Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение ацетальдегида, ацетона, метилацетата, этилацетата, метанола, изопропанола, этанола, н-пропилацетата, н-пропанола, изобутилацетата, бутилацетата, изобутанола, н-бутанола в атмосферном воздухе, воздухе испытательной камеры и замкнутых помещений

Методические указания
МУК 4.1.3170—14

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
Г12

Г12 **Газохроматографическое** определение ацетальдегида, ацетона, метилацетата, этилацетата, метанола, изопропанола, этанола, н-пропилацетата, н-пропанола, изобутилацетата, бутилацетата, изобутанола, н-бутанола в атмосферном воздухе, воздухе испытательной камеры и замкнутых помещений: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2015.—26 с.

1. Разработаны НИИ гигиены и охраны здоровья детей и подростков ФГБУ «Научный центр здоровья детей» РАМН (А. В. Клименко, В. Н. Блинов, О. А. Чумичева).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 26 декабря 2013 г. № 4).

3. Утверждены руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 16 июня 2014 г.

4. Введены взамен методических рекомендаций от 28 мая 2007 г. № 01.022—07.

ББК 51.21

© Роспотребнадзор, 2015
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2015

Содержание

1. Общие положения и область применения 4
2. Метрологические характеристики 5
3. Метод измерения 6
4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы 7
5. Требования безопасности 10
6. Требования к квалификации операторов 10
7. Условия измерений 11
8. Подготовка к выполнению измерений 11
9. Идентификация определяемых веществ на двух каналах детекторов 19
10. Отбор проб воздуха для анализа 21
11. Выполнение измерений 22
12. Обработка результатов измерений 23
13. Оформление результатов измерений 24
14. Контроль качества результатов измерений 24

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
16 июня 2014 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение ацетальдегида, ацетона, метилацетата, этилацетата, метанола, изопропанола, этанола, н-пропилацетата, н-пропанола, изобутилацетата, бутилацетата, изобутанола, н-бутанола в атмосферном воздухе, воздухе испытательной камеры и замкнутых помещений

Методические указания
МУК 4.1.3170—14

Свидетельство об аттестации МВИ № 01.00282-2008/0154.16.01.13.

Настоящие методические указания регулируют порядок применения метода капиллярной газовой хроматографии для определения содержания в атмосферном воздухе, воздухе испытательной камеры и замкнутых помещений ацетальдегида в диапазоне концентраций 0,005—0,12 мг/м^3, ацетона, метанола, этанола, изопропанола, н-пропанола в диапазоне концентраций 0,08—0,60 мг/м^3, метилацетата, этилацетата, н-пропилацетата, изобутилацетата, бутилацетата, изобутанола, н-бутанола в диапазоне концентраций 0,02—0,12 мг/м^3.

Методические указания носят рекомендательный характер.

1. Общие положения и область применения

1.1. Методические указания предназначены для органов и организаций Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, а также других испытательных лаборато-

рий, аккредитованных в установленном порядке, осуществляющих деятельность по санитарно-эпидемиологической оценке атмосферного воздуха, воздуха замкнутых помещений различных объектов и определению летучих органических соединений (ЛОС), выделяющихся из объектов различного состава, находящихся в испытательной камере.

1.2. Данная методика применима для насосов с низким объемным расходом газа и дает усредненные во времени результаты.

Физико-химические свойства определяемых веществ представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства определяемых веществ

№ п/п	Вещество	Формула	Молекулярная масса	$T_{кип.}$, °С	Плотность, г/см^3
1	Ацетальдегид	C_2H_4O	44,05	20,16	0,778
2	Ацетон	C_3H_6O	58,08	56,24	0,791
3	Метилацетат	$C_3H_6O_2$	74,08	57,0	0,93
4	Этилацетат	$C_4H_8O_2$	88,10	77,2	0,901
5	Метанол	CH_4O	32,04	64,06	0,793
6	Изопропанол	C_3H_8O	60,09	82,2	0,786
7	Этанол	C_2H_6O	46,07	78,4	0,7894
8	н-Пропилацетат	$C_5H_{10}O_2$	102,13	101,6	0,887
9	н-Пропанол	C_3H_8O	60,09	97,2	0,8036
10	Изобутанол	$C_4H_{10}O$	74,12	108	0,805
11	н-Бутанол	$C_4H_{10}O$	74,12	117,5	0,809
12	Изобутилацетат	$C_6H_{12}O_2$	116,16	116,5	0,858
13	Бутилацетат	$C_6H_{12}O_2$	116,16	126,5	0,882

2. Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентируемых условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и ее составляющие) результатов измерения при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений, приведенных в табл. 2 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 2

Метрологические параметры

Определяемое вещество	Диапазон определяемых концентраций, мг/м^3	Показатель точности (границы относительной погрешности), ± δ, % при P = 0,95	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Ацетальдегид	0,005—0,12	16,5	2,9	8	11
Ацетон	0,08—0,6	15,5	1,6	5	7
Метилацетат	0,02—0,12	11,5	1,5	4	6
Этилацетат	0,02—0,12	13,6	1,2	3	5
Метанол	0,08—0,6	19,1	2,5	7	10
Изопропанол	0,08—0,6	17,1	2,8	8	11
Этанол	0,08—0,6	18,2	2,5	7	10
н-Пропилацетат	0,02—0,12	17,1	2,9	8	11
н-Пропанол	0,08—0,6	24,0	2,9	8	11
Изобутанол	0,02—0,12	12,8	2,2	6	8
н-Бутанол	0,02—0,12	19,5	2,5	7	10
Изобутилацетат	0,02—0,12	15,8	1,6	5	7
Бутилацетат	0,02—0,12	18,1	2,3	7	10

3. Метод измерения

Методика основана на определении содержания ацетальдегида, ацетона, метанола, этанола, изопропанола, н-пропанола, метилацетата, этилацетата, н-пропилацетата, изобутилацетата, бутилацетата, изобутанола, н-бутанола в атмосферном воздухе, воздухе испытательной камеры и замкнутых помещений методом капиллярной газовой хроматографии с использованием пламенно-ионизационных детекторов (ПИД).

Концентрирование определяемых веществ из воздушной среды осуществляют в два последовательно соединенных поглотительных прибора с пористой пластиной, заполненных дистиллированной водой.

Измерение концентраций ЛОС основано на извлечении их из воды одноразовой газовой экстракцией при нагревании пробы в замкнутом объеме и последующем анализе равновесной паровой фазы на двух параллельных кварцевых капиллярных колонках, идентификации веществ

по их временам удерживания и количественному определению методом абсолютной градуировки.

Величины диапазона измеряемых концентраций и нижнего предела измерения для каждого определяемого вещества в анализируемом объеме воды (5 $см^3$) представлены в табл. 3.

Таблица 3

Величины диапазона измеряемых концентраций и нижнего предела измерения определяемых веществ

№ п/п	Вещество	Диапазон измеряемых концентраций, $мг/м^3$	Нижний предел измерения, мкг (в 5 $см^3$ воды)
1	Ацетальдегид	0,005—0,12	0,0625
2	Ацетон	0,08—0,6	1,00
3	Метилацетат	0,02—0,12	0,25
4	Этилацетат	0,02—0,12	0,25
5	Метанол	0,08—0,6	1,00
6	Изопропанол	0,08—0,6	1,00
7	Этанол	0,08—0,6	1,00
8	н-Пропилацетат	0,02—0,12	0,25
9	н-Пропанол	0,08—0,6	1,00
10	Изобутанол	0,02—0,12	0,25
11	н-Бутанол	0,02—0,12	0,25
12	Бутилацетат	0,02—0,12	0,25
13	Изобутилацетат	0,02—0,12	0,25

Продолжительность проведения хроматографического анализа составляет 35 мин.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

4.1. Средства измерений

Хроматограф газовый с двумя пламенно-ионизационными детекторами с пределом детектирования 5×10^{-12} г/с, предназначенный для работы с капиллярными колонками, и программным обеспечением

Микрошприцы вместимостью 1, 5, 50, 100, 250, 500 мм^3	
Шприцы медицинские вместимостью 5 см^3, цельностеклянные	ГОСТ 22967—90
Весы лабораторные аналитические, наибольший предел взвешивания 200 г, предел допустимой погрешности ± 0,0001 г	ГОСТ Р 53228—08
Меры массы	ГОСТ OIML R 111-1—09
Посуда лабораторная стеклянная	ГОСТ 29227—91
Колбы мерные вместимостью 50, 100 см^3	ГОСТ 1770—74
Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст. и с пределом допустимой погрешности (1 ± 2,5) мм рт. ст	ТУ 2504-1797—75

Примечание. Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

4.2. Вспомогательные устройства, материалы

Дозатор равновесного пара (ДРП) из комплекта хроматографа
Фильтр* из комплекта хроматографа для очистки газовых потоков, питающих хроматограф, с расходом очищаемого воздуха не более 600 мл/мин
Кварцевая капиллярная колонка (№ 1) длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, со слоем неподвижной жидкой фазы полиэтиленгликоль 20 000 толщиной 1,0 мкм
Кварцевая капиллярная колонка (№ 2) длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, со слоем неподвижной жидкой фазы – 6 % цианопропилфенил – 94 % диметилполисилоксан толщиной 3,0 мкм
Деактивированный (полярный) соединительный кварцевый капилляр длиной 3 м, внутренним диаметром 0,53 мм

* Применение фильтра для очистки воздуха позволяет уменьшить уровень фонового тока ПИД в два раза – с 8 до 4 мВ.

Универсальный Y-коннектор для соединения капиллярных колонок с внешним диаметром от 0,25 до 0,53 мм	
Клей полиимидный для склеивания капиллярных колонок	
Флаконы стеклянные вместимостью 15 $см^3$, ФО-1-15-Б-1	ТУ 64-2-10—87
Пробоотборное устройство 4-канальное с диапазонами расхода 0,1—0,5 $дм^3$/мин и пределом допустимой погрешности ±(5—7) %	
Поглотительные приборы с пористой пластиной	ТУ 25-111-1136
Установка обратноосмотическая с баком-накопителем вместимостью 80 $дм^3$, фильтрами: микрофильтрационным, угольными, обратноосмотическим	
Дистиллятор из нержавеющей стали без бака-накопителя, производительностью 2 л/ч	
Генератор водорода, производительность 10 л/ч, давление – 140 кПа	
Компрессор воздушный	ТУ 9443-003-12908609—98
Баллонный регулятор давления (гелиевый)	
Ванна ультразвуковая	ГОСТ Р 51318.14.1—99
Гелий газообразный (сжатый), вч, марки «55»	ТУ 0271-001-4590571—02

Примечание. Допускается использование вспомогательных устройств и материалов с аналогичными или лучшими характеристиками.

4.3. Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Вода дистиллированная для приготовления градуировочных растворов и отбора проб	
Ацетальдегид, хч, для хроматографии	ГОСТ 9585—77
Ацетон, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-1707—77
Метилацетат, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-300—87
Этилацетат, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-667—76
Метанол, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-1709—77
Изопропанол, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-4522—77
Этанол, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-1710—77
Пропилацетат, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-667—76

н-Пропанол, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-783—88
Изобутилацетат, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 98,5 %	
Бутилацетат, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-781—76
Изобутанол, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-4354—88
н-Бутанол, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-1708—77

Примечание. Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией, не требующей дополнительной очистки растворителей.

5. Требования безопасности

5.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007—76 и 12.1.005—88.

5.2. Требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019—79.

5.3. Организация обучения работников безопасности труда по ГОСТ 12.0.004—90.

5.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83.

Содержание вредных веществ в воздухе на должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и 2.2.5.2308—07.

5.5. К обслуживанию хроматографа допускаются лица, прошедшие производственное обучение, проверку знаний и инструктаж по безопасному обслуживанию хроматографа.

5.6. При установке, монтаже и эксплуатации хроматографа следует соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением (ПБ-03-576-03)», утвержденные Госгортехнадзором России 11.06.2003 № 91.

6. Требования к квалификации операторов

К выполнению операций по отбору пробы, выполнению измерений и обработке результатов могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее техническое образование, опыт работы в химической лаборатории и с газовым хроматографом, освоившие данную методику и подтвердившие экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 14.

7. Условия измерений

При выполнении пробоподготовки и измерений в лаборатории соблюдают следующие условия:

7.1. Приготовление растворов и подготовку проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С и относительной влажности не более 80 %.

7.2. Выполнение измерений производят в условиях, рекомендованных технической документацией к приборам (газовый хроматограф, компрессор воздушный, генератор водорода).

8. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы:

1) подготовку хроматографа и дозатора равновесного пара;

2) подготовку капиллярных колонок;

3) подготовку посуды;

4) проверку чистоты газового тракта дозатора равновесного пара, хроматографа и дистиллированной воды;

5) получение дистиллированной воды для приготовления градуировочных растворов и отбора проб;

6) приготовление градуировочных растворов;

7) установление градуировочных характеристик с помощью градуировочных растворов.

8.1. Подготовка хроматографа и дозатора равновесного пара

8.1.1. Подготовку хроматографа проводят в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

8.1.2. Подготовку дозатора равновесного пара проводят в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

8.2. Подготовка капиллярных колонок

Перед установкой каркасов с капиллярными колонками и соединительного капилляра в термостат колонок с помощью полиимидного клея склеивают капиллярные колонки, универсальный Y-коннектор и соединительный капилляр. Технология склеивания и режим последующей термической обработки системы приведены в инструкции по эксплуатации полиимидного клея и универсального Y-коннектора.

Систему из склеенных кварцевых капиллярных колонок, Y-коннектора и соединительного капилляра предварительно кондиционируют, не

соединяя выходные концы колонок с детекторами ($Т_{дет}$ = 250 °С), нагревая в термостате хроматографа с программированием температуры от 50 до 230 °С со скоростью 10 °С/мин и выдерживая при конечной температуре в течение 2 ч. Входы в детекторы при этом заглушают графитовыми прокладками из комплекта ЗИП хроматографа. После охлаждения термостата колонок хроматографа выходные концы колонок подсоединяют к пламенно-ионизационным детекторам. После подсоединения колонок к детекторам проверяют герметичность соединений и устанавливают необходимый режим работы хроматографа.

8.3. Подготовка посуды

Посуду, используемую для отбора проб воздуха, приготовления градуировочных растворов и парофазного анализа, тщательно моют с поверхностно-активным моющим средством. После этого посуду замачивают на 3—4 ч в свежеприготовленном 3 %-м растворе двухромовокислого калия в серной кислоте и отмывают в проточной водопроводной воде. После ополаскивания дистиллированной водой посуду сушат в сушильном шкафу при температуре 140 °С. После охлаждения посуды колбы закрывают притертыми пробками.

8.4. Проверка чистоты газового тракта дозатора равновесного пара, хроматографа и дистиллированной воды

Перед началом градуировки и анализов следует убедиться в отсутствии следовых количеств анализируемых веществ в газовых магистралях ДРП и хроматографа при заглушенном обогреваемом трубопроводе, соединяющем кран-дозатор ДРП и флакон, а затем проверить чистоту газохроматографической системы в целом, проведя анализ дистиллированной воды для приготовления градуировочных растворов и водных вытяжек.

8.5. Получение дистиллированной воды для приготовления градуировочных растворов и отбора проб

Для приготовления градуировочных растворов и заполнения поглотительных приборов необходимо использовать дистиллированную воду, не содержащую веществ, определяемых настоящей методикой. Дистиллированную воду получают в две стадии:

• очистка воды с помощью обратноосмотической установки, предназначенной для глубокого обессоливания водопроводной воды и ее очистки от органических растворенных веществ методом последова-

тельной фильтрации через микрофильтрационный, два угольных, обратноосмотический фильтр и угольный блок-фильтр; производительность не менее 40 л/ч;

• перегонка воды, предварительно очищенной на обратноосмотической установке, с помощью дистиллятора из нержавеющей стали без бака-накопителя, производительностью 2 л/ч. Отбор дистиллированной воды производится в стеклянную тару с притертой пробкой или закручивающейся крышкой.

8.6. Приготовление градуировочных растворов

Приготовление градуировочных растворов можно провести двумя способами: весовым и объемным.

8.6.1. Приготовление исходных градуировочных растворов

Исходный раствор № 1 ацетальдегида (c = 0,1 мг/см^3). 10 мг ацетальдегида вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 (см. табл. 4), заполненную на три четверти дистиллированной водой (п. 8.5), доводят уровень дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают, используя ультразвуковую ванну. Срок хранения исходного раствора № 1 – 1 неделя при 4 °С.

Таблица 4

Исходный раствор ацетальдегида для приготовления рабочих растворов, используемых при установлении градуировочных характеристик

Название вещества	Масса вещества в 100 см^3 раствора, мг	Концентрация раствора, мг/см^3	Объем вещества (20 °С)*, внесенный в раствор, мм^3
Ацетальдегид	10,0	0,10	12,9
* Данные носят справочный характер			

Исходный раствор № 2 метилацетата, этилацетата, н-пропилацетата, изобутилацетата, н-бутилацетата, изобутанола, н-бутанола (c = 0,1 мг/см^3). По 10 мг метилацетата, этилацетата, изобутилацетата, н-бутилацетата, изобутанола, н-бутанола вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 (см. табл. 5), заполненную на три четверти дистиллированной водой, доводят уровень дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают, используя ультразвуковую ванну. Срок хранения исходного раствора № 2 – 1 неделя при 4 °С.

Таблица 5

Исходный раствор метилацетата, этилацетата, н-пропилацетата, изобутилацетата, н-бутилацетата, изобутанола и н-бутанола для приготовления рабочих растворов, используемых при установлении градуировочных характеристик

Название вещества	Масса вещества в 100 $см^3$ раствора, мг	Концентрация раствора, $мг/см^3$	Объем вещества (20 °С)*, внесенный в раствор, $мм^3$
Метилацетат	10,0	0,1	10,8
Этилацетат	10,0	0,1	11,1
н-Пропилацетат	10,0	0,1	12,3
Изобутилацетат	10,0	0,1	11,7
Бутилацетат	10,0	0,1	11,3
Изобутанол	10,0	0,1	12,4
н-Бутанол	10,0	0,1	12,4
* Данные носят справочный характер			

Исходный раствор № 3 ацетона, метанола, этанола, изопропанола, н-пропанола, ($с$ = 0,2 $мг/см^3$). По 20 мг ацетона, метанола, изопропанола, н-пропанола, этанола вносят в одну мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ (см. табл. 6), заполненную на три четверти дистиллированной водой, доводят уровень дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают, используя ультразвуковую ванну. Срок хранения исходного раствора № 3 – 1 неделя при 4 °С.

Таблица 6

Исходный раствор ацетона, метанола, изопропанола, этанола и н-пропанола для приготовления рабочих растворов, используемых при установлении градуировочных характеристик

Название вещества	Масса вещества в 100 $см^3$ раствора, мг	Концентрация раствора, $мг/см^3$	Объем вещества (20 °С)*, внесенный в раствор, $мм^3$
Ацетон	20,0	0,2	25,3
Метанол	20,0	0,2	25,2
Изопропанол	20,0	0,2	25,5
Этанол	20,0	0,2	25,3
н-Пропанол	20,0	0,2	24,9
* Данные носят справочный характер			

8.6.2. Приготовление рабочих градуировочных растворов

Рабочие градуировочные растворы ацетальдегида, ацетона, метанола, изопропанола, н-пропанола, н-пропилацетата, изобутанола, н-бутанола, метилацетата, этилацетата, бутилацетата готовят в мерных колбах вместимостью 100 $см^3$. Для этого в каждую мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, заполненную на три четверти дистиллированной водой, вносят исходные растворы № 1, 2 и 3 в соответствии с табл. 7, 8 и 9, доводят объем охлажденной до 20 °С дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Рабочие градуировочные растворы необходимо готовить каждый день.

Таблица 7

Таблица градуировочных растворов ацетальдегида

Номер градуировочного раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем исходного р-ра, $мм^3$	12,5	25,0	50,0	100,0	200,0	250,0	300,0
Концентрация градуировочного р-ра, $мг/дм^3$	0,0125	0,025	0,050	0,100	0,200	0,250	0,300
Концентрация ацетальдегида в воздухе при отборе 12,5 $дм^3$ воздуха, $мг/м^3$	0,005	0,01	0,02	0,04	0,08	0,10	0,12

Таблица 8

Таблица градуировочных растворов метилацетата, этилацетата, н-пропилацетата, изобутилацетата, н-бутилацетата, изобутанола и н-бутанола

Номер градуировочного раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем исходного р-ра, $мм^3$	50,0	75,0	100,0	150,0	200,0	300,0	500,0
Концентрация градуировочного р-ра, $мг/дм^3$	0,05	0,075	0,10	0,15	0,20	0,30	0,50
Концентрация веществ в воздухе при отборе 12,5 $дм^3$ воздуха, $мг/м^3$	0,02	0,03	0,04	0,06	0,08	0,12	0,20

Таблица 9

Таблица градуировочных растворов ацетона, метанола, этанола, изопропанола и н-пропанола

Номер градуировочного раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем исходного р-ра, мм^3	100,0	150,0	200,0	400,0	500,0	600,0	750,0
Концентрация градуировочного р-ра, мг/дм^3	0,20	0,30	0,40	0,80	1,00	1,20	1,50
Концентрация вещества в воздухе при отборе 12,5 дм^3 воздуха, мг/м^3	0,08	0,12	0,16	0,32	0,40	0,48	0,60

8.7. Установление градуировочных характеристик

В методике используется метод абсолютной градуировки, который связывает площадь пика на хроматограмме, полученную в результате дозирования в хроматограф равновесного пара искомого соединения, с концентрацией определяемого вещества в анализируемом водном растворе.

Градуировочные характеристики устанавливают с помощью градуировочных растворов определяемых веществ в воде. Они выражают зависимость площади пика (мВ · с) от концентрации раствора (мг/дм^3) каждого вещества и строятся по 7 сериям градуировочных растворов. В результате предварительного пересчета* зависимости концентрации определяемого вещества в воде от концентрации этого вещества в воздухе (см. предпоследнюю строку табл. 7 и последние строки табл. 8 и 9) на странице «Компоненты» получается прямая зависимость: площадь

---

* При отборе пробы воздуха в поглотительные приборы, заполненные водой, и последующей градуировкой хроматографа с использованием градуировочных растворов методом дозирования равновесного пара основным параметром при проведении расчетов является масса определяемого вещества. Масса вещества связывает концентрации определяемого вещества в отбираемом воздухе и анализируемой воде. Масса вещества в 12,5 дм^3 воздуха и 5,0 см^3 воды одна и та же, а объемы воздуха и воды различны. Следовательно, и концентрации разные. При концентрации ацетальдегида в воздухе, равной 0,01 мг/м^3, его масса в 12,5 дм^3 отбираемой пробы воздуха равна 0,125 мкг. Если считать проскок вещества равным нулю, то в 5 см^3 анализируемой воды содержится 0,125 мкг ацетальдегида и, следовательно, его концентрация в воде равна 0,025 мг/дм^3. Таким образом, проводя градуировку с помощью рабочих градуировочных растворов, мы получаем градуировочную зависимость в виде: площадь пика A (мВ · с) = F (концентрация определяемого вещества в воздухе, мг/дм^3). Эти соотношения показаны в строках 3 и 4 табл. 7, 8 и 9.

пика (мВ · с) = F [концентрация определяемого вещества в воздухе (мг/м^3)].

Для каждого вещества определяют соотношение между концентрацией введенного вещества (мг/дм^3) и соответствующей ей площадью (мВ · с) пика на хроматограмме. Угол наклона градуировочного графика в области линейного диапазона является коэффициентом отклика детектора анализируемого компонента.

Градуировочные графики представляют собой прямую линию и могут быть изображены графически или описаны уравнением регрессии:

$$A_{ст} = b_{ст} C_{ст} + c_{ст}, \text{ где}$$

$A_{ст}$ – площадь пика анализируемого вещества на хроматограмме градуировочного раствора, мВ · с;

$C_{ст}$ – концентрация анализируемого вещества в градуировочном растворе, мг/дм^3, но в ячейках столбца «Единицы концентрации» размерность «мг/дм^3» заменяется на размерность «мг/м^3» (чтобы связать площадь пика вещества с его концентрацией в воздухе);

$b_{ст}$ – тангенс угла наклона градуировочного графика, мВ · с/мг/дм^3;

$c_{ст}$ – длина отрезка, отсекаемого градуировочным графиком на оси ординат, мВ · с.

Если градуировочный график проходит через начало координат, то величину $c_{ст}$ принимают равной нулю.

Для построения градуировочной характеристики, выражающей зависимость площади пика на хроматограмме от концентрации вещества, берут среднюю величину из пяти измерений одной концентрации.

Условия выполнения измерений содержания веществ в воде из поглотительных приборов и в градуировочных растворах должны быть одинаковы.

По 5 см^3 каждого градуировочного раствора помещают в стеклянный флакон, содержащий 1 г серно-кислого натрия, герметизируют специальной крышкой из комплекта ДРП, помещают флакон в водяной термостат ДРП.

По окончании времени термостатирования вводят иглу трубопровода отбора пробы во флакон и одновременно нажимают клавишу «Старт» на хроматографе. При этом ДРП переходит в режим «Наддув», в течение которого давление в трубопроводе и дозирующей петле повышается до давления наддува. По истечении времени наддува открывается клапан сброса и происходит отбор пробы. По окончании отбора

пробы хроматограф переходит в режим «Анализ», который совершается при следующих условиях:

Условия работы дозатора равновесного пара:

Время термостатирования контейнера с пробой	30 мин;
Температура термостата контейнера с пробой	80 °С;
Время наддува контейнера	5 мин;
Избыточное давление в контейнере	0,7 МПа;
Температура крана-дозатора	135 °С;
Время отбора пробы	10 с;
Объем вводимой дозы равновесного пара	2,0 $см^3$.

Условия проведения газохроматографического анализа:

Температура детектора (ПИД)	250 °С;
Температура испарителя	250 °С;
Для капиллярной колонки:	
Температура первого изотермического участка	45 °С;
Длительность первого изотермического участка	7 мин;
Скорость программирования температуры	5 °С/мин;
Температура второго изотермического участка	160 °С;
Длительность второго изотермического участка	0 мин;
Скорость программирования температуры	20 °С/мин;
Температура третьего изотермического участка	220 °С;
Длительность третьего изотермического участка	3 мин;
Суммарный расход газа-носителя (гелий) через две капиллярные колонки	12,0 $см^3$/мин;
Давление на входе в капиллярную колонку	52,6 кПа;
Сброс газа-носителя	8 $см^3$/мин;
Поддув газа-носителя (2 ПИД)	40 $см^3$/мин;
Расход водорода (2 ПИД)	40 $см^3$/мин;
Расход воздуха (2 ПИД)	400 $см^3$/мин;
Высота окна снятия хроматограммы (для концентраций 0,1 мг/$дм^3$ и ниже)	10 мВ;
Общее время анализа	35 мин;
Времена удерживания (мин) веществ на первой колонке (№ 1):	
ацетальдегида	4,373;
ацетона	5,786;
метилацетата	5,979;
этилацетата	7,401;

метанола	7,777;
изопропанола	8,679;
этанола	9,000;
н-пропилацетата	10,283;
изобутилацетата	11,409;
н-пропанола	12,619;
бутилацетата	13,750;
изобутанола	14,454;
н-бутанола	16,272;

Времена удерживания (мин) веществ на второй колонке (№ 2):

ацетальдегида	5,665;
метанола	6,121;
этанола	7,881;
ацетона	9,024;
изопропанола	9,415;
метилацетата	9,771;
н-пропанола	12,396;
этилацетата	13,523;
изобутанола	15,438;
н-бутанола	17,135;
н-пропилацетата	18,258;
изобутилацетата	20,978;
бутилацетата	22,471;

Через одну минуту после перехода хроматографа в режим «Анализ» вынуть иглу трубопровода отбора пробы из флакона с анализируемой пробой и оставить его открытым для продувки трубопровода и иглы от остатков воды и пробы.

9. Идентификация определяемых веществ на двух каналах детекторов

Идентификация компонентов на двух каналах детекторов применяется для более надежной и достоверной идентификации при анализе многокомпонентных проб, когда одного параметра – времени удерживания компонента на одной колонке – недостаточно.

Идентификация каждого компонента пробы проводится по двум параметрам: 1) «Название вещества»; 2) «Номер детектора». Пик на первом канале (ПИД-1) имеет статус «Основной». Пик на втором канале (ПИД-2) имеет статус «Подтверждающий».

Для проведения идентификации на двух каналах создаются компоненты с одинаковым именем на каждом канале детектора. При этом в столбце «Идентификация» для компонента на первом канале устанавливается признак «Обычный», а на втором – «Подтверждающий». Если для компонента не создается одноименный компонент на втором канале, его идентификация будет проведена по обычному алгоритму.

При интерпретации хроматограмм необходимо соблюдать следующие правила:

• времена удерживания компонентов должны указываться максимально точно (три знака после запятой). Окна поиска должны быть небольшие (1 % или меньше) с целью минимизации временных областей поиска, в которых возможно присутствие двух или более компонентов;

• признак «Обычный» для компонента следует выбирать на том канале, где этот компонент лучше отделяется от других анализируемых компонентов и посторонних пиков. На другом канале, где пересечение областей поиска с другими компонентами более вероятно, данный компонент будет носить признак «Подтверждающий»;

• если различие заданного времени удерживания двух компонентов от реального времени удерживания пика одинаково, предпочтение в идентификации будет отдано компоненту с меньшим окном поиска. Это может быть использовано оператором как искусственный прием, например, если присутствие одного компонента в анализируемой пробе более вероятно, чем второго. Для использования этого приема двум близко элюируемым компонентам назначается одинаковое время удерживания и незначительно отличающиеся окна поиска (например, 1,0 и 0,8 %).

Первичную идентификацию веществ, содержащихся в анализируемой пробе, на каждом канале программа проводит путем сравнения времени удерживания каждого определяемого компонента, полученного на каждой колонке, с усредненным временем удерживания вещества, полученным на каждой капиллярной колонке при градуировке и содержащимся на странице «Компоненты» созданной методики. Окончательный этап идентификации оператор проводит самостоятельно. Процесс идентификации заключается в сравнении времен удерживания веществ, идентифицированных программой, со временами удерживания веществ, содержащихся в табл. 10. При этом необходимо следить за тем, чтобы площади пиков, соответствующие одному веществу на разных каналах, были близки друг к другу.

Таблица 10

Таблица времен удерживания веществ
на двух параллельных капиллярных колонках
(создается на этапе воспроизведения методики)

Колонка №1		Колонка №2	
Название вещества	Времена удерживания, мин	Название вещества	Времена удерживания, мин
Ацетальдегид	4,373	Ацетальдегид	5,665
Ацетон	5,786	Ацетон	9,024
Метилацетат	5,979	Метилацетат	9,771
Этилацетат	7,401	Этилацетат	13,523
Метанол	7,777	Метанол	6,121
Изопропанол	8,679	Изопропанол	9,415
Этанол	9,000	Этанол	7,881
н-Пропилацетат	10,283	н-Пропилацетат	18,258
Изобутилацетат	11,409	Изобутилацетат	20,978
н-Пропанол	12,619	н-Пропанол	12,396
Бутилацетат	13,750	Бутилацетат	22,471
Изобутанол	14,454	Изобутанол	15,438
н-Бутанол	16,272	н-Бутанол	17,135

На первой колонке со слоем неподвижной жидкой фазы (НЖФ) полиэтиленгликоль 20 000 определению этилацетата мешает винилацетат, метанола – изопропилацетат, этанола – бензол (в больших количествах), н-бутанола – м-ксилол.

На второй колонке со слоем НЖФ 6 % цианопропропилфенила и 94 % метилполисилоксана определению изопропанола мешает ацетонитрил (в больших количествах), изобутанола – бензол (в больших количествах), бутилацетата – толуол.

10. Отбор проб воздуха для анализа

При отборе проб воздуха следует руководствоваться:

- ГОСТ Р ИСО 16000-5—2009 «Воздух замкнутых помещений. Часть 5. Отбор проб летучих органических соединений (ЛОС)»;
- ГОСТ Р ИСО 16000-9—2009 «Воздух замкнутых помещений. Часть 9. Определение выделения летучих органических соединений

строительными и отделочными материалами. Метод с использованием испытательной камеры»;

• ГОСТ 17.2.3.01—86 «Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных мест».

Перед отбором проб воздуха необходимо проверить чистоту дистиллированной воды, проведя ее анализ.

Отбор пробы воздуха производят с помощью пробоотборного устройства.

Воздух со скоростью 0,5 дм^3/мин аспирируют через два последовательно соединенных поглотительных прибора с пористой пластиной, содержащих по 5 см^3 дистиллированной воды каждый, в течение 25 мин. Объем отбираемого воздуха равен 12,5 дм^3. Для каждой точки отбирают одновременно две пробы. При температуре окружающего воздуха выше 5 °С поглотительный прибор охлаждают смесью льда и воды (температура смеси равна 4 °С). После отбора пробы воздуха концы поглотительных приборов фиксируют стеклянными заглушками. Срок хранения пробы – не более одних суток в холодильнике в пробирке с притертой пробкой, заполненной под пробку.

При отборе пробы воздуха фиксируют температуру и давление окружающей среды.

Перед закладкой образца в камеру необходимо проверить чистоту воздуха в камере, отобрав пробу воздуха из пустой камеры и проведя его анализ.

Периодически необходимо проводить контроль чистоты поступающего в испытательную камеру воздуха.

11. Выполнение измерений

После проведения отбора пробы воздуха и выхода хроматографа и дозатора равновесного пара на режим содержимое каждого поглотительного прибора (5 см^3 пробы воды) переносят во флакон из комплекта ДРП и проводят все операции, описанные в п. 8.7. Растворы из поглотительных приборов анализируют раздельно. По окончании времени термостатирования вводят иглу трубопровода отбора пробы во флакон и одновременно нажимают клавишу «Старт» на хроматографе. По окончании хроматографического анализа производят определение времен удерживания, расчет площадей пиков, идентификацию и количественный расчет обнаруженных соединений на каждом канале. Если во вто-

ром поглотительном приборе обнаружено наличие одного или нескольких определяемых веществ, то результаты анализов по этим веществам суммируют.

12. Обработка результатов измерений

Концентрацию каждого идентифицированного вещества (C), содержащегося в пробе, рассчитывают по установленным в п. 8.7 индивидуальным градуировочным зависимостям.

Для обработки результатов хроматографического анализа используется программное обеспечение прибора.

Концентрацию каждого вещества в воздухе (мг/м^3) вычисляют по формуле:

$$\tilde{N} = \frac{m \cdot}{V_o}, \text{ где} \qquad (1)$$

m – масса каждого определяемого компонента в пробе, найденная по градуировочной характеристике, в первом и втором поглотительном приборе, мкг;

V_0 – объем отобранного воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм^3;

$$V_0 = \frac{V_t \cdot 273 \cdot P}{(273 + t) \cdot 760}, \text{ где} \qquad (2)$$

V_t – объем воздуха, отобранный для анализа, дм^3;

P – атмосферное давление в месте отбора пробы, мм рт. ст;

t – температура воздуха в месте отбора пробы, °С.

За результат измерения принимают среднее арифметическое значение двух параллельных проб C_1 и C_2 (мг/м^3).

Расхождение между результатами измерений анализируемой пробы C_1 и C_2 (мг/м^3) не должно превышать предела повторяемости (r). Результат измерений считают удовлетворительным при условии:

$$\frac{2 \cdot |\tilde{N}_1 - \tilde{N}_2| \cdot 100}{(\tilde{N}_1 + \tilde{N}_2)} \leq r, \text{ где} \qquad (3)$$

r – значение предела повторяемости (табл. 2).

При невыполнении условия 3 выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь проводят измерения (п. 11).

13. Оформление результатов измерений

Результат анализа представляют в виде:

($\bar{O} \pm \Delta$), мг/м^3, при вероятности $P = 0{,}95$, где

$\bar{O}$ – среднее арифметическое результатов определений, мг/м^3;

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/м^3;

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \bar{O}}{100}, \text{ где} \qquad (4)$$

δ – границы относительной погрешности методики (показатель точности по диапазону концентраций, табл. 2), %.

Если содержание компонента меньше нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«*содержание вещества в пробе менее 0,005 мг/м^3*»*.

* 0,005 мг/м^3 предел обнаружения (для ацетальдегида).

14. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений». Проводится не реже одного раза в квартал, а также после ремонта хроматографа, при замене капиллярных колонок, чистке детектора и т. д. Частота контроля может быть увеличена при большой интенсивности работы прибора.

14.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики (ГХ) проводят в начале каждой серии анализов. Измерения проводят на одном из градуировочных растворов (середина градуировочного диапазона).

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для градуировочного раствора, используемого для контроля, сохраняется соотношение:

$$A = \frac{(\tilde{O} - C) \cdot 100}{C} \leq B, \text{ где} \qquad (5)$$

X – концентрация вещества в пробе при контрольном измерении, мкг/см^3;

C – известная концентрация градуировочного раствора веществ, взятая для контроля стабильности ГХ, мкг/см^3;

B – норматив контроля стабильности ГХ, % (B = 10 % при P = 0,95)

Если величина расхождения (A) превышает норматив контроля стабильности ГХ, делают вывод о невозможности применения ГХ для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности ГХ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 8.7.

14.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом добавок

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$$\tilde{N}_a \text{ i } D_{\ddot{e},\bar{O}} + D_{\ddot{e},\bar{O}\ddot{y}}, \text{ где} \quad (6)$$

$\pm D_{\ddot{e},\bar{O}}$ ($\pm D_{\ddot{e},\bar{O}\ddot{y}}$) – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно), мг/м^3, при этом:

$$\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta, \text{ где}$$

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/м^3;

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \tilde{O}}{100}, \text{ где}$$

δ – границы относительной погрешности методики (показатель точности по диапазону концентраций, табл. 2), %.

Контрольный параметр процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \bar{O}\ddot{y} - \bar{O} - C_д, \text{ где} \quad (7)$$

$\bar{O}\ddot{y}$, $\bar{O}$, $C_д$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки, соответственно, мг/м^3;

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$\hat{E} = \sqrt{D^2_{\ddot{e},\bar{O}\ddot{y}} + D^2_{\ddot{e},\bar{O}}} \quad (8)$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ($K_к$) с нормативом контроля (K).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \quad (9)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (9) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (9) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

Расхождение между результатами измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предела воспроизводимости (R)

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \leq R, \text{ где} \qquad (10)$$

X_1, X_2 – результаты измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/м^3;

R – предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 2), %.

gost.e-ecolog.ru