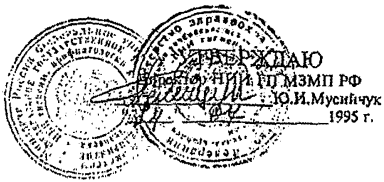
Научно-исследовательский институт гигиены и профпатологии
Минздравмедпрома России



МЕТОДИКА
выполнения измерений концентраций предельных, ароматических и галогенпроизводных углеводородов в атмосферном воздухе

Лаборатория физико-химических методов анализа, НИИГП
Руководитель разработки:
А.И. Крылов;
Исполнители:
И.А.Васильева,
И.М.Вишняков

Санкт-Петербург-1995

gost.e-ecolog.ru

D.I.MENDELEYEV INSTITUTE FOR METROLOGY
JOINT RESEARCH AND MANUFACTURING ESTABLISHMENT
State Centre for Measuring Instrument Testing and Certification

НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ "ВНИИМ им.Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА"
Государственный сертификационный испытательный центр средств измерений

19 Moskovsky pr.,
St.Petersburg
198005 Russia
Bank account
N 372600057/001
St Petersburg Branch
VNESHTORGBANK

Telex: 121486 IMM SU
Fax: (812)113 01 14
Phone: 251 40 93
292 50 03

198005, С.-Петербург
Московский пр., 19
р/с N 372600057/001
в Ленинском филиале
КБ Промстройбанка С.-П.
МФО 17117

Телетайп:
121213
Для телеграмм:
Палата
Телефон
292 50 03

СВИДЕТЕЛЬСТВО
CERTIFICATE
OF COMPLIANCE

О МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ

2420/667-95/0799 от 5.10.95 г.

Методика выполнения измерений концентраций предельных, аромати ческих и галогенпроизводных углеводородов в атмосферном воздухе Метод измерения хроматографический.

Разработчик: НИИ ГП РФ (С-Петербург).

П о результатам экологической экспертизы и метрологической ат тестации , выполненной в 1995 г., методика допускается для определе ния массовых концентраций предельных, ароматических и галогенпроиз водных углеводородов в атмосферном воздухе с метрологическими харак теристиками указанными, на обороте свидетельства.

Методика прошла экологическую экспертизу в ГГО им. А.И.Воейко ва. Экспертное заключение N 7/25/3.

Внешний контроль правильности выполнения измерений по настоящей методике осуществляется ВНИИМ им. Д.И.Менделеева.

Начальник лаб. гос. эталонов в области аналитических измерений Л.А.Конопелько

т. 315-11-45

Метрологические характеристики методики.

Методика предназначена для определения массовых концентраций гептана, октана, нонана, декана, ундекана, тридекана, бензола, толуола, хлорбензола, этилбензола, м-ксилола, п-ксилола, о-ксилола, стирола, кумола, мезитилена, 1,2-дихлорбензола, нафталина, хлороформа, 1,2-дихлорэтана, четыреххлористого углерода, трихлорэтилена, 1,1,2,2,-тетрахлорэтана в диапазоне от 0,001 до 20 мг/м^3.

Границы относительной погрешности результатов измерений ± 20 % при доверительной вероятности 0,95.

Значение норматива оперативного контроля характеристик погрешности:

-относительное расхождение между результатами двух измерений в условиях внутрилабораторной воспроизводимости не более 40%.

Ведущий инженер лаборатории
гос. эталонов в области
аналитических измерений Г.Н.Котов

Настоящая методика выполнения измерений (в дальнейшем МВИ) предназначена для определения концентраций предельных (гептан, октан, нонан, декан, ундекан, тридекан), ароматических (бензол, толуол, хлорбензол, этилбензол, м-ксилол, п-ксилол, о-ксилол, стирол, кунол, мезитилен, 1,2-дихлорбензол, нафталин), галогенпроизводных (хлороформ, 1,2-дихлорэтан, четыреххлористого углерод, трихлорэтилен, тетрахлорэтилен, 1,1,2,2-тетрахлорэтан) углеводородов в атмосферном воздухе.

Диапазон измеряемых концентраций.

Диапазон измеряемых концентраций для предельных, ароматических и галогенпроизводных углеводородов в атмосферном воздухе от 0.001 до 20 мг/м^3.

1. Нормы погрешности измерений

МВИ обеспечивает выполнение измерений концентраций предельных, ароматических и галогенпроизводных углеводородов с относительной погрешностью не превышающей ± 20% при доверительной вероятности 0.95, в диапазоне концентраций от 0.001 до 20 мг/м^3.

2. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы.

При выполнении измерений применяют средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы приведенные в табл. 1.

Таблица 1.

Порядковый номер и наименование	Обозначение стандарта	Основные характеристики
1	2	3
1 Газовый хроматограф MICROMAT HRGC 412 с детектором ионизации пламени фирмы HNU-Nordion; HP 5890 Series II фирмы Hewlett-Packard или аналогичный		Предел обнаружения 12×10^{-12} г декана
2. ТермодесорберTDAS - 5000		Фирмы Карло-Эрба или Супелко Сили аналогичный)
3. Колонка алюминированная кварцевая капиллярная	ВИТОКАП-А1-0.5	Длина 100 м, внутренний диаметр 0.53 мм; неподвижная фаза VS-101, толщина пленки 2.7 мкм
4. Колонка стеклянная капиллярная фирмы "Supelco"	VOCOL	Длина 60 м, внутренний диаметр 0.75 мм; неподвижная фаза VOCOL, толщина пленки 1.5 мкм
5. Колонка из плавленого кварца фирмы "Hewlett-Packard"	HP-VOC	Длина 90 м, внутр. диаметр 0.53 мм; неподвижная фаза HP-VOC, толщина пленки 3 мкм

1	2	3
6. Колонка из плавленого кварца фирмы "Hewlett-Packard"	HP-1	Длина 30 м, внутр. диаметр 0.53 мм; неподвижная фаза HP-1, толщина пленки 2.65 мкм
7. Микрошприц МШ-10М	ТУ 2.833.106	Предел допускаемой относительной погрешности действительного значения дозируемого объёма ± 2.5%
8. Микрошприц вместимостью 100 мм^3	ТУ 2.833.104	Предел допускаемой относительной погрешности действительного значения дозируемого объёма ± 2.5%
9. Аспиратор модель 822	ТУ 64-1-862-82	Предел основной допускаемой погрешности показаний ротаметров ± 5% для диапазона 0.017-0.333 дм^3/с, ± 7% для диапазона 0.003 -0.017 дм^3/с
10. Весы лабораторные аналитические марки ВЛА-200М или марки «Sartorius» или аналогичные	ГОСТ 24104-88Е	Пределы допускаемой погрешности измерений ± 0.0002 г. Предел погрешности измерений ± 0.000002
11. Флаконы стеклянные емкостью 2 см^3, с завинчивающимися крышками с тефлоновыми прокладками		
12. Пипетка мерная	ГОСТ 20292-74Е	
13. Волокна стеклянные	ГОСТ 10727-73	
14. Гелий марки «Б»	ТУ 51.940-80	

1	2	3
15. Водород	ТУ	
16. Воздух	ГОСТ 11882-72	
17. Хлороформ	ТУ 6-09-4263-76	хч для хроматографии
18. 1,2-Дихлорэтан	ТУ 6-09-2661-78	хч для хроматографии
19. Бензол	ТУ 6.69.779-76	хч для хроматографии
20. Четыреххлористый углерод	ТУ 6-09-2663-77	хч для хроматографии
21. Трихлорэтилен		
22. Гептан	ТУ 6-09-06-889-77	хч для хроматографии
23. Толуол	ТУ 6.09.786-76	хч для хроматографии
24. Октан	ТУ 6-09-661-76	хч для хроматографии
25. Тетрахлорэтилен	ТУ 6-09-4084-75	хч для хроматографии
26. Хлорбензол	ТУ 6-09-788-76	хч для хроматографии
27. Этилбензол	ТУ 6.09.787-76	хч для хроматографии
28. м-Ксилол	ТУ 6.09.4565-77	хч для хроматографии
29. п-Ксилол	ТУ 6.09.4609-78	хч для хроматографии
30. Стирол	ТУ 6-09-3999-78	хч для хроматографии
31. о-Ксилол	ТУ 6.09.915-76	хч для хроматографии
32. 1,1,2,2-Тетрахлорэтан		
33. Нонан	ТУ 6-09-660-76	хч для хроматографии
34. Кунол	ТУ 6-09-4355-77	хч для хроматографии
35. Мезитилен	ТУ 6-09-2439-79	хч для хроматографии
36. Декан	ТУ 6-09-659-77	хч для хроматографии
37. 1,2-Дихлорбензол	ТУ 6-09-11-1104-78	ч
38. Ундекан	ТУ 6-09-662-76	хч для хроматографии
39. Нафталин	ТУ 6-09-2200-77	хч для хроматографии
40. Тридекан	ТУ 6-09-4667-77	хч для хроматографии
41. Метанол	ТУ 6.09.1709-77	хч для хроматографии
42. Сорбент на основе полидифенилфталида СПДФ-1Б		Удельная поверхность. $м^2/г$ - 100; Объем пор. $см^3/г$-1.4; Средний радиус пор,Å - 100-120
или		
Телах ТА	фирмы "Супелко"	

1	2	3
43.	Источники микропотока: 1,2-Дихлорэтан Толуол	Производство НПО «ВНИИМ» им Д.И.Менделеева ГОССтандарта России.

Примечание: 1. Все средства измерений должны быть поверены в соответствии с нормативно-техническими документами по поверке и иметь непросроченную дату поверки.

2. Перечисленные средства контроля и реактивы могут быть заменены любыми другими, гарантирующими требуемую точность измерений.

3. Метод измерений.

Измерения концентраций предельных, ароматических и галогенпроизводных углеводородов выполняют газохроматографическим методом. Метод основан на улавливании органических соединений из воздуха на стеклянную трубку с сорбентом , которую затем помещают в испаритель хроматографа или термодесорбер и выдувают исследуемые компоненты потоком газа-носителя одновременно в две хроматографические колонки с неподвижными фазами VS-101 и VOCOL, где происходит их разделение с последующей регистрацией пламенно-ионизационными детекторами. Количественный анализ проводится по колонке VS-101, хроматографическая колонка VOCOL используется для получения дополнительных данных по удерживанию веществ, использующихся при проведении качественного анализа и позволяющих повысить надежность идентификации по индексам удерживания. В случае использования хроматографа фирмы Хьюлетт-Паккард HP 5890 для проведения количественного анализа разделение проводится на колонке HP-VOC, для подтверждающей идентификации используется колонка HP-1.

4. Требования безопасности.

При выполнении измерений концентраций предельных, ароматических и галогенпроизводных углеводородов в атмосферном воздухе соблюдают следующие требования безопасности:

-«Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением»;

-«Правила техники безопасности при работе с электрическими установками, имеющими напряжение до 1000 В»;

-«Правила пожарной безопасности для учреждений, организаций и предприятий»;

-«Основные правила безопасности работы в химической лаборатории»;

-раздел инструкции по эксплуатации хроматографа «Меры предосторожности и техника безопасности».

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц имеющих опыт работы в химической лаборатории, с сосудами работающими под давлением, с легко воспламеняющимися жидкостями и с хроматографами.

6. Условия измерений

6.1. Выполнение измерений проводят в лабораторном помещении на газовом хроматографе типа «Микрохат-412» при температуре от +10 до +35°С.6.2. относительной влажности воздуха не более 75%. При выполнении измерений соблюдаются следующие условия газохроматографического определения:

Расход газа-носителя (гелия) через колонки	10 мл/мин
Расход водорода	15 мл/мин
Расход воздуха	250 мл/мин
Деление потока на входе в хроматографическую колонку	1 : 2
Температура испарителя	290°С
Температура детектора	250°С
Скорость программирования в диапазоне температур от 30 до 250°С	5 град/мин

Время удерживания (RT) предельных, ароматических и галогенпроизводных углеводородов (данные приведены по колонке VS-101), индексы удерживания (I) и относительные времена удерживания по нафталину (RRT) приведены в табл.2.

Таблица 2.

Вещество	RT, сек	I и RRT для неподвижной фазы			
		VS-101		VOCOL	
		I	RRT	I	RRT
1	2	3	4	5	6
хлороформ	573	609	0.276	661	0.208
1,2-дихлорэтан	638	636	0.307	710	0.274
бензол	698	656	0.336	705	0.267
четыреххлористый углерод	710	661	0.341	694	0.252
трихлорэтилен	798	693	0.384		
гептан	820	700	0.394	700	0.261
толуол	992	761	0.477	809	0.432
октан	1098	800	0.528	800	0.418
тетрахлорэтилен	1123	809	0.540	846	0.486

1	2	3	4	5	6
хлорбензол	1210	841	0.582	905	0.585
этилбензол	1256	858	0.604	908	0.572
м-ксилол	1280	867	0.616	915	0.580
п-ксилол	1280	867	0.616	915	0.580
стирол	1331	886	0.640	950	0.625
о-ксилол	1344	891	0.646	944	0.618
1,1,2,2-тетрахлорэтан	1352	894	0.651	993	0.679
нонан	1367	900	0.658	900	0.560
кумол	1427	923	0.687	972	0.654
мезитилен	1541	968	0.742	1016	0.707
декан	1621	1000	0.780	1000	0.687
1,2-дихлорбензол	1711	1037	0.823	1118	0.821
ундекан	1859	1100	0.895	1100	0.801
нафталин	2078	1200	1.000	1290	1.000
тридекан	2290	1300	1.102	1300	1.004

Таблица 3.

Параметры удерживания предельных, ароматических и галогенпроизводных углеводоров на капиллярных колонках с неподвижными фазами HP-1 и HP-VOC.

Вещество	RT,* мин	I и RRT для неподвижной фазы			
		HP-VOC		HP-1	
		I	RRT	I	RRT
1	2	3	4	5	6
хлороформ	10.45	634	0.238	603	0.124
1,2-дихлорэтан	12.18	670	0.277	624	0.145
четыреххлористый углерод	12.49	677	0.284	651	0.173
бензол	12.62	679	0.297	646	0.168
гептан	13.67	700	0.311	700	0.227
трихлорэтилен	14.52	715	0.330		
толуол	18.58	785	0.422	756	0.304
октан	19.43	800	0.442	800	0.379
тетрахлорэтилен	21.14	829	0.481	797	0.377
хлорбензол	23.75	872	0.540	828	0.427
этилбензол	24.39	883	0.555	847	0.461
м-ксилол	24.81	890	0.564	855	0.475
п-ксилол	24.81	890	0.564	855	0.475
нонан	25.42	900	0.578	900	0.553
о-ксилол	26.38	916	0.600	875	0.537
стирол	26.38	916	0.600	873	0.507
1,1,2,2-тетрахлорэтан	27.94	943	0.635	878	0.516
кумол	28.18	947	0.641	911	0.573
мезитилен	30.71	990	0 698	954	0.652
декан	31.25	1000	0.710	1000	0.729
1,2-дихлорбензол	35.42	1074	0.805	1012	0.750
ундекан	36.78	1100	0.836	1100	0.898
нафталин	43.99	1241	1.000	1162	1.000
тридекан	46.87	1300	1.065	1300	1.209

* Времена удерживания соединений приведены для колонки с неподвижной фазой HP-VOC.

7. Подготовка к выполнению измерений

7.1. Подготовка хроматографа к выполнению измерений.

Хроматограф подготавливают к работе в соответствии с п.6.2

7.2. Кварцевую трубку (вкладыш испарителя прибора), предварительно промытую дистиллированной водой и диэтиловым эфиром и просушенную в токе азота, заполняют сорбентом ПДФ-1, вес сорбента 40-45 мг. Концы трубки закрывают стекловолокном. Приготовленную таким образом трубку (концентратор) помещают в испаритель прибора и продувают потоком газа-носителя при температуре 280° в течение 3 часов.

7.3. Отбор проб.

Пробы отбирают непосредственно из атмосферного воздуха, ееепрокачивая его через систему, состоящую из последовательно соединенных при помощи силиконовых шлангов трубки с сорбентом и аспиратора. Скорость прокачки - 100-200 мл/мин.

Для измерения концентраций от 0.001 до 0.1 мг/м^3 необходим отбор 5 л воздуха.

Для измерения концентраций от 0.1 до 20 мг/м^3 отбирают 1 л воздуха.

7.4 Проведение калибровки.

В соответствии с диапазоном измеряемых концентраций для проведения калибровки готовят смеси I, II, и III предельных, ароматических и галогенпроизводных углеводородов в метаноле с концентрациями веществ от 5 до 24 мг/мл.

Для приготовления исходной смеси I А в стеклянный флакон вместимостью 2 см^3, предварительно взвешенный, приливают 1 мл метанола, закрывают крышкой с прокладкой из фторопласта, взвешивают, после чего вводят микрошприцом по 5 мг предельных и ароматических углеводородов и 15 мг галогенпроизводных углеводородов, взвешивая на аналитических весах после каждого введения, хранят в холодильнике. Срок хранения 1 год.

Смесь II готовят разбавлением смеси I в 10 раз. Для этого в стеклянный флакон вместимостью 2 см^3 приливают 900 мкл метанола, 0,9 мл закрывают крышкой с прокладкой из фторопласта и вводят микрошприцом 100 мкл смеси I. Для проведения калибровки каждый раз используют свежеприготовленный раствор II.

Смесь III готовят разбавлением смеси II в 10 раз. Для этого в стеклянный флакон вместимостью 2 $см^3$ приливают 900 мкл метанола, закрывают крышкой с прокладкой из фторопласта и вводят микрошприцом 100 мкл смеси II. Для проведения калибровки каждый раз используют свежеприготовленный раствор.

Для проведения калибровки микрошприцем, емкостью 10 мкл, на стекловолокно трубки, заполненной сорбентом ЛДФ-1 и предварительно откондиционированной, наносится от 1 до 10 мкл одной из вышеуказанных смесей. Через трубку прокачивают 0.5 л очищенного воздуха или азота для отдувки избытка растворителя. Трубка помещается в термодесорбер или испаритель хроматографа для проведения хроматографического анализа в условиях, указанных в п.6. Площади полученных пиков рассчитываются с помощью электронного интегратора или персональной ЭВМ.

Градуировочный коэффициент f рассчитывается для каждого из веществ по формуле

$$f_i = \frac{Q_i}{C_i},$$

где: Q – количество вещества в пробе (мг);

C_i – площадь хроматографического пика.

Процедура повторяется для каждой из указанных смесей 5 раз и по полученным данным проводят калибровку для каждого из соединений с помощью алгоритмов, имеющихся в современных интеграторах или программном обеспечении ЭВМ. При обработке результатов вручную вычисляется среднее значение f для всего диапазона концентраций.

Вышеуказанную процедуру калибровки проводят при постановке методики на хроматограф, после ремонта хроматографа.

Для проведения исследований по определению потери летучих органических веществ в течение длительного срока хранения (1 год) были выбраны самые легколетучие вещества: хлороформ, бензол и гептан.

Концентрации веществ в растворах:

хлороформ – 15.5 мг/мл;

бензол – 5.64 мг/мл;

гептан – 4.15 мг/мл.

Таблица 3.

Влияние срока хранения калибровочных смесей на потери летучих органических соединений

Время хранения, нес.	Площади хроматографических пиков (в отн. ед.) для веществ:		
	Хлороформ	Бензол	Гептан
0	51	235	197
3	48	233	196
6	46	232	198
12	46	233	197

7. Регенерация трубок с сорбентом.

Регенерацию стеклянной трубки сорбентом ПДФ-1 проводят одновременно с термодесорбцией в условиях проведения хроматографического анализа (см п.6). Новые трубки после заполнения сорбентом предварительно отдувают при температуре испарителя 290°С в течение 3-х часов, после чего проводится контрольный анализ фона выделяемого при термодесорбции; в случае необходимости проводится дополнительная регенерация по окончании которой трубка готова к проведению анализа. Приготовленные к пробоотбору трубки закрывают с двух сторон тефлоновыми заглушками. Хранят в морозильнике завернутыми в алюминевую фольгу в пластиковых пакетах (максимум по две трубки в каждом).

8. Идентификация компонентов.

Предварительная идентификация проводится по результатам, полученным на первой колонке

а) по абсолютному или относительному времени удерживания предельных, ароматических и галогенпроизводных углеводородов;

б) по индексам удерживания, рассчитанным в режиме программирования температуры.

Подтверждающая идентификация проводится по данным, полученным на второй колонке

а) по абсолютному или относительному времени удерживания

предельных, ароматических и галогенпроизводных углеводородов;

б) по индексам удерживания, рассчитанным в режиме программирования температуры.

Соединение считается идентифицированным:

1) при совпадении абсолютных или относительных времен удерживания с погрешностью не более 3%.

2) при совпадении индексов удерживания с погрешностью ± 10 единиц индекса (е.и.) для межлабораторных измерений и ±5 е.и. для внутрилабораторных измерений.

9. Обработка результатов измерений

В результате проведения калибровочных работ получают для предельных, ароматических и галогенпроизводных углеводородов на основной (первой) колонке количество каждого из соединений в пробе (Q_a).

$$Q_a = f_i C_i,$$

где: f_i – фактор отклика или градуировочный коэффициент;

C_i – площадь хроматографического пика.

Количество каждого соединения в 1 $м^3$ атмосферного воздуха рассчитывается по формуле:

$$C_x = \frac{Q_a}{V_н} \times 1000,$$

где: C_x – количество вещества в мг в 1$м^3$ атмосферного воздуха;

Q_a – количество вещества в нкг в анализируемой пробе;

$V_н$ – объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям, $дм^3$.

При анализе атмосферного воздуха объем отобранного воздуха приводится к нормальным условиям (0° С, 101,33 кПА) по формуле:

$$V_н = \frac{V_p \cdot 273 \cdot P}{(273 + t) \cdot 101.33},$$

где: $V_н$ – объем воздуха, отобранный при анализе и приведенный к нормальным условиям, $м^3$;

V_p – объем пробы исследуемого воздуха, замеренной по ротаметру, $дм^3$;

P – давление во время отбора пробы, кПА;

t – температура воздуха во время отбора пробы, ^oC.

10. Контроль погрешности МВИ.

10.1 Контроль случайной составляющей погрешности результата измерения ведется по оценке относительного среднего квадратического отклонения (СКО) – $(\bar{y})$

Относительное СКО значения оценивают по формуле:

$$S_o(\bar{y}) = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1}\sum (y_i - y)^2}}{\bar{y}} \times 100,$$

где: $S_o(\bar{y})$ – относительное СКО значения y;

n – число результатов наблюдений, равное 3-5;

y_i – -тый результат наблюдений, %;

$\bar{y}$ – результат измерения (среднее арифметическое результатов наблюдений), %.

Относительное СКО для методики измерения концентраций предельных, ароматических и галогенпроизводных углеводородов не должно превышать ± 16 %.

10.2 Перед проведением серии измерений проводят проверку градуировочных коэффициентов по бензолу, декану и хлороформу (либо по трем другим компонентам из ароматических, предельных и хлорсодержащих углеводородов) для концентрации градуировочных растворов близкой к измеряемой концентрации, либо к концентрации из середины диапазона.

10.3 Перед проведением серии измерений проводят контроль допускаемого относительного расхождения между двумя параллельными измерениями. Расхождение не должно превышать 45%.

10.4 Периодический контроль точности измерений проводится по газовым смесям аттестованным ВНИИМ им. Менделеева. Периодичность контроля 1 раз в год. После длительного перерыва в работе (более 3-х месяцев) или после ремонта прибора проводится внеочередной контроль точности измерений. Отклонения результатов контроля не должны превышать нормированных значений.

метрологические характеристики метода

Методика предназначена для определения массовых концентраций гептана, октана, нонана, декана, ундекана, тридекана, бензола, толуола, хлорбензола, этилбензола, м-ксилола, п-ксилола, о-ксилола, стирола, кумола, мезитилена, 1,2-дихлорбензола, нафталина, хлороформа, 1,2-дихлорэтана, четыреххлористого углерода, трихлорэтилена, 1,1,2,2-тетрахлорэтана в диапазоне от 0,001 до 20 мг/м^3.

Границы отн. погрешности результатов измерений ± 30 % при доверительном интервале 0,95

Значения норматив. оперативного контроля характеристик погрешности:

- относительное расхождение между результатами 2 измерений в условиях внутрилабораторной воспроизводимости не более 40%

gost.e-ecolog.ru