведенным выше методом. Эффективность экстракции должна составлять от 50 % до 150 %. Пробы, для которых эффективность экстракции составляет менее 50 % или более 150 %, должны быть отбракованы. Некоторые результаты лабораторных испытаний приведены в таблице С.1, приложение С.

8 Вычисление массовой концентрации

Массовую концентрацию *i*-го компонента ρ_i, мкг/м^3, вычисляют по формуле

$$\rho_i = \frac{m_i}{V}, \tag{3}$$

где m_i — масса *i*-го компонента, мкг [см. формулу (1)];

V — объем пробы, м^3.

Если объем пробы необходимо привести к нормальным условиям (давлению 101,325 кПа и температуре 273,15 К) или другим стандартным условиям, то давление, температуру, влажность или другие параметры измеряют во время отбора проб по необходимости.

9 Метрологические характеристики

9.1 Стандартные отклонения для всей методики измерений

Подготовленные экстракты анализируют с применением метода ВЭЖХ в сочетании с ФлД или ДМД. Линейный диапазон устанавливают с учетом области применения и ожидаемых концентраций ПАУ. Рабочий диапазон детекторов ФлД и ДМД различен. Предел обнаружения у ДМД значительно выше, чем у ФлД. Преимуществом ДМД является более широкий линейный рабочий диапазон.

Аналитические характеристики методики анализа зависят от количества и содержания аналитов в вводимых экстрактах, а также от режима работы детекторов и конструкции конкретного детектора. При использовании ДМД эти характеристики также зависят от выбора длин волн и ширины аналитических линий, а также разрешающей способности детекторов. При использовании ФлД характеристики зависят от выбора длин волн, интенсивности возбуждающего света, а также от геометрии детектора. В соответствии с измерительной задачей рабочий диапазон должен быть установлен путем подбора конкретного детектора. Нижний предел рабочего диапазона определяется пределом обнаружения. Верхний предел рабочего диапазона можно измерить, разбавляя растворы.

В качестве примера в таблице D.1 приведены результаты двух параллельных измерений для ПАУ, количественно определенных с использованием ДМД, с указанием стандартных отклонений и средних значений.

9.2 Пределы обнаружения

Для методики, наиболее часто применяемой при проведении натурных исследований, должны быть достижимы следующие пределы обнаружения (отношение сигнал/шум = 3/1): при объеме вводимой пробы 20 мкл:

Таблица 1 — Пределы обнаружения

ПАУ	ФлД, нг/мл	ДМД, нг/мл
Бенз[*a*]антрацен	4	50
Хризен	4	50
Бензо[*b*]флуорантен	4	100
Бензо[*k*]флуорантен	4	50
Бензо[*a*]пирен	4	100
Дибенз[*a,h*]антрацен	4	25
Бензо[*ghi*]перилен	4	50
Индено[1,2,3-*cd*]пирен	4	50
Коронен	10	20

Для определения вышеприведенных пределов обнаружения применялись следующее оборудование и рабочие параметры:

a) Параметры

ВЭЖХ (бинарная система) с ДМД и ФлД
Колонка: Vydac 201 TP 52 (длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм)
Поддерживаемая температура: 20 °С
Расход: 1,5 мл/мин
Объем вводимой пробы: 20 мкл

b) Градиент: ацетонитрил/вода

Время, мин	Ацетонитрил (объемная доля, %)	Вода (объемная доля, %)
3	50	50
10	100	0
18	100	0
20	50	50

c) Параметры детектирования на ФлД

Соединение	Длина волны возбуждающего излучения, нм	Длина волны испускаемого излучения, нм
Бенз[*a*]антрацен	260	420
Хризен	260	420
6-метилхризен	260	420
Бензо[*e*]пирен	260	420
Бензо[*k*]флуорантен	290	430
Дибенз[*a,h*]антрацен	290	430
Бензо[*ghi*]перилен	290	430
Индено[1,2,3-*cd*]пирен	250	500
Коронен	290	430

10 Влияющие величины

Индивидуальные ПАУ с высокой реакционной способностью могут разлагаться на фильтре во время улавливания и последующего хранения. Это, в частности, относится к следующим веществам, на которые распространяется настоящий стандарт: циклопента[*c,d*]пирен, антантрен, бензо[*a*]пирен, дибенз[*a,h*]антрацен. Для предотвращения дальнейшего разложения ПАУ фильтры анализируют по возможности сразу после отбора проб.

При высокой температуре окружающего воздуха можно ожидать снижение эффективности извлечения компонентов с температурой кипения < 475 °С (и давлением насыщенного пара выше 10^{-9} кПа при 25 °С).

Если в пробе атмосферного воздуха присутствуют алкилированные ПАУ, они могут элюироваться вместе с аналитами, однако такая проблема встречается редко.

Воздействие тепла, озона, диоксида азота (NO_2) и ультрафиолетового излучения может привести к разложению ПАУ при отборе, хранении и подготовке проб. Способы решения этих проблем описывают в рамках стандартной рабочей процедуры, подготовленной пользователем. По возможности, во избежание фоторазложения ПАУ во время анализа в лаборатории, устанавливают лампы накаливания или флуоресцентные лампы с УФ-фильтрами (не пропускающими излучение с длиной волны менее 365 нм).

Примечание — Химически активные газы, такие как озон или оксиды азота, могут вызвать разложение ПАУ на фильтре во время отбора проб [4] — [8]. Были отмечены значительные потери бензо[*a*]пирена при воздействии озона.

Курение в лаборатории или в примыкающих помещениях во время подготовки и анализа пробы приводит к дополнительному загрязнению проб с ПАУ.

11 Обеспечение качества

Пользователь стандарта должен разработать методические руководства к стандартным рабочим процедурам (СРП)[1], в которых должны быть описаны следующие виды деятельности в лаборатории: сборка, градуировка и работа системы отбора проб (с указанием изготовителя и модели используемого оборудования); подготовка, очистка, хранение и обработка реактивов для отбора проб и самих проб; сборка, градуировка и работа ВЭЖХ системы (с указанием изготовителя и модели используемого оборудования); положения по регистрации и обработке данных (с указанием используемых аппаратных и программных средств ЭВМ).

Методические руководства к СРП должны содержать поэтапные инструкции и быть доступны и понятны для персонала, проводящего измерения. Методические руководства к СРП должны соответствовать требованиям настоящего стандарта.

Свежие градуировочные растворы готовят не реже чем один раз в два месяца, а их состав проверяют по серийно выпускаемым стандартным образцам смесей ПАУ[2].

Градуировочные растворы анализируют до и после каждой серии проб.

Для контроля стабильности работы аналитической системы/оператора к очищенному экстракту пробы перед началом анализа добавляют 6-метилхризен при использовании ФлД и инденo[1,2,3-*cd*]флуорантен при использовании ДМД. Результаты должны быть нанесены на контрольные карты.

Эффективность извлечения заменителей ПАУ, добавленных в пробы перед экстракцией и анализом, необходимо тщательно контролировать, чтобы гарантировать эффективность процедур подготовки и анализа проб. Эффективность извлечения заменителей ПАУ должна составлять от 75 % до 125 %. Пробы, для которых эти значения составляют менее 50 % или более 150 %, должны быть отбракованы.

Приблизительно 10 % экстрактов проб повторно анализируют методом ВЭЖХ для проверки прецизионности, относящейся к аналитической процедуре.

Для обеспечения точности, относящейся к аналитической процедуре, необходимо периодически анализировать общепринятый стандартный образец[3].

12 Протокол измерений

Протокол измерений должен содержать, по крайней мере, следующую информацию:

a) полную идентификацию пробы;

b) ссылку на настоящий стандарт или другие дополнительные стандарты;

c) указание места, продолжительности отбора проб и объема прокачанного воздуха;

d) значения атмосферного давления и температуры, при необходимости (раздел 8);

e) результат измерения;

f) описание любых необычных обстоятельств, замеченных в ходе определения;

g) описание любых действий, не включенных в настоящий или ссылочные стандарты или рассматриваемых как необязательные.

---

[1] Standard Operating Procedure (SOP). В Российской Федерации СРП эквивалентна методике измерений (МВИ).

[2] NIST 1674d является примером продукции, выпускаемой серийно. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой данной продукции со стороны ИСО.

[3] NIST SRM 1649a «Городская пыль» является примером продукции, выпускаемой серийно. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой данной продукции со стороны ИСО.

Приложение А
(справочное)

Общая информация

ПАУ выделяются при нагревании органического материала в отсутствие кислорода (пиролизе) либо при неполном сгорании (при недостатке кислорода в микрообластях топливовоздушной смеси), а также при превращении веществ растительного происхождения в уголь (процесс образования минерального масла и угля).

Информацию о распространенности и химическом составе ПАУ можно найти в [3], [4], [9], [10].

Методика измерения массовой концентрации ПАУ, приведенная в настоящем стандарте, была апробирована в отношении времени отбора проб в рамках проектов научно-исследовательских разработок [11—14], [16] (см. также приложение Е).

Приведенная ниже информация может быть полезной при практическом применении аналитической методики, установленной настоящим стандартом.

В зависимости от цели измерений содержания загрязнителей воздуха (измерения по контролю за превышением ПДК или измерения с целью выяснения причин этих превышений, измерения в рамках эпидемиологических исследований и т.д.) интерес могут представлять различные ПАУ.

В случае бензо[*а*]пирена, соединения, наиболее часто определявшегося при ранее проводимых анализах загрязнений воздуха, необходимо уделять внимание значениям его массовой концентрации, поскольку они могут быть использованы в качестве показателей канцерогенной активности смесей ПАУ, постоянно присутствующих в окружающем воздухе. Согласно отчету в Директивах по качеству воздуха ВОЗ [5] бензо[*а*]пирен является показателем канцерогенного потенциала выбросов ПАУ применительно к заболеваемости раком легких, если рассматриваются выбросы коксохимических предприятий.

Приложение В
(справочное)

Примеры рабочих параметров системы для высокоэффективной жидкостной хроматографии при последовательно подсоединенных флуоресцентном и диодно-матричном детекторах

Отбор проб:	объем пробы атмосферного воздуха 360 м^3, продолжительность отбора проб 24 ч (устройство отбора проб со средним расходом)	
Фильтр:	диаметр 120 мм, из стекловолокна, экстракция в толуоле, обработка в ультразвуковой ванне в течение 1 ч	
Очистка:	силикагель 60 (с размером частиц от 0,063 до 0,200 мм), циклогексан	
Колоночная хроматография		
Колонка:	MZ-PAH C18[1], длиной 250 мм, внутренним диаметром 3 мм, с частицами наполнителя размером 5 мкм	
Температура термостата:	30 °С	
Растворитель:	вода/ацетонитрил	
Расход:	0,5 мл/мин	
Градиент:	60 % ацетонитрила	2 мин
	60 % → 100 %	26 мин
	100 %	17 мин
Объем пробы:	20 мкл	

УФ-детектор ДМД:

Длина волны для пробы, нм	Длина волны сравнения, нм
385	500
290	500

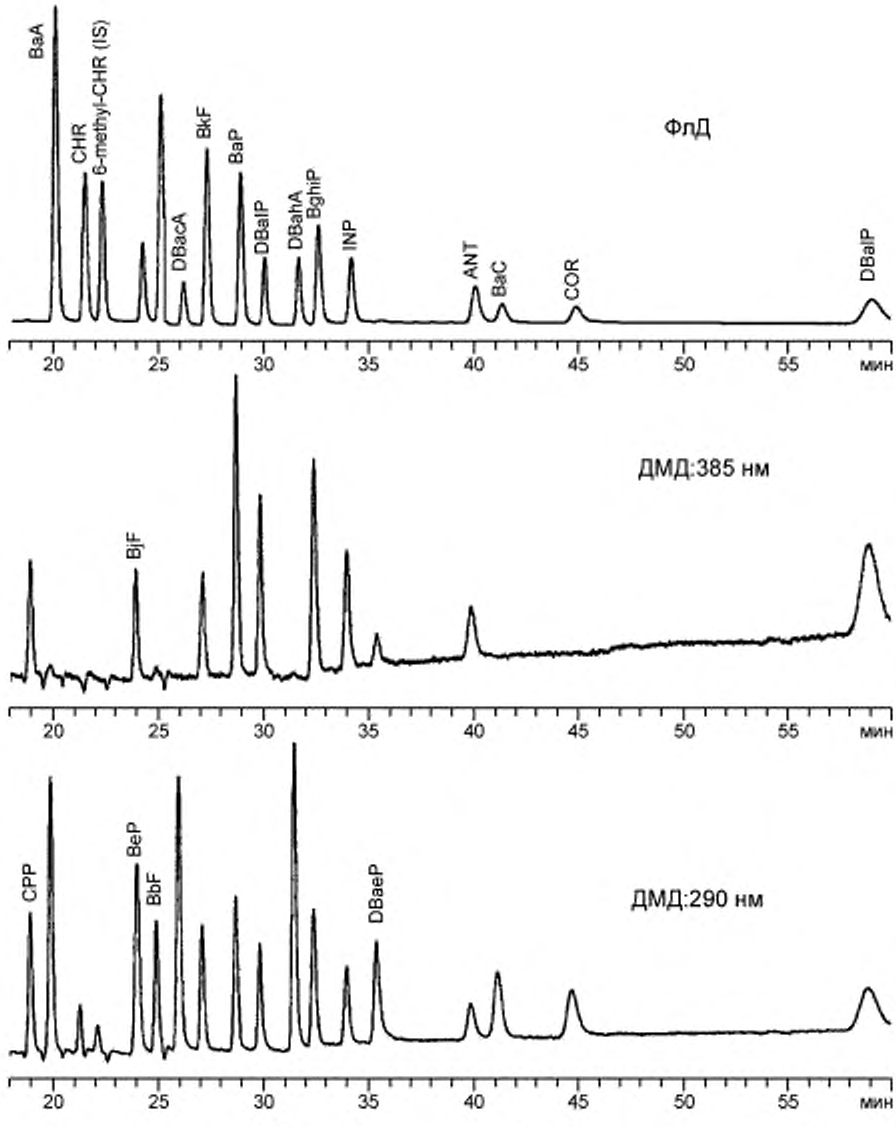
Флуоресцентный детектор ФлД, типа HP 1100[2]:

Время, мин	Длина волны возбуждающего излучения, нм	Длина волны испускаемого излучения, нм
13,50	270	440
18,50	260	420
25,00	290	430
33,00	250	500
38,00	290	430

Хроматограммы градуировочной смеси и пробы воздуха, полученные с этими параметрами, приведены на рисунках В.1 и В.2. Сокращения приведены в приложении F.

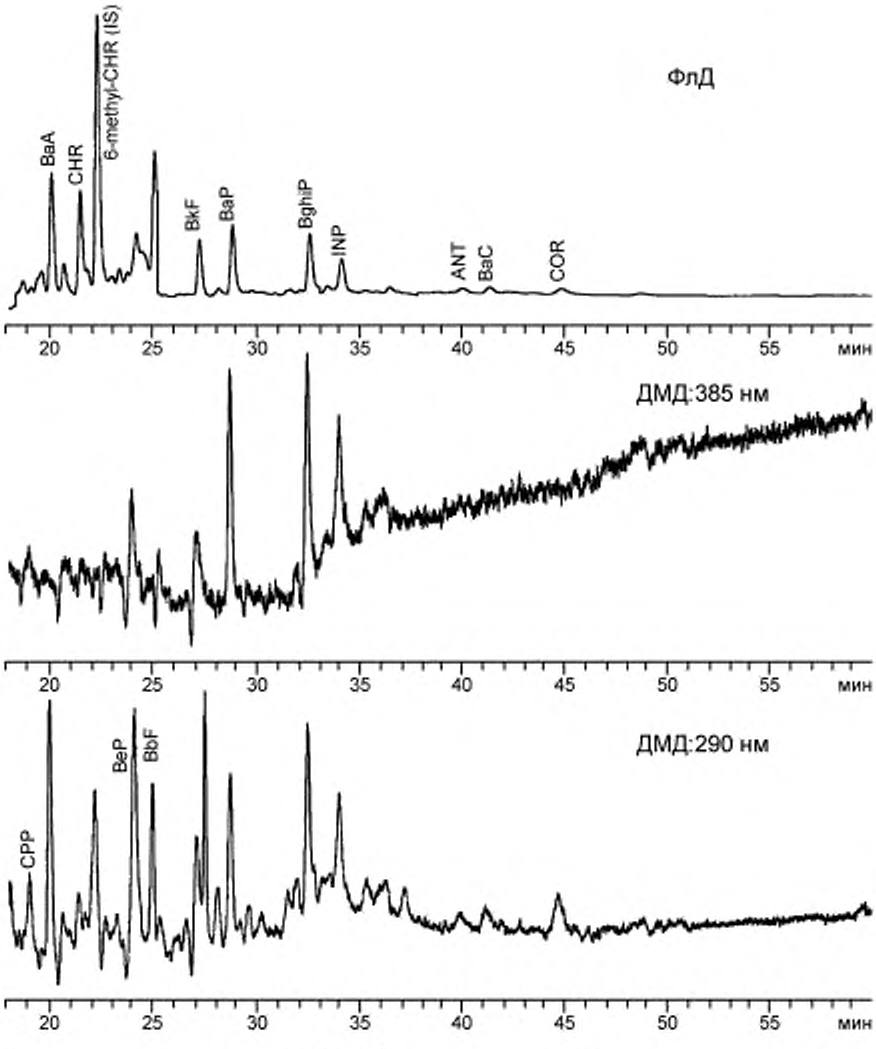
[1] MZ-PAH — аналитическая хроматографическая колонка производства фирмы MZ-Analysentechnik, г. Майнц, Германия.

[2] Детектор ФЛД типа HP 1100 — детектор производства компании «Хьюлетт Паккард», США.



CPP	10,80 нг	DBalP	8,00 нг
BaA	11,11 нг	DBahA	10,91 нг
CHR	10,61 нг	BghiP	10,94 нг
DBalP	7,00 нг	INP	10,20 нг
6-methyl-CHR (IS)	13,20	DBaeP	10,24 нг
BbF	10,84	ANT	10,20 нг
BeP	10,19 нг	BaC	10,00 нг
BjF	10,70 нг	COR	7,20 нг
DBacA	8,60 нг	DBaiP	10,24 нг
BkF	11,32		
BaP			

Рисунок В.1 — Хроматограмма градуировочной смеси ПАУ



CPP	0,060 нг/м^3	DBalP	n.d.
BaA	0,101 нг/м^3	DBahA	n.d.
CHR	0,183 нг/м^3	BghiP	0,011 нг/м^3
6-methyl-CHR (IS)	0,426 нг/м^3	INP	0,133 нг/м^3
BbF	0,150 нг/м^3	DBaeP	n.d.
BeP	0,185 нг/м^3	ANT	0,038 нг/м^3
BjF	n.d.	BaC	0,106 нг/м^3
DBacA	n.d.	COR	0,271 нг/м^3
BkF	0,081 нг/м^3	DBaiP	n.d.
BaP	0,132 нг/м^3		

n.d.: не обнаруживается

Рисунок В.2 — Хроматограмма пробы воздуха

Приложение С
(справочное)

Эффективность экстракции некоторых полициклических ароматических углеводородов

Эффективность экстракции некоторых ПАУ приведена в таблице С.1.

Таблица С.1 — Эффективность экстракции

Соединение	%	Соединение	%	Соединение	%
Дибензо[*a,l*]пирен[a)]	36	Циклопента[*cd*]пирен	80	Бензо[*ghi*]перилен	83
Антантрен	68	Дибенз[*a,h*]антрацен	80	Хризен	84
Бенз[*b*]нафто[2.1-*d*]тиофен	70	Бензо[*e*]пирен 1,2-Бензопирен	81	Бензо[*a*]пирен	86
Индено[1,2,3-*cd*]пирен	73	Дибенз[*a,c*]антрацен[a)]	81	Бенз[*a*]антрацен Тетрафен	90
Перилен[a)]	76	Коронен	81	Бензо[*k*]флуорантен	90
Дибензо[*a,e*]пирен[a)]	79	Трифенилен	82	Безо[*b*]флуорантен	92
Число измерений = 4					
[a)] Число измерений = 2.					

Приложение D
(справочное)

Результаты повторных измерений

Параллельные измерения содержания ПАУ проводились на станции «Neumarkt» в Кёльне (Германия) в феврале 1992 г. Результаты измерений и их стандартные отклонения приведены в таблице D.1, а оценки результатов — в таблице D.2. Продолжительность отбора каждой пробы составляла 24 ч при объемном расходе 16 м^3/ч. Анализ проводили по вышеприведенной методике.

Таблица D.1 — Значения массовой концентрации ПАУ и стандартные отклонения результатов повторных измерений

Номер пробы	Соединение														
	TRI	CPP	BaA	CHR	BHT	BjF	BeP	BbF	BkF	BaP	DBahA	BghiP	INP	ANT	COR
	Массовая концентрация в атмосферном воздухе, нг/м^3														
N 1a*)	1,2	2,5	1,6	2,6	0,8	1,4	1,3	2,0	1,1	0,1	0,3	3,3	1,8	0,1	1,2
N 1b*)	2,0	4,0	2,5	4,4	1,1	2,8	2,1	3,6	1,6	1,0	0,2	5,0	3,1	1,0	2,0
N 2a	0,3	2,6	6,4	6,28	2,0	2,8	2,7	5,9	2,6	2,3	0,1	6,9	2,6	0,7	3,1
N 2b	2,6	2,7	6,2	6,23	2,2	2,4	2,7	5,9	2,8	2,1	0,1	6,7	2,6	0,7	2,9
N 3a	2,8	16,3	7,4	7,7	2,2	4,8	3,3	6,5	2,8	2,7	1,1	8,9	3,8	2,7	3,9
N 3b	2,9	16,0	7,2	7,8	2,2	4,7	3,2	6,2	2,7	2,5	1,1	8,5	3,7	2,4	3,4
N 4a	0,9	5,3	2,3	2,6	1,0	1,1	1,2	2,2	0,9	0,8	0,1	3,0	1,2	0,3	2,0
N 4b	3,7	4,9	5,9	6,4	1,9	3,9	3,5	6,0	2,3	2,1	0,2	8,1	3,4	1,7	3,1
N 5a	2,4	2,8	5,0	6,2	2,0	1,7	2,9	5,0	1,7	1,4	0,2	6,1	2,9	0,4	2,3
N 5b	2,4	3,2	4,3	6,3	2,1	3,3	2,9	4,9	1,7	1,3	0,1	6,1	3,1	0,5	2,4
N 6a	2,9	2,7	2,9	4,2	1,8	2,4	1,4	3,0	1,4	0,8	0,3	2,5	1,4	0,4	1,1
N 6b	2,6	2,4	2,6	3,7	1,7	2,1	1,4	2,8	1,2	0,7	0,2	2,3	1,3	0,4	0,7
N 7a	3,7	6,5	6,2	8,2	3,3	7,2	2,8	5,7	2,3	1,8	0,4	5,1	2,8	1,0	2,1
N 7b	3,2	5,1	4,9	6,7	2,8	3,7	2,2	4,4	1,9	1,3	0,4	3,8	1,91	0,7	1,3
N 8a	2,8	9,7	5,0	7,1	2,5	3,1	2,5	4,9	2,0	1,5	0,4	5,2	2,9	0,9	1,8
N 8b	2,7	9,3	4,9	7,0	2,5	3,2	2,5	4,7	1,9	1,6	0,1	5,1	2,9	0,8	2,0
N 9a	2,8	12,8	5,0	7,2	2,2	3,3	2,8	4,9	1,8	1,7	0,8	6,9	3,2	0,9	2,5
N 9b	3,1	9,8	5,3	7,7	2,4	3,3	3,0	5,2	1,9	1,7	0,1	7,0	3,4	1,0	2,6
N 10a	3,5	14,9	5,8	8,1	2,7	4,2	3,2	5,8	2,2	2,0	0,1	7,8	3,9	1,4	3,7
N 10b	3,1	14,6	5,2	7,2	2,4	3,6	2,9	5,3	1,9	1,8	0,9	6,9	3,5	1,3	2,8
N 11a	4,6	19,7	8,3	11,9	3,9	5,6	4,9	8,5	3,3	2,9	1,4	10,7	5,3	2,0	3,8
N 11b	4,4	19,7	7,8	11,3	3,7	4,9	4,5	8,0	3,1	2,7	1,3	10,0	4,9	1,9	4,1
N 12a	3,4	14,0	5,6	8,0	2,5	3,8	3,3	5,8	2,1	1,9	0,1	7,5	3,7	1,4	2,8
N 12b	3,3	13,3	5,4	7,7	2,4	3,7	3,1	5,5	2,0	1,8	0,1	6,9	3,4	1,2	2,5
$\overline{\rho}$	2,8	8,9	5,2	6,8	2,3	3,5	2,8	5,1	2,0	1,7	0,4	6,3	3,0	1,1	2,5
σ	0,8	0,8	0,9	1,0	0,3	1,1	0,5	0,9	0,3	0,3	0,2	1,2	0,6	0,3	0,4
σ_{rel}	27,5	8,9	16,5	14,1	11,4	30,4	18,9	17,9	15,9	20,3	54,1	18,7	18,5	30,1	16,0

*) Соседние числа представляют собой парные результаты измерений.

Сокращения N1a и N1b относятся к приборам 1 и 2; $\overline{\rho}$ — среднее арифметическое; σ — стандартное отклонение; σ_{rel} — относительное стандартное отклонение (относящееся к $\overline{\rho}$).

Таблица D.2 — *t*-статистика разностей результатов парных измерений из таблицы D.1 для вычисления вероятности *P* (%) соответствия

Соединение	|*t*|	Критическое значение	Отличаются значительно?	*P*, %
TRI	1,268	2,201	Незначительно	23,1
CPP	1,298	2,201	Незначительно	22,1
BaA	0,163	2,201	Незначительно	87,3
CHR	0,488	2,201	Незначительно	63,5
BHT	0,409	2,201	Незначительно	69,0
BjF	0,038	2,201	Незначительно	97,1
BeP	0,644	2,201	Незначительно	53,3
BbF	0,504	2,201	Незначительно	62,4
BkF	0,478	2,201	Незначительно	64,2
BaP	0,163	2,201	Незначительно	87,3
DBahA	0,428	2,201	Незначительно	67,7
BghiP	0,423	2,201	Незначительно	68,0
INP	0,594	2,201	Незначительно	56,4
ANT	0,790	2,201	Незначительно	44,6
COR	0,240	2,201	Незначительно	81,5
Примечание — Если |*t*| < критического значения, то значения отличаются незначительно.				

Приложение Е
(справочное)

Сравнительные измерения и проверка инвариантности распределения полициклических ароматических углеводородов

Е.1 Общие положения

Приведенная в стандарте процедура измерений была валидирована по продолжительности отбора проб [11], по выбору фильтров, по влиянию оксидантов и определению максимальных объемов проб. Полученные результаты были подтверждены исследованиями [12], [13], [14]. Было также подтверждено постоянство профиля выделения ПАУ (постоянный состав ПАУ) для отбора проб продолжительностью до 24 ч.

Из-за различной химической и фотохимической активности ПАУ и различий в давлении их насыщенных паров при увеличении времени отбора проб возрастает вероятность химического разложения (окисления, нитрования), а также потерь за счет испарения (улетучивания) ПАУ, уже осевших на фильтре [5]. Частичное разложение индивидуальных ПАУ (например, бензо[*b*]нафто[2,1-*d*]тиофена, циклопента[*cd*]пирена, антантрена) можно выявить, проверив, является ли распределение ПАУ по составу [9] стабильным или изменяется в течение выбранного периода отбора проб. Для проверки сравнивают профиль выделения ПАУ в пробе, отобранной за весь период отбора проб, с профилями ПАУ в пробах, отобранных последовательно в течение более коротких интервалов времени в пределах этого периода на одном месте (например, отбор одной пробы в течение 24 ч и отбор 24 проб за каждый следующий час).

Е.2 Подобие профилей загрязнения воздуха ПАУ

Очевидное подобие распределений по содержанию профилей ПАУ (т.е. соотношения значений массовой концентрации индивидуальных ПАУ) было неоднократно описано в разных публикациях [5], [9], особенно в случае среднегодовых значений. Эти ранее сделанные наблюдения были подтверждены детальным исследованием [15] с использованием различных статистических методов анализа результатов измерений, проведенных в рамках определения загрязненности воздуха ПАУ.

Различные источники выделения ПАУ, такие как коксохимические заводы, бытовые устройства для сжигания дров или автотранспорт, имеют различные профили по составу и содержанию выделяемых ПАУ. Примером этого может служить разброс результатов измерений для индивидуальных соединений, полученных в течение 24 ч на многочисленных контрольно-измерительных станциях, а также вычисленные для более длительного периода времени года. Это было также продемонстрировано для переменных метеорологических условий. Очевидно в течение длительного периода времени имеет место «усреднение» различий в профилях. В исследованиях [15] регрессионным методом на всех 85 контрольно-измерительных станциях были вычислены корреляции между значениями массовой концентрации бенз[*a*,*h*]антрацена и пяти других часто присутствующих в воздухе ПАУ (бензо[*e*]пирена, бенз[*a*]антрацена, бибенз[*a*,*h*]антрацена, бензо[*ghi*]перилена, коронена), а также корреляции между значениями массовой концентрации бензо[*a*]пирена и суммой значений массовых концентраций пяти других ПАУ. Разброс среднегодовых значений массовой концентрации индивидуального соединения, полученных на конкретной станции, около линии регрессии бенз[*a*]пирен/ΣПАУ, которая служила критерием качества, оказался незначительным и составил не более 20 %. Таким образом, различия между профилями, полученными на конкретной станции, были по порядку величины таковыми, что различия во влияниях ПАУ на загрязнение воздуха в переводе на бензо[*a*]пирен по мнению медиков не выявлены и в настоящее время.

Приложение F
(справочное)

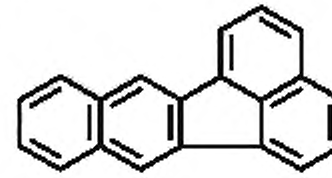
Физические постоянные полициклических ароматических углеводородов

Бенз[*a*]антрацен Молекулярная формула: Регистрационный № CAS[1]: т.т.к., °C: Точка плавления, °C: Давление насыщенного пара (кПа при 25 °C)	 $C_{18}H_{12}$ 56-55-3 400 160,7 $1,5 \times 10^{-8}$
Хризен Молекулярная формула: Регистрационный № CAS: т.т.к., °C: Точка плавления, °C: Давление насыщенного пара (кПа при 25 °C)	 $C_{18}H_{12}$ 218-01-9 448 253,8 $5,7 \times 10^{-10}$
Бензо[*b*]флуорантен Молекулярная формула: Регистрационный № CAS: т.т.к., °C: Точка плавления, °C: Давление насыщенного пара (кПа при 25 °C)	 $C_{20}H_{12}$ 205-99-2 481 168,3 $6,7 \times 10^{-8}$
Бензо[*f*]флуорантен Молекулярная формула: Регистрационный № CAS: т.т.к., °C: Точка плавления, °C. Давление насыщенного пара (кПа при 25 °C)	 $C_{20}H_{12}$ 205-82-3 480 165,4 $2,0 \times 10^{-9}$

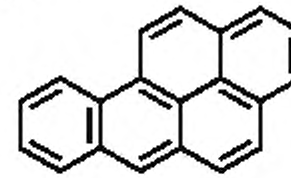
[1] Номер по CAS — уникальный численный идентификатор химических соединений, присваиваемый CAS (Химической реферативной службой).

Бензо[*k*]флуорантен Молекулярная формула: Регистрационный № CAS: т.т.к., °С Точка плавления, °С: Давление насыщенного пара (кПа при 25 °С)	 $C_{20}H_{12}$ 207-08-9 480 215,7 $2,1 \times 10^{-8}$
Бензо[*a*]пирен Молекулярная формула: Регистрационный № CAS: т.т.к., °С: Точка плавления, °С: Давление насыщенного пара (кПа при 25 °С)	 $C_{20}H_{12}$ 50-32-8 496 178,1 $7,3 \times 10^{-10}$
Индено[1,2,3-*cd*]пирен Молекулярная формула: Регистрационный № CAS: т.т.к., °С: Точка плавления, °С: Давление насыщенного пара (кПа при 25 °С)	 $C_{22}H_{12}$ 193-39-5 536 163,6 $1,3 \times 10^{-11}$
Дибенз[*a*,*h*]антрацен Молекулярная формула: Регистрационный № CAS: т.т.к., °С: Точка плавления, °С: Давление насыщенного пара (кПа при 25 °С)	 $C_{24}H_{14}$ 53-70-3 524 266,6 $1,3 \times 10^{-11}$
Дибенз[*a*,*c*]антрацен Молекулярная формула: Регистрационный № CAS: т.т.к., °С: Точка плавления, °С: Давление насыщенного пара (кПа при 25 °С)	 $C_{24}H_{14}$ 215-58-7 518 205-207 $1,3 \times 10^{-12}$

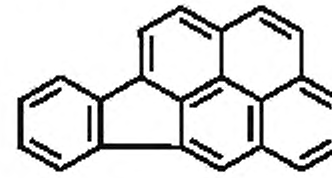
BkF



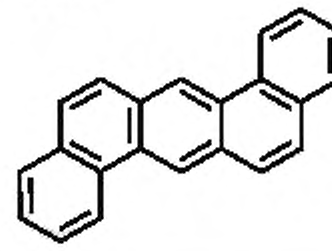
BaP



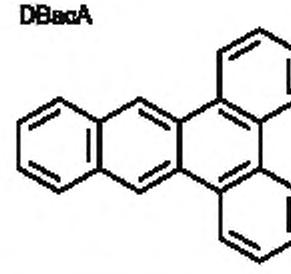
INP



DBahA



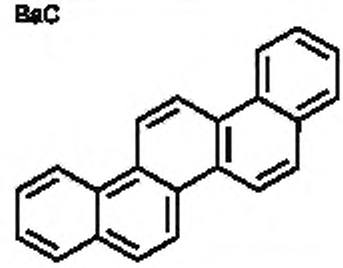
DBacA



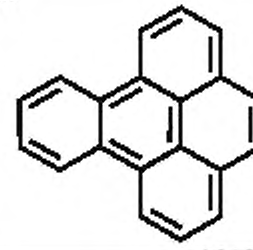
Дибензо[*a,e*]пирен Молекулярная формула: Регистрационный № CAS: т.т.к., °С: Точка плавления, °С: Давление насыщенного пара (кПа при 25 °С)	 $C_{24}H_{14}$ 192-65-4 592 244,4 около 10^{-10}
Дибензо[*a,l*]пирен Молекулярная формула: Регистрационный № CAS: т.т.к., °С: Точка плавления, °С: Давление насыщенного пара (кПа при 25 °С)	 $C_{24}H_{14}$ 189-55-9 594 282 $3,2 \times 10^{-10}$
Дибензо[*a,l*]пирен Молекулярная формула: Регистрационный № CAS: т.т.к., °С: Точка плавления, °С: Давление насыщенного пара (кПа при 25 °С)	 $C_{24}H_{14}$ 191-30-0 95 162,4 около 10^{-10}
6-метилхризен Молекулярная формула: Регистрационный № CAS: т.т.к., °С: Точка плавления, °С: Давление насыщенного пара (кПа при 25 °С)	 $C_{19}H_{14}$ 1705-85-7 458 160,3 около 10^{-9} (оценка)
Циклопента[*c,d*]пирен Молекулярная формула: Регистрационный № CAS: т.т.к., °С: Точка плавления, °С: Давление насыщенного пара (кПа при 25 °С)	 $C_{18}H_{10}$ 27208-37-3 439 170 около 10^{-7}

Бензо[*a*]хризен Молекулярная формула: Регистрационный № CAS: т.т.к., °C: Точка плавления, °C: Давление насыщенного пара (кПа при 25 °C)	 $C_{22}H_{14}$ 213-46-7 518-520 367-369 около 10^{-11} (оценка)
Бензо[*e*]пирен Молекулярная формула: Регистрационный № CAS: т.т.к., °C: Точка плавления, °C: Давление насыщенного пара (кПа при 25 °C)	 $C_{20}H_{12}$ 192-97-2 492,9 179 $7{,}3 \times 10^{-10}$
Антантрен Молекулярная формула: Регистрационный № CAS: т.т.к., °C: Точка плавления, °C: Давление насыщенного пара (кПа при 25 °C)	 $C_{22}H_{12}$ 191-26-4 547 246 около 10^{-10} (оценка)
Бензо[*ghi*]перилен Молекулярная формула: Регистрационный № CAS: т.т.к., °C: Точка плавления, °C: Давление насыщенного пара (кПа при 25 °C)	 $C_{22}H_{12}$ 192-97-2 550 278 $1{,}3 \times 10^{-11}$
Коронен Молекулярная формула: Регистрационный № CAS: т.т.к., °C: Точка плавления, °C: Давление насыщенного пара (кПа при 25 °C)	 $C_{24}H_{12}$ 191-07-1 525 438-440 $2{,}0 \times 10^{-13}$

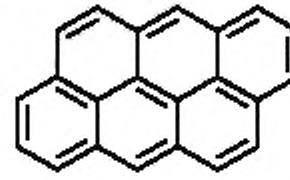
BaC



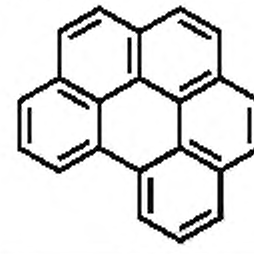
BeP



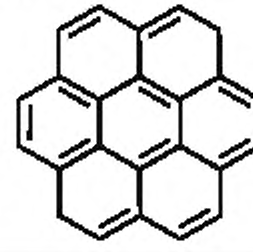
ANT



BghiP



COR



Другая информация приведена в [17] и [18].

Приложение G
(справочное)

Перечень колонок для высокоэффективной жидкостной хроматографии

Все перечисленные ПАУ должны быть разделены. Разделение зависит от условий эксплуатации, характеристик колонок, температуры.

Колонки RP[1] (тип С-18), с помощью которых могут быть разделены ПАУ в соответствии с 5.2.3.2; длина колонки от 50 до 250 мм, размер частиц наполнителя — от 3 до 10 мкм в зависимости от выбора одной из представленных ниже систем типа[2].

LiChroCART 250-4 LiChro-spher PAH;
MZ-PAH,
Supelcosil LC PAH,
UltraSep ES PAH;
Vydac 201 TP 52.

[1] RP — Reverse Polarity (обращенная полярность).

[2] Типы колонок, приведенные в настоящем стандарте, соответствуют требованиям, установленным настоящим стандартом. Каждая колонка, имеющая собственное торговое наименование, является уникальной и выпускается единственным изготовителем; однако колонки могут быть получены у различных поставщиков. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой продукции со стороны ИСО. Допускается использовать другую продукцию, если будет доказано, что с ее помощью можно получить аналогичные результаты.

Библиография

[1] ISO 12884:2000 Ambient air — Determination of total (gas and particle-phase) cyclic aromatic hydrocarbons — Collection on sorbent-backed ters with gas chromatographic/mass spectrometric analyses. (ИСО 12884:2000, Воздух атмосферный. Определение общего содержания полициклических ароматических углеводородов (в газообразном состоянии и в виде твердых взвешенных частиц). Отбор проб на фильтр и сорбент с последующим анализом методом хромато-масс-спектрометрии)[1]

[2] Environment Canada, Sampling of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air, Technical Assistance Document, Ottawa, Ontario, Canada, September 1987

[3] International Agency for Research on Cancer: IARC-Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Polynuclear aromatic compounds, Part 1, Chemical, environmental and experimental data. Vol. 32. Lyon: International Agency for Research on Cancer 1983

[4] Luftverunreinigung durch polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe — Erfassung und Bewertung. VDI-Berichte 358. Düsseldorf: VDI-Verlag 1979

[5] Air quality guidelines for Europe. WHO regional Office for Europe 1987, WHO regional publication. European Series Nr. 23, p. 105

[6] Grimmer, G., Brune, H., Dettbarn, G., Jacob, J., Misfeld, J., Mohr, U., Naujack, K.-W., Timm, J. and Wenzel-Hartung, R.: Relevance of polycyclic aromatic hydrocarbons as environmental carcinogens. 4th Workshop on the Chemistry and Analysis of Environmental Hydrocarbons. Strassburg, April 19—21, 1990. Fres. J. Anal. Chem. 339 (1991), p. 792/795

[7] Grimmer, G. and Hildebrandt, A.. Investigation on the carcinogenic burden by air pollution in man. XIII. Assessment of the contribution of passenger cars to air pollution by carcinogenic polycyclic hydrocarbons. Zbl. Bakt. Hyg., 1. Abt. Orig. B 161/1975, p. 104/124

[8] Pöschl, U., Letzel, T., Schauer, C. and Niessner, R.: Interaction of Ozone and Water with Spark Discharge Soot Aerosol Particles Coated with Benzo[*a*]pyrene; O_3 and H_2O Adsorption, Benzo[*a*]pyrene Degradation and Atmospheric Implications. J. Phys. Chem., A105 (2001), 4029—4041

[9] Umweltbundesamt (Hrsg.): Luftqualitätskriterien für ausgewählte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe. UBA-Berichte 1/79. Berlin: E. Schmidt Verlag 1979

[10] WHO IPCS Environmental Health Criteria 202, Selected Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Geneva 1998

[11] Umweltforschungsplan des Bundesministers des Innern, Abschlussbericht Nr. 10402170: Weiterentwicklung und Standardisierung der Probenahme zur Immissionsmessung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAH). Amt für Umweltschutz der Stadt Köln, Institut für Umweltuntersuchungen, W. Dulson, im Auftrag des Umweltbundesamtes, Juli 1989

[12] Abschlussbericht zum Messprogramm. Festlegung der Immissionsbelastung durch schwebstaubgebundene polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe im Belastungsgebiet Untermain, vorgelegt von der GfA. Münster, im Auftrag der Hessischen Landesanstalt für Umwelt, Mai 1988

[13] Abschlussbericht zum Messprogramm. Ermittlung der Immissionsbelastung durch schwebstaubhebundene polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe an zwei durch Kraftfahrzeugverkehr belasteten Stellen in Köln und Düsseldorf, vorgelegt von der GfA. Münster, im Auftrag der Landesanstalt für Immissionsschutz Nordrhein-Westfalen, 1989

[14] Schriftenreihe der Landesanstalt für Immissionsschutz Nordrhein-Westfalen, Heft 67/1989. Düsseldorf: Cornelsen Verlag Schwann-Girardet 1989

[15] Buck, M.: Methodik und Ergebnisse der Messung kancerogener polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe. VDI-Berichte 888 «Krebserzeugende Stoffe in der Umwelt». Düsseldorf: VDI-Verlag 1991

[16] Weisweiler, W., Persner, C. and Creutznacher, H.: Zur Messbarkeit partikelgebundener und gasförmiger PAH in Aussenluft. Staub — Reinhaltung der Luft 53 (1993), pp. 183—186

[17] WHO IPCS, Environmental Health Criteria 202, Selected Non-heterocyclic Aromatic Hydrocarbons, 1998

[18] NIST Special Publication 922, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Structure Index, Sander, L.C. and Wise, S.A.

[1] ISO 12884:2000 соответствует ГОСТ Р ИСО 12884:2007 Воздух атмосферный. Определение общего содержания полициклических ароматических углеводородов (в газообразном состоянии и в виде твердых взвешенных частиц). Отбор проб на фильтр и сорбент с последующим анализом методом хромато-масс-спектрометрии.

УДК 504.3:006.354 ОКС 13.040.01 Т58

Ключевые слова: воздух атмосферный, полициклические ароматические углеводороды в виде твердых частиц, отбор проб, подготовка, анализ, метод высокоэффективной жидкостной хроматографии, флуоресцентный детектор, диодно-матричный детектор

Редактор *Б.Н. Колесов*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.И. Першина*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 07.12.2010. Подписано в печать 21.01.2011. Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная. Усл. печ. л. 3,26. Уч.-изд. л. 2,90. Тираж 114 экз. Зак. 28.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru