ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 16000-4— 2007

ВОЗДУХ ЗАМКНУТЫХ ПОМЕЩЕНИЙ

Часть 4

Определение формальдегида Метод диффузионного отбора проб

ISO 16000-4:2004
Indoor air — Part 4: Determination of formaldehyde — Diffusive sampling method (IDT)

Издание официальное

БЗ 12—2006/318

Москва
Стандартинформ
2007

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 Открытым акционерным обществом «Научно-исследовательский центр контроля и диагностики технических систем» (ОАО «НИЦ КД») на основе собственного аутентичного перевода 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 15 марта 2007 г. № 30-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 16000-4:2004 «Воздух замкнутых помещений. Часть 4. Определение формальдегида. Метод диффузионного отбора проб» (ISO 16000-4:2004 «Indoor air — Part 4: Determination of formaldehyde — Diffusive sampling method»).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении В

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, 2007

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 Нормативные ссылки . . . 1
3 Основные положения . . . 1
4 Реактивы . . . 2
5 Аппаратура . . . 3
6 Отбор проб . . . 4
7 Проведение измерений . . . 4
8 Вычисление результатов измерений . . . 6
9 Протокол измерений . . . 7
10 Прецизионность метода . . . 7
11 Контроль качества результатов измерений . . . 7
Приложение А (справочное) Типичная конструкция диффузионного пробоотборного устройства . . . 8
Приложение В (справочное) Сведения о соответствии национальных стандартов Российской Федерации ссылочным международным (региональным) стандартам . . . 9
Библиография . . . 10

Введение

Формальдегид[1)] обладает потенциально высокой токсичностью, поэтому его определение, как загрязняющего вещества в воздухе замкнутых помещений, представляет интерес.

В ИСО 16000-1 приведены общие требования, относящиеся к измерению загрязняющих веществ в воздухе замкнутых помещений, а также важные условия, которые необходимо соблюдать до и во время отбора проб отдельных загрязняющих веществ или групп загрязняющих веществ. В других частях ИСО 16000 приведены требования к определению (отбору проб и анализу) и положения, которые следует учитывать при разработке методики проведения отбора проб конкретных загрязняющих веществ или групп загрязняющих веществ.

[1)] В настоящем стандарте вместо наименований по номенклатуре IUPAC (например, метаналь) использованы общепринятые наименования соединения (например, формальдегид).

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОЗДУХ ЗАМКНУТЫХ ПОМЕЩЕНИЙ

Часть 4

Определение формальдегида. Метод диффузионного отбора проб

Indoor air.
Part 4. Determination of formaldehyde. Diffusive sampling method

Дата введения — 2007 — 10 — 01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения формальдегида в воздухе замкнутых помещений с применением высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) для анализа раствора, полученного при извлечении формальдегида растворителем из диффузионного пробоотборного устройства.

Данный метод применяют для измерений массовой концентрации формальдегида в воздухе замкнутых помещений в диапазоне от 0,001 до 1,0 мг/м^3 при продолжительности отбора проб от 24 до 72 ч. При массовой концентрации формальдегида в диапазоне от 0,003 до 1,0 мг/м^3 продолжительность отбора пробы составляет 24 ч, а для диапазона от 0,001 до 0,33 мг/м^3 — 72 ч.

Метод используют для проведения измерений в воздухе с относительной влажностью до 80 % и для измерений при низких скоростях движения воздуха, таких как 0,02 м/с. Возможные мешающие влияния, включая те, которые обусловлены присутствием других карбонильных соединений, должны быть устранены на стадии хроматографического анализа. Метод отбора проб дает усредненный по времени результат.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ИСО 16000-2:2004 Воздух замкнутых помещений. Часть 2. Методология отбора проб формальдегида

ИСО 16000-3:2001 Воздух замкнутых помещений. Часть 3. Определение формальдегида и других карбонильных соединений. Метод активного отбора проб

ИСО/МЭК 17025:2005 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

ЕН 13528-2 Качество атмосферного воздуха. Диффузионные пробоотборные устройства для определения концентраций газов и паров. Требования и методы испытаний. Часть 2. Особые требования и методы испытаний

3 Основные положения

Диффузионное пробоотборное устройство оставляют на воздухе в течение установленного периода времени. Скорость отбора проб зависит от коэффициента диффузии формальдегида. Она пропорциональна площади поперечного сечения входного отверстия пробоотборного устройства и обратно

Издание официальное

пропорциональна длине диффузионной зоны пробоотборного устройства. Эту скорость, называемую скоростью диффузии пробоотборного устройства, определяют путем предварительной калибровки[1)] в стандартной атмосфере. Пары формальдегида в результате диффузии поступают в пробоотборное устройство и собираются на полоске фильтровальной бумаги с нанесенным силикагелем, пропитанным 2,4-динитрофенилгидразином (ДНФГ) и фосфорной кислотой. Образующийся при этом стабильный гидразон может быть извлечен ацетонитрилом, а полученный раствор проанализирован на жидкостном хроматографе с ультрафиолетовым детектором методом ВЭЖХ. Диффузионное пробоотборное устройство может также быть использовано для получения информации о содержании формальдегида, характерном для условий деятельности отдельного человека. С этой целью пробоотборное устройство прикрепляют к одежде контролируемого субъекта.

4 Реактивы

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ. Настоящий стандарт не рассматривает вопросы обеспечения безопасности, которые необходимо соблюдать при его применении. Разработка соответствующих требований безопасности и охраны здоровья, а также соблюдение установленных законом ограничений является обязанностью пользователя настоящего стандарта.

При проведении анализа используют только те химические реактивы, класс чистоты которых идентифицирован.

4.1 2,4-динитрофенилгидразин перед использованием перекристаллизованный, по крайней мере, дважды с помощью ацетонитрила, для спектроскопии (см. 4.2).

4.2 Ацетонитрил для хроматографии или спектроскопии (каждая порция растворителя должна быть проверена перед использованием).

4.3 Концентрированная соляная кислота, раствор с массовой долей от 36,5 % до 38,0 %, ρ = = 1,19 кг/л.

4.4 Азот высокой степени чистоты (от надежного поставщика).

4.5 Вода для хроматографии.

4.6 Формальдегид, раствор с массовой долей 37 %[2)].

4.7 Этанол с массовой долей 95 %.

4.8 Метанол для хроматографии.

4.9 Фосфорная кислота, раствор с массовой долей 85 %.

4.10 Глицерин, раствор с массовой долей 20 %.

4.11 Динитрофенилгидразон формальдегида (ДНФГ-формальдегид).

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — 2,4-динитрофенилгидразин взрывоопасен в сухом состоянии. С ним следует работать с особой осторожностью. Также он обладает токсичностью [LD_{50} rat (полулетальная доза при проверке на крысах) = 654 мг/кг], раздражает слизистые оболочки глаз и кожу, в некоторых опытах была показана его мутагенность.

Отвешивают 2 г 2,4-динитрофенилгидразина (см. 4.1) и помещают в колбу вместимостью 500 мл. Добавляют при помешивании 10 мл концентрированной соляной кислоты (HCl) (см. 4.3). Растворяют образовавшийся желтый осадок в 200 мл этанола (см. 4.7). Фильтруют раствор для удаления нерастворенного гидрохлорида гидразона (ДНФГ·HCl). К отфильтрованному раствору добавляют 0,8 мл раствора формальдегида с массовой долей 37 %. Образовавшийся желтоватый осадок динитрофенилгидразон формальдегида (ДНФГ-формальдегид) собирают фильтрованием и промывают 5 мл холодного этанола. Перекристаллизацию осадка проверяют дважды из горячего этанола и дают ему высохнуть на воздухе. Проверяют чистоту производного ДНФГ-формальдегида путем определения температуры точки плавления (166 °С) или анализа методом ВЭЖХ (массовая доля основного компонента не менее 99 %). Если уровень чистоты неприемлем, то проводят перекристаллизацию производного из этанола. Повторяют проверку чистоты и при необходимости перекристаллизацию до тех пор, пока не будет достигнут приемлемый уровень чистоты (например, массовая доля основного компонента 99 %). Производное ДНФГ-формальдегида хранят охлажденным (4 °С) в защищенном от света месте. Оно должно быть стабильным в течение, по крайней мере, 6 мес.

Примечание — Хранение в атмосфере азота или аргона продлевает жизненный цикл производного. ДНФГ-производные формальдегида, используемые в качестве эталонов, серийно выпускаются в виде чистых кристаллов и в виде индивидуальных или смешанных матричных растворов в ацетонитриле.

[1)] В Российской Федерации калибровку в данном случае принято называть градуировкой.

[2)] Формалин.

4.12 Калибровочные растворы ДНФГ-формальдегида готовят следующим образом. Точно отвешивают 10 мг производного ДНФГ-формальдегида (см. 4.11), помещают в мерную колбу объемом 100 мл и заполняют ацетонитрилом (см. 4.2) до метки. Встряхивают колбу до полного растворения кристаллов. Подготавливают минимум пять калибровочных растворов массовой концентрацией от 1 до 140 мкг/мл (эквивалентные растворам формальдегида массовой концентрацией от 0,14 до 20 мкг/мл) путем разбавления аликвотных частей раствора ДНФГ-формальдегида ацетонитрилом.

Хранят все стандартные растворы защищенными от света в герметично закрытых сосудах в холодильнике. Перед использованием дают температуре растворов прийти в равновесие с комнатной. По истечении четырех недель растворы должны быть заменены.

4.13 Раствор ДНФГ для пропитки готовят следующим образом. Помещают в колбу 900 мг ДНФГ · HCl, который был дважды перекристаллизован из HCl (c = 4 моль/л). Добавляют 1,7 мл концентрированной фосфорной кислоты (см. 4.9), 5 мл глицерина в этаноле (см. 4.10) и 180 мл ацетонитрила (см. 4.2).

4.14 Пропитанный фильтр с силикагелем. Непропитанный фильтр представляет собой фильтровальную бумагу с нанесенным силикагелем, имеющуюся в продаже в рулонах, от которых может быть отрезан фильтр необходимого размера. Размер пропитанного фильтра с силикагелем зависит от конструкции диффузионного пробоотборного устройства. Например, если для пробоотборного устройства необходим фильтр размером 20 мм × 45 мм, на фильтр по капле при помощи пипетки наносят 0,5 мл раствора ДНФГ для пропитки (см. 4.13). Пропитанные раствором ДНФГ фильтры сушат на стеклянной поверхности в сушильном шкафу при температуре 85 °С в течение 15 мин. Для фильтров другого размера объем раствора для пропитки подбирают соответственно. Пропитанный фильтр помещают в диффузионное пробоотборное устройство (см. 5.1). Дополнительный пропитанный фильтр, вставленный в металлическую сетку, используют для поглощения формальдегида, присутствующего в воздухе контейнера, используемого для хранения диффузионного пробоотборного устройства (см. раздел 6). Установлено, что пропитанные фильтры с силикагелем сохраняют свою стабильность в течение, по крайней мере, 6 мес при хранении при температуре 4 °С и отсутствии света.

Чистые фильтры, пропитанные ДНФГ, подготовленные и хранящиеся в соответствии с требованиями настоящего стандарта, должны содержать менее 0,7 мкг ДНФГ-формальдегида (эквивалентно 0,1 мкг формальдегида) каждый при размерах фильтра 20 × 20 мм.

Примечание — Настоящий стандарт содержит указания для пользователя по подготовке фильтра, пропитанного ДНФГ для использования в пробоотборном устройстве. Но серийно выпускаемые пробоотборные устройства, содержащие готовый фильтр, могут иметь преимущества при изготовлении и потенциально более низкие уровни холостых показаний. Конструкция серийно выпускаемых пробоотборных устройств приведена в приложении А и литературе, указанной в библиографии.

5 Аппаратура

Кроме обычного лабораторного оборудования, используют следующие приборы.

5.1 Диффузионное пробоотборное устройство

Серийно выпускаемые или собранные в лабораторных условиях устройства могут быть использованы при условии, что они соответствуют техническим требованиям (конструкция типичного диффузионного пробоотборного устройства приведена в приложении А). Скорость диффузии при отборе проб не должна зависеть от уровня массовой концентрации формальдегида в воздухе в диапазоне от 0,001 до 0,33 мг/м^3 в течение 72 ч и от 0,003 до 1,0 мг/м^3 — в течение 24 ч. На скорость отбора проб не должны влиять относительная влажность воздуха ниже 80 % и скорость движения окружающего воздуха порядка 0,02 м/с. Для установки пробоотборного устройства во время отбора проб может потребоваться подставка или фиксатор. Если пробоотборное устройство не используют, то его хранят в защитном воздухонепроницаемом контейнере вместе с защитным фильтром, пропитанным ДНФГ (вставленным в металлическую сетку). Контейнер хранят в холодильнике (см. 7.5).

Для данного пробоотборного устройства фильтр, пропитанный ДНФГ, помещают под пластиковый экран с несколькими отверстиями. Пробоотборное устройство открывают путем сдвигания крышки для того, чтобы отверстия были на воздухе, а закрывают, возвращая крышку на место.

Примечание — Руководство по конструкции и процедурам проведения испытаний диффузионных пробоотборных устройств приведено в ЕН 13528-2. При этом необходимо создание стандартных атмосфер для определения скорости диффузии пробоотборного устройства в различных условиях температуры, влажности, скорости движения воздуха, времени экспозиции и концентрации газа, соответствующих намеченному использованию пробоотборного устройства. Примеры исследования характеристик диффузионных пробоотборных устройств для измерений содержания формальдегида приведены в литературе, указанной в библиографии.

5.2 Жидкостной хроматограф для ВЭЖХ состоит из одного или двух насосов для растворителей, емкости(ей) с растворителем, смесителя для растворителей, колонки с обращенной фазой, термостата колонки, устройства управления насосом и системы обработки данных.

Колонка должна быть присоединена к УФ детектору, работающему на длине волны 360 нм.

Аппаратура и методика должны позволять обнаруживать ДНФГ-формальдегид массовой концентрацией 0,21 мкг/мл (эквивалентно 0,03 мкг/мл формальдегида).

6 Отбор проб

Непосредственно перед отбором проб диффузионное пробоотборное устройство (см. 5.1) вынимают из защитного пакета или другого подходящего воздухонепроницаемого контейнера. При обследовании конкретного помещения пробоотборное устройство должно быть размещено в соответствии с требованиями ИСО 16000-2, то есть на расстоянии, по крайней мере, 1 м от стен помещения и на высоте 1,5 м от пола. Избегают проведения отбора проб в зонах помещения, испытывающих сильное воздействие локальной вентиляции, таких как окна и двери, а также в зонах, находящихся вблизи известных источников формальдегида, например древесно-стружечная плита без покрытия, если только исследование этих зон не представляет особого интереса. Для отбора проб в условиях, характерных для деятельности отдельного человека, пробоотборное устройство должно быть прикреплено к лацкану одежды или другой свободной части одежды человека в зоне дыхания. После того, как пробоотборное устройство будет установлено, начинают отбор проб, открыв крышку пробоотборного устройства. Регистрируют время и дату открывания пробоотборного устройства.

В конце установленного периода экспозиции пробоотборное устройство закрывают. Если пробоотборное устройство не используют, то его хранят в защитном воздухонепроницаемом контейнере вместе с защитным фильтром, пропитанным ДНФГ (идентичным фильтру, приведенному в 4.14), который для удобства в обращении может быть вставлен в металлическую сетку. Регистрируют время и дату закрывания пробоотборного устройства.

Подготавливают холостые пробы, используя пробоотборные устройства, идентичные тем, которые использовались при отборе проб, и обращаются с ними, как с пробоотборными устройствами с реальными пробами, но исключают попадание на них анализируемой среды. В качестве альтернативы в конструкции пробоотборного устройства может быть предусмотрена неподверженная воздействию анализируемого воздуха часть пропитанного фильтра, которая может быть использована при отборе холостой пробы. Холостые пробы и экспонированные пробоотборные устройства направляют в лабораторию на анализ.

Примечание — При активном отборе проб окружающего воздуха при определенных атмосферных условиях было зафиксировано мешающее влияние озона из-за его реакции с ДНФГ или ДНФГ-формальдегидом. Это влияние не наблюдалось при использовании диффузионного пробоотборного устройства. Дополнительная информация об этом влиянии приведена в ИСО 16000-3.

7 Проведение измерений

7.1 Десорбция и подготовка пробы

Десорбцию ДНФГ-формальдегида с пропитанного фильтра проводят в чистой атмосфере. Пропитанный фильтр вынимают из пробоотборного устройства пинцетом. Если пробоотборное устройство снабжено одним пропитанным фильтром, включающим в себя неподвергаемую воздействию анализируемого воздуха часть, то ее отрезают от экспонированного участка. Например, если фильтр имеет размеры 20 × 45 мм, то его разрезают на две части с собранной пробой и холостой пробой, а затем каждую часть помещают в стеклянные ампулы объемом 4 мл. Для десорбирования пробы в каждую из ампул вводят с помощью пипетки 3 мл ацетонитрила и затем взбалтывают в течение 1 мин. Удаляют пропитанный фильтр из ампулы, а ампулу закрывают для последующего анализа методом ВЭЖХ. Перед проведением анализа может потребоваться фильтрование содержимого. Для фильтров другого размера методика десорбции может отличаться от приведенной выше, но при этом эффективность десорбции ДНФГ-формальдегида должна быть не менее 95 %. Раствор ДНФГ-формальдегида хранят в холодильнике (при температуре 4 °С). Анализ раствора должен быть сделан в течение трех дней.

7.2 Калибровка

При анализе каждого стандартного раствора вводят известный объем раствора (например, 10 мкл) в хроматограф (см. 5.2). Во избежание эффекта памяти хроматографа анализ начинают с раствора наименьшей массовой концентрации. Используемая методика ввода пробы должна обеспечивать воспро-

изводимые высоты или площади хроматографических пиков. Строят градуировочный график зависимости отклика (высоты или площади хроматографического пика) от массовой концентрации аналита (мкг/мл).

7.3 Анализ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Собирают ВЭЖХ-систему и калибруют в соответствии с 7.2. Рабочие параметры системы приведены ниже.

Колонка с октадецилсиланом (длиной 100 мм и внутренним диаметром 5 мм и размером частиц 10 мкм) с подвижной фазой метанол/вода [смесь 70 % к 30 % (объемная доля)] должны обеспечивать достаточное разрешение ДНФГ-формальдегида и возможных мешающих веществ. При анализе может быть применена либо градиентная программа, либо изократическое элюирование.

Альтернативой в соответствии с ИСО 16000-3 является изократическая подвижная фаза, состоящая на 60 % из ацетонитрила и на 40 % из воды (объемная доля). Рабочие параметры должны быть следующими:

- колонка: С-18 с обращенной фазой;
- подвижная фаза: 60 % ацетонитрила/ 40 % воды;
- детектор: УФ, длина волны 360 нм;
- объемный расход: 1 мл/мин;
- время удерживания: приблизительно 7 мин для формальдегида, 13 мин для формальдегида на двух колонках C_{18};
- объем вводимой пробы: 25 мкл.

Перед каждым анализом проверяют базовую линию детектора для обеспечения стабильных условий.

При подготовке подвижной фазы для ВЭЖХ смешивают 600 мл ацетонитрила и 400 мл воды, либо устанавливают соответствующие параметры ВЭЖХ с градиентным элюированием. Полученную смесь фильтруют через мембранный фильтр из полиэфира с размером пор 0,22 мкм в устройстве фильтрования под вакуумом, выполненным полностью из стекла или фторопласта. Дегазируют отфильтрованную подвижную фазу с помощью продувки гелием от 10 до 15 мин (100 мл/мин) или нагревания до 60 °С от 5 до 10 мин в лабораторной конической колбе, покрытой часовым стеклом. Для предотвращения дальнейшей дегазации подвижной фазы после детектора устанавливают постоянный ограничитель противодавления (350 кПа) или короткую трубку (от 15 до 30 см) из фторопласта внутренним диаметром 0,25 мм.

Помещают подвижную фазу в резервуар для элюента и настраивают насос на расход 1,0 мл/мин. Перед первым анализом насос должен работать от 20 до 30 мин. Детектор включают, по крайней мере, за 30 мин до проведения первого анализа. Регистрируют выходной сигнал детектора с помощью электроизмерительных самопишущих приборов или аналогичным устройством вывода.

Для систем с ручным вводом проб набирают в чистый шприц, по крайней мере, 100 мкл пробы. Заполняют петлю крана-дозатора подвижной фазой (кран в положении «отбор пробы»), добавляя пробу шприцем в дополнительный узел ввода пробы. Для начала работы переводят кран-дозатор в положение «ввод». Одновременно с вводом активируют систему обработки данных и отмечают точку ввода на диаграммной ленте электроизмерительного самопишущего прибора. Приблизительно через 1 мин переводят кран-дозатор в положение «отбор пробы» и ополаскивают или промывают шприц и дозирующую петлю смесью ацетонитрил — вода для подготовки к анализу следующей пробы.

Не допускается ввод элюента в петлю крана-дозатора, если кран находится в положении «ввод».

После элюирования производного ДНФГ-формальдегида прекращают регистрацию данных и вычисляют массовую концентрацию компонента. Система может быть использована для дальнейшего анализа проб в соответствии с процедурой, описанной выше, после того, как будет достигнуто устойчивое положение базовой линии.

Примечание — После нескольких анализов загрязнение колонки (о чем свидетельствует, например, увеличение давления при каждом последующем вводе пробы при заданном потоке и составе растворителя) может быть устранено промыванием ее 100 %-ным ацетонитрилом объемом, превосходящим объем колонки в несколько раз. Подобную защиту можно обеспечить, используя форколонки.

Если значение массовой концентрации аналита выходит за пределы линейного участка градуировочной характеристики системы, пробу разбавляют подвижной фазой или вводят в хроматограф меньший объем пробы. Если время удерживания, полученное при предыдущих вводах пробы, не воспроизводится (предельно допустимое отклонение ± 10 %), то соотношение ацетонитрил — вода может быть увеличено или уменьшено для получения соответствующего времени удерживания. Если время удерживания слишком велико, то соотношение увеличивают, если оно слишком мало – соотноше-

ние уменьшают. Если необходима замена растворителя, то всегда проводят повторную калибровку перед введением пробы.

Примечание — Для оптимизации условий проведения хроматографического анализа с конкретными аналитическими целями химикам-лаборантам рекомендуется проводить несколько экспериментов с имеющейся в их распоряжении ВЭЖХ системой. Также могут быть использованы ВЭЖХ системы с автоматическим вводом и началом сбора данных.

Полученную хроматограмму исследуют на предмет мешающего влияния озона в соответствии с ИСО 16000-3 (пункт 4.2).

7.4 Определение содержания аналита в пробе

Растворы аналитических и холостых проб, полученные при проведении десорбции с пропитанных фильтров (см. 7.1), анализируют так же, как стандартные растворы (см. 7.2). Определяют максимальные отклики (высоты или площади хроматографических пиков) и находят по градуировочному графику массовые концентрации ДНФГ-формальдегида.

Примечание — Неэкспонированный чистый пропитанный фильтр, находившийся в месте отбора проб в течение всей продолжительности отбора проб, вероятно, будет содержать больше ДНФГ-формальдегида, чем свежеприготовленный пропитанный фильтр.

7.5 Хранение отобранных проб

Если приготовленный фильтр перед использованием хранят в холодильнике (при температуре минус 18 °С) в герметичном защитном контейнере, то срок хранения его составляет, по крайней мере, 6 мес. После экспонирования образовавшийся анализируемый ДНФГ-формальдегид должен быть устойчивым, по крайней мере, две недели, если хранится в холодильнике перед проведением десорбции и анализа.

7.6 Определение эффективности десорбции

Для методик, отличающихся от приведенной в 7.1, эффективность десорбции должна быть определена поглощением пробоотборными устройствами известного количества ДНФГ-формальдегида. Это достигается экспонированием пробоотборных устройств в атмосферах, где содержание формальдегида постоянно и известно. Для оценки эффективности десорбции из пробоотборных устройств должно быть проведено, по крайней мере, два испытания при экспонировании их вблизи нижней и верхней границ контролируемого диапазона значений массовой концентрации. Количество ДНФГ-формальдегида на пропитанном фильтре рассчитывают на основе ожидаемого времени экспонирования и скорости поглощения пробоотборным устройством, проверенным на соответствие требованиям ЕН 13528-2. Исследуют пробоотборные устройства и определяют количество десорбированного ДНФГ-формальдегида. Эффективность десорбции должна быть не менее 85 %.

8 Вычисление результатов измерений

8.1 Содержание ДНФГ-формальдегида на фильтре

Массу ДНФГ-формальдегида, извлеченного с пропитанного фильтра с пробой или чистого фильтра, вычисляют умножением концентрации раствора, полученной по градуировочной кривой, на объем раствора, используемого для десорбции.

8.2 Содержание формальдегида в воздухе

Массовую концентрацию формальдегида в воздухе ρ, мкг/м^3, вычисляют по формуле

$$\rho = \frac{(m - m_{blank})0{,}143 \cdot 10^6}{q_V t}, \quad (1)$$

где m — масса ДНФГ-формальдегида в экспонированном пробоотборном устройстве, мкг;

m_{blank} — масса ДНФГ-формальдегида в чистом пробоотборном устройстве, мкг;

q_V — скорость поглощения пробоотборного устройства, см^3/мин;

t — время экспонирования, мин;

0,143 — M (формальдегида)/ M (ДНФГ-формальдегида), где M — молекулярная масса.

Примечание — Использование миллиардных или миллионных долей не рекомендуется. Однако для удобства некоторых пользователей объемную долю формальдегида ρ' в миллиардных долях (ppb) в воздухе также вычисляют по формуле

$$\rho' = \rho\left\{\frac{22,4}{M}\left(\frac{101,3}{\rho}\right)\left(\frac{T}{273,2}\right)\right\}, \quad (2)$$

где ρ — среднее барометрическое давление во время отбора проб, кПа (или по усмотрению стандартное давление 101,3 кПа);

T — средняя температура во время отбора проб, К (или по усмотрению стандартная температура 298 К);

M — для формальдегида — 30.

9 Протокол измерений

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

a) полное описание пробы;

b) ссылку на настоящий стандарт;

c) описание места и продолжительности отбора пробы;

d) описание окружающих условий и занятий людей, находящихся в помещении во время отбора пробы;

e) результаты испытаний (с точностью до 1 мкг/м^3);

f) описание любых особенностей, выявленных во время определения формальдегида;

g) описание любых действий, не установленных настоящим стандартом или установленных как необязательные.

10 Прецизионность метода

Внутрилабораторная прецизионность повторных измерений, выраженная как коэффициент вариации, должна быть не более 10 %.

Примечание — Были проведены испытания в реальных условиях, при которых шесть пробоотборных устройств были экспонированы в трех замкнутых помещениях, с массовой концентрацией формальдегида от 0,027 до 1,1 мг/м^3, при этом прецизионность повторных измерений, выраженная через относительное стандартное отклонение, составила от 1 % до 9 % [1]. При проведении повторных измерений в спальнях трех жилых домов с концентрацией формальдегида в воздухе от 0,007 до 0,01 мг/м^3 было получено относительное стандартное отклонение от 6,2 % до 8,7 % [2], [3]. Когда четыре пробоотборных устройства были размещены в двух местах каждой из пяти комнат с массовой концентрацией формальдегида в воздухе от 0,007 до 0,048 мг/м^3, относительное стандартное отклонение составило от 0,8 % до 8,3 %, за исключением места, где отклонение составило 10,9 % [4]. Сравнение результатов диффузионного отбора проб с результатами одновременно проводимого независимого активного отбора проб показало их совпадение [1]—[5].

11 Контроль качества результатов измерений

Пользователь должен соблюдать требования ИСО/МЭК 17025.

При каждой серии анализов или использовании новой серии пробоотборных устройств отбирают как холостые, так и повторные пробы. Число холостых и повторных проб должно составлять, по крайней мере, 10 % общего числа проб и минимум одну при небольших сериях анализов.

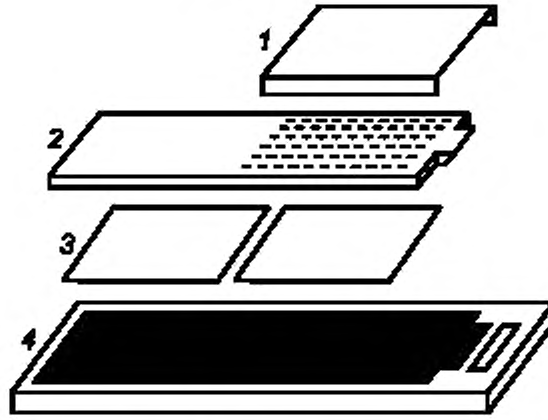
Рекомендуется, чтобы:

a) при внутреннем контроле качества скорость диффузии проверялась регулярно, по крайней мере, один раз в течение большой серии анализов; для этого пробоотборные устройства экспонируют в лабораторных стандартных атмосферах либо сравнивают результаты лабораторных испытаний или испытаний на месте с результатами, полученными независимым методом (например, методом прокачки);

b) при внешнем контроле качества скорость диффузии проверялась регулярно, по крайней мере, один раз в течение большой серии анализов; для этого аккредитованные учреждения выполняют сравнение результатов, полученных ими в лаборатории или на месте (одно пробоотборное устройство, различные лаборатории).

Приложение А
(справочное)

Типичная конструкция диффузионного пробоотборного устройства



1 — скользящая крышка; *2* — диффузионный экран, *3* — фильтры пропитанные ДНФГ; *4* — корпус пробоотборного устройства

Рисунок А.1 — Типичные конструкции диффузионного пробоотборного устройства для определения формальдегида [1]

Приложение В
(справочное)

Сведения о соответствии национальных стандартов Российской Федерации ссылочным международным (региональным) стандартам

Таблица В.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ЕН 13528-2	*
ИСО/МЭК 17025:2005	ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025—2006 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий»
ИСО 16000-2:2004	ГОСТ Р ИСО 16000-2—2007 «Воздух замкнутых помещений. Часть 2. Отбор проб формальдегида. Основные положения»
ИСО 16000-3:2001	*
* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта. Перевод данного международного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.	

Библиография

[1] Levin, J., Lindahl, R. and Andersson, K. High performance liquid chromatographic determination of formaldehyde in air in the ppb to ppm range using diffusive sampling and hydrazone formation. *Environ. Technol. Lett.*, 9 (1988), pp. 1423—1430

[2] Berry, R. *et al. Indoor air quality in homes; the Building Research Establishment Indoor Environment Study*. Reports BR 299 and BR 300 (1996), Building Research Establishment, Watford, UK

[3] Brown, V. M., Crump, D. R., Gavin, M. A. and Gardiner D. *Aldehydes in the non-industrial indoor environment*. Proceedings of the International Symposium on Clean Air at Work, Luxembourg, 1991. Royal Society of Chemistry, Special Publication No. 108 (1991), pp. 365—367

[4] Gavin, M., Crump, D. R. and Brown, V. M. Appropriate sampling strategies for the measurement of formaldehyde in indoor air. *Environ. Technol.*, 16 (1995), pp. 579—586

[5] HSE (1994) *Formaldehyde in air; laboratory method using a diffusive sampler, solvent desorption and high performance liquid chromatography*. MDHS 78. Health and Safety Executive, London

УДК 504.3:006.354 ОКС 13.040.20 Т58

Ключевые слова: воздух, замкнутые помещения, отбор проб, диффузионный, формальдегид, массовая концентрация

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

Сдано в набор 02.04.2007. Подписано в печать 26.04.2007. Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал.
Печать офсетная. Усл. печ. л 1,86. Уч.-изд. л. 1,20. Тираж 434 экз. Зак. 359. С 3981.

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