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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение диметилфталата, диметилтерефталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бутилбензилфталата, бис(2-этилгексил)фталата и диоктилфталата в атмосферном воздухе, воздухе испытательной камеры и замкнутых помещений

Методические указания
МУК 4.1.3168—14

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
Г12

Г12 **Газохроматографическое** определение диметилфталата, диметилтерефталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бутилбензилфталата, бис(2-этилгексил)фталата и диоктилфталата в атмосферном воздухе, воздухе испытательной камеры и замкнутых помещений: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2015.—30 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 впервые.

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 9
6. Требования к квалификации операторов 10
7. Условия измерений 10
8. Подготовка к выполнению измерений 10
9. Идентификация определяемых веществ на двух каналах детекторов 20
10. Отбор проб воздуха 22
11. Выполнение измерений 23
12. Обработка результатов измерений 23
13. Оформление результатов измерений 24
14. Контроль качества результатов измерений 25
Приложение 1. Подключение термодесорбера, регулятора давления РРГ-11, двух регуляторов расхода РРГ-10 и крана-переключателя при работе с капиллярной колонкой 28
Приложение 2. Схема испарителя (конструкция узла ввода пробы) 29
Приложение 3. Эскиз тройника, служащего для нанесения градуировочных растворов на сорбент в потоке продувочного инертного газа 30

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 диметилфталата, диметилтерефталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бутилбензилфталата, бис(2-этилгексил)фталата и диоктилфталата в атмосферном воздухе, воздухе испытательной камеры и замкнутых помещений

Методические указания МУК 4.1.3168—14

Свидетельство об аттестации МВИ № 01.00282-2008/0146.14.12.12.

Настоящие методические указания регулируют порядок применения метода капиллярной газовой хроматографии для определения содержания диметилфталата, диметилтерефталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бутилбензилфталата, бис(2-этилгексил)фталата и диоктилфталата в атмосферном воздухе, воздухе испытательной камеры и замкнутых помещений в диапазоне концентраций 0,005—0,2 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 лабораторий, аккредитованных в установленном порядке, осуществляющих деятельность по санитарно-эпидемиологической оценке атмосферного воздуха, воздуха замкнутых помещений различных объектов и определе-

нию 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	Молек. масса	$T_{кип.}$, °С	Плотность, г/см^3
1	Диметилфталат	$C_{10}H_{10}O_4$	194,19	282	1,190
2	Диметилтерефталат	$C_{10}H_{10}O_4$	194,18	288	1,63
3	Диэтилфталат	$C_{12}H_{14}O_4$	222,24	296	1,117
4	Дибутилфталат	$C_{16}H_{22}O_4$	278,34	340	1,047
5	Бутилбензилфталат	$C_{19}H_{20}O_4$	312,36	–	1,1
6	Бис(2-этилгексил)фталат	$C_{24}H_{38}O_4$	390,54	231(5 mm Hg)	0,983
7	Диоктилфталат	$C_{24}H_{38}O_4$	390,56	386	0,980

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, %
Диметилфталат	0,005—0,2	7,5	0,7	2	3
Диметилтерефталат	0,005—0,2	8,9	1,2	3	5
Диэтилфталат	0,005—0,2	11,0	1,9	5	7
Дибутилфталат	0,005—0,2	10,1	1,7	5	7
Бутилбензилфталат	0,005—0,2	13,7	2,8	8	11
Бис(2-этилгексил)фталат	0,005—0,2	13,1	2,8	8	11
Диоктилфталат	0,005—0,2	6,4	0,4	1	2

3. Метод измерения

Методика основана на определении содержания диметилфталата, диметилтерефталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бутилбензилфталата, бис(2-этилгексил)фталата и диоктилфталата в атмосферном воздухе, воздухе испытательной камеры и замкнутых помещений методом капиллярной газовой хроматографии с использованием пламенно-ионизационных детекторов (ПИД).

Измерение концентраций определяемых веществ основано на концентрировании их из воздушной среды на твердый сорбент, находящийся в сорбционной трубке (СТ), с последующей термодесорбцией, газохроматографическом разделении их на двух параллельных кварцевых капиллярных колонках с нанесенными на них неподвижными жидкими фазами (НЖФ) разной полярности, детектировании веществ с помощью пламенно-ионизационных детекторов, идентификации веществ по их временам удерживания и количественному определению методом абсолютной градуировки.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы и границы диапазона измерения концентраций указаны в табл. 3.

Таблица 3

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы и границы диапазона измерения концентраций

№ п/п	Вещество	Диапазон измеряемых концентраций, мг/м^3	Нижний предел измерения в объеме пробы, мкг
1	Диметилфталат	0,005—0,2	0,005
2	Диметилтерефталат	0,005—0,2	0,005
3	Диэтилфталат	0,005—0,2	0,005
4	Дибутилфталат	0,005—0,2	0,005
5	Бутилбензилфталат	0,005—0,2	0,005
6	Бис(2-этилгексил)фталат	0,005—0,2	0,005
7	Диоктилфталат	0,005—0,2	0,005

Продолжительность проведения хроматографического анализа составляет 32 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 программное обеспечение	
Микрошприцы, вместимостью: 1, 10, 50, 100, 250, 500 мм^3	
Весы лабораторные аналитические, наибольший предел взвешивания 200 г, предел допустимой погрешности ± 0,0001 г	ГОСТ Р 53228—08
Весы лабораторные общего назначения, наибольший предел взвешивания 600 г, предел допустимой погрешности ± 0,01 г	ГОСТ Р 53228—08
Меры массы	ГОСТ OIML R 111-1—09
Посуда лабораторная стеклянная	ГОСТ 29227—91
Колбы мерные вместимостью 50 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

Термодесорбер (ТДС)* из комплекта хроматографа	
Десорбер из комплекта хроматографа	
Кварцевая капиллярная колонка (№ 1) длиной 30 м, внутренним диаметром 0,53 мм, покрытая слоем неподвижной жидкой фазы (14 % цианопропилфенила, 86 % диметилполисилоксана) с толщиной слоя 1,0 мкм	

* Для воспроизведения данной методики необходимо использовать одностадийные ТДС с фиксированными точками температур 225, 250, 275, 300, 325, 350 °С.

Кварцевая капиллярная колонка (№ 2) длиной 30 м, внутренним диаметром 0,53 мм, покрытая пленкой неподвижной жидкой фазы (5 % фенилполисилоксана, 95 % диметилполисилоксана) с толщиной слоя 1,5 мкм	
Деактивированный (среднеполярный) соединительный кварцевый капилляр длиной 3 м, внутренним диаметром 0,53 мм	
Универсальный Y-коннектор для соединения капиллярных колонок с деактивированным соединительным кварцевым капилляром с внутренним диаметром от 0,25 до 0,53 мм	
Клей полиимидный для склеивания капиллярных колонок	
Стеклянные сорбционные трубки (длина – 110 мм, наружный диаметр – 5 мм, внутренний диаметр – 2,3—2,4 мм) из комплекта ТДС с контейнерами из нержавеющей стали для их хранения (не менее 30 штук)	
Флаконы стеклянные вместимостью 2,0 $см^3$ (с отверстием в завинчивающейся крышке и с прокладкой типа «тефлон+силикон»)	
Пробоотборное устройство 4-канальное с диапазонами расхода 0,1—0,5 $дм^3$/мин и пределом допустимой погрешности ± (5—7) %	
Баллонный регулятор давления (гелиевый)	
Генератор водорода, производительность – 10 л/ч, давление – 140 кПа	
Компрессор воздушный	ТУ 9443-003-12908609—98
Гелий газообразный (сжатый), вч, марки «55»	ТУ 0271-001-4590571—02
Стекловата несиланизированная	
Мягкая сетка из нержавеющей стали или проволока из нержавеющей стали	
Шланги силиконовые	

Примечание. Допускается использование вспомогательного оборудования, материалов с аналогичными или лучшими характеристиками.

4.3. Реактивы

Пористый полимерный сорбент (ППС) на основе 2,6-дифенил-п-фениленоксида, фр. 60—80 меш. (0,18—0,25 мм) удел. поверх. – 20 $м^2/г$
Стандарт – смесь 6 фталатов с концентрацией 2 $мг/см^3$ в гексане (стеклянная ампула – объем раствора 1 $см^3$)
Диметилтерефталат, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,0 %
Гексан* аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,0 %
Уголь активный СКТ-4 (фр. 1—2 мм) ТУ 6-16-2352—79
Молекулярные сита 13Х (фр. 1—2 мм)

Примечание. Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией, не требующих 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 не 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,

* Гексан в каждой емкости необходимо проверять на наличие фталатов, проводя «холостой» анализ. Гексан необходимо покупать и хранить только в стеклянной таре.

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, измерений и обработке результатов анализа 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 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, термодесорбера и десорбера;

2) подготовку капиллярных колонок;

3) подготовку посуды;

4) приготовление и подготовку к работе сорбционных трубок;

5) монтаж и подготовку газового тракта для нанесения градуировочного раствора на сорбент, находящийся в сорбционных трубках в потоке продувочного инертного газа;

6) проверку чистоты продувочного инертного газа;

7) приготовление градуировочных растворов;

8) установление градуировочных характеристик с помощью градуировочных растворов.

8.1. Подготовка хроматографа, термодесорбера и десорбера

8.1.1. Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

8.1.2. Подготовка термодесорбера

Подготовку термодесорбера проводят в соответствии с инструкцией по его эксплуатации. Газовая схема хроматографа при работе с ТДС приведена в прилож. 1.

Перед использованием ТДС необходимо измерить с помощью термопары значение температуры (при заданной температуре 325 °С) в нижней, средней и верхней части печи термодесорбера. Если температура в нижней части печи меньше 300 °С или перепад температур между нижней и верхней частью печи превышает 25 °С, то ТДС не пригоден для воспроизведения данной методики. Время нагрева ТДС до 325 °С не должно превышать 30 с.

8.1.3. Подготовка десорбера

Подготовку десорбера 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 ($Т_{дет}$ = 320 °С), нагревая в термостате хроматографа с программированием температуры от 50 до 280 °С со скоростью 10 °С/мин и выдерживая при этой температуре в течение 2 ч. Входы в детекторы при этом заглушают графитовыми прокладками из комплекта ЗИП хроматографа. После охлаждения термостата хроматографа выходные концы колонок подсоединяют к пламенно-ионизационным детекторам. После подсоединения колонок к детекторам проверяют герметичность соединений и устанавливают необхо-

димый режим работы хроматографа. Газовая схема хроматографа приведена в прилож. 1, а конструкция узла ввода пробы в хроматограф в прилож. 2.

8.3. Подготовка посуды

Бутилбензилфталат, бис(2-этилгексил)фталат и диоктилфталат имеют тенденцию к адсорбции на стекле и при использовании недостаточно чистой посуды их потери могут достигать 60 %.

Посуду, используемую для приготовления градуировочных растворов, 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 тщательного ополаскивания дистиллированной водой посуду сушат в сушильном шкафу при температуре 200 °С. При сильном загрязнении посуду тщательно ополаскивают гексаном, который используется для приготовления реактивов, и сушат при температуре 200 °С. После охлаждения посуды колбы закрывают притертыми пробками или крышками.

8.4. Приготовление и подготовка к работе сорбционных трубок

8.4.1. Приготовление сорбционных трубок

При приготовлении и подготовке к работе сорбционных трубок следует руководствоваться ГОСТ Р ИСО 16017-1—2007 «Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках».

Стеклянную трубку из комплекта ТДС засыпают сорбентом. Масса сорбента – 0,06—0,07 г, высота слоя – около 50 мм. Расстояние от конца СТ, где находится отверстие, через которое входит воздух (маркированный конец СТ), до слоя сорбента равно 20 мм. Закрепляют сорбент в трубке несиланизированной стекловатой и П-образными пружинами из проволоки или сеткой из нержавеющей стали.

8.4.2. Кондиционирование сорбента в сорбционных трубках

При первичном кондиционировании сорбента приготовленные СТ помещают в печь десорбера. После стабилизации потока газа-носителя печь нагревают до 320 °С и выдерживают в течение 80 мин при скоро-

сти потока 60 $см^3$/мин через каждую СТ. Запрещается проводить первоначальную чистку СТ при подсоединении печи термодесорбера к капиллярной колонке.

8.4.3. Проверка чистоты сорбционных трубок

Проверке на чистоту сорбента подвергаются как новые, так и использованные СТ.

После кондиционирования сорбента по п. 8.4.2 СТ помещают в печь ТДС и после стабилизации потока газа-носителя и выхода хроматографа на режим переводят кран переключения потока газа-носителя в положение «Продувка». Через 30 с после этого включают нагрев печи ТДС и начинают анализ, нажимая кнопку «Анализ». Если при этом дрейф нулевой линии не превышает нормы, и отсутствуют пики на хроматограмме, времена удерживания которых совпадают с временами удерживания определяемых веществ, то СТ пригодна к работе. В противном случае проводится повторная чистка СТ по п. 8.4.2.

Подготовленные к работе СТ, находящиеся в контейнерах из комплекта ТДС, хранят в герметичной таре (типа эксикатора), в которую при длительном хранении СТ необходимо положить 2—3 мешочка с молекулярными ситами 13Х или активным углем. Уплотняющие прокладки в накидных гайках контейнеров должны быть тефлоновые.

Непосредственно перед проведением отбора пробы СТ необходимо чистить, проводя операцию по п. 8.4.2.

8.5. Подготовка газового тракта для продувки сорбционных трубок

Для продувки СТ нужно использовать инертные газы: гелий, азот или аргон.

Газовый тракт, служащий для нанесения градуировочных растворов на сорбент в потоке инертного газа, состоит из баллона с инертным газом, регуляторов давления и расхода газа, двух фильтров для очистки газа, первый из которых в направлении тока газа-носителя заполнен активным углем СКТ-4, а второй – молекулярными ситами 13Х, специального тройника, служащего для нанесения градуировочных растворов фталатов на сорбент СТ в потоке инертного газа (эскиз тройника приведен в прилож. 3). Скорость потока газа – 50 $см^3$/мин. В качестве газового тракта используют свободный канал хроматографа. При этом питание этого тракта газом-носителем осуществляется регулятором расхода газа из комплекта хроматографа.

8.6. Проверка чистоты газа, используемого для продувки сорбционных трубок

Для проверки чистоты продувочного инертного газа сорбционная трубка помещается в тракт для продувки СТ и в течение 50 мин продувается газом без ввода градуировочного раствора со скоростью 100 $см^3$/мин.

В печь ТДС помещают СТ и после стабилизации потока газа-носителя и выхода хроматографа на режим переводят кран переключения потока газа-носителя в положение «Продувка». Через 30 с после этого включают нагрев печи ТДС и начинают анализ, нажимая кнопку «Анализ».

Если при этом дрейф нулевой линии не превышает величины, указанной в документации на хроматограф, и отсутствуют пики на хроматограмме, времена удерживания которых совпадают с временами удерживания определяемых соединений или площадь которых не превышает 10 % площади пиков при минимальной концентрации определяемых веществ, то газ можно использовать для продувки СТ.

При наличии пиков на хроматограмме необходимо: 1) сменить фильтры очистки газа; 2) заменить баллон с газом.

8.7. Приготовление градуировочных растворов

8.7.1. Приготовление исходных растворов

В качестве исходного раствора № 1 используют стандарт – смесь 6 фталатов с концентрацией 2 мг/$см^3$ в гексане (стеклянная ампула с объемом раствора 1 $см^3$).

Исходный раствор № 2 диметилтерефталата (c = 2 мг/$см^3$). В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ вносят 100 мг диметилтерефталата (ДМТ), доводят уровень гексаном до метки и после растворения ДМТ тщательно перемешивают.

Срок хранения исходных растворов – 6 месяцев при 4—8 °С в защищенном от света месте. Используемые растворы необходимо проверять в ходе использования на наличие загрязнений и изменение концентраций. Исходные растворы необходимо менять каждые 6 месяцев или ранее, если наблюдается отклонение от полученных ранее результатов.

Градуировочные растворы необходимо менять каждые 1—2 месяца или ранее, если наблюдается расхождение с полученной при первоначальной градуировке зависимостью.

Перевозка и хранение растворов фталатов производятся только в стеклянных флаконах с закручивающимися или запрессованными крышками с двухслойными прокладками типа «тефлон+силикон».

8.7.2. Приготовление рабочих градуировочных растворов

Во флакон вместимостью 2 $см^3$ микрошприцем вносят 0,5 $см^3$ гексана, микрошприцем, в соответствии с табл. 4, помещают исходные растворы фталатов № 1 и № 2, доводят гексаном до объема 1 $см^3$ и перемешивают. Последовательность создания градуировочных растворов представлена в табл. 5.

Таблица 4

Градуировочные растворы для установления градуировочных характеристик при определении концентраций 7 фталатов в воздухе

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Стандарт – смесь 6 фталатов							
Объем исходного раствора № 1 (6 фталатов) (C = 2 мг/$см^3$), $мм^3$	12,5	25	50	100	200	300	500
Концентрации градуировочных растворов 6 фталатов, мг/$см^3$	0,025	0,050	0,100	0,200	0,400	0,600	1,000
Масса каждого из 6 фталатов на сорбенте СТ, мкг	0,025	0,050	0,100	0,200	0,400	0,600	1,00
Концентрация каждого из 6 фталатов в воздухе при отборе 5 л воздуха, мг/$м^3$	0,005	0,010	0,020	0,040	0,080	0,120	0,200
Раствор диметилтерефталата							
Объем исходного раствора ДМТ № 2 (C = 2 мг/$см^3$), $мм^3$	12,5	25	50	100	200	300	500
Концентрации градуировочных растворов ДМТ, мг/$см^3$	0,025	0,050	0,100	0,200	0,400	0,600	1,000
Масса ДМТ на сорбенте СТ, мкг	0,025	0,050	0,100	0,200	0,400	0,600	1,00
Концентрация ДМТ в воздухе при отборе 5 л воздуха, мг/$м^3$	0,005	0,010	0,020	0,040	0,080	0,120	0,200

Таблица 5

Последовательность создания градуировочных растворов

Вещество	Гексан	Исходный р-р № 1	Исходный р-р № 2	Гексан	Гексан
Градуировочный раствор № 1					
Объем жидкости, мм^3	500	12,5	12,5	75	400
Вместимость микрошприца, мм^3	500	25	25	100	500
Градуировочный раствор № 2					
Объем жидкости, мм^3	500	25	25	450	–
Вместимость микрошприца, мм^3	500	25	25	500	–
Градуировочный раствор № 3					
Объем жидкости, мм^3	500	50	50	400	–
Вместимость микрошприца, мм^3	500	50	50	500	–
Градуировочный раствор № 4					
Объем жидкости, мм^3	500	100	100	300	–
Вместимость микрошприца, мм^3	500	100	100	500	–
Градуировочный раствор № 5					
Объем жидкости, мм^3	500	200	200	100	–
Вместимость микрошприца, мм^3	500	250	250	100	–
Градуировочный раствор № 6					
Объем жидкости, мм^3	400	300	300	–	–
Вместимость микрошприца, мм^3	500	500	500	–	–
Градуировочный раствор № 7					
Объем жидкости, мм^3	–	500	500	–	–
Вместимость микрошприца, мм^3	–	500	500	–	–

8.8. Установление градуировочных характеристик с помощью градуировочных растворов

Градуировочные характеристики устанавливают с помощью градуировочных растворов фталатов в гексане. Они выражают зависимость

площади пика соответствующего вещества (мВ · с) от массы (мкг) каждого вещества и строятся по 7 сериям градуировочных растворов.

Перед проведением градуировки проводится сравнение рабочих характеристик всех имеющихся в наличии сорбционных трубок (не менее 30 штук). На все сорбенты СТ наносится 1 мм^3 градуировочного раствора одной концентрации – средняя точка градуировочного графика – (C = 0,2 мг/см^3, что соответствует содержанию фталатов в воздухе с концентрацией C = 0,04 мг/м^3). Количественные результаты, полученные на всех СТ по всем веществам, не должны отличаться от среднеарифметической величины по всем СТ более чем на 15 %. При этом должны совпадать или быть очень близкими времена удерживания всех фталатов (окно поиска – 1 % или меньше) для того, чтобы программа могла сразу идентифицировать фталаты без коррекции их времен удерживания для каждой СТ.

Совпадение времен удерживания веществ и близкие значения площадей пиков соответствующих фталатов являются критерием качества СТ.

При градуировке хроматографа для каждой новой концентрации раствора готовят свежую серию из шести СТ.

Микрошприцем объемом 1 мм^3 с помощью тройника (прилож. 3) 1 мм^3 каждого градуировочного раствора (табл. 5) в потоке газа-носителя наносят на поверхность сорбента со стороны маркированного конца СТ, проткнув иглой мембрану и стекловату и введя иглу микрошприца на 2 мм в глубину сорбента. После нанесения раствора на сорбент СТ устанавливают в тракт для продувки инертным газом сорбционных трубок концом, противоположным тому, на который нанесли пробу, и продувают в течение 10 мин со скоростью 50 см^3/мин (для сдува с сорбента гексана). По окончании продувки СТ вставляют в печь ТДС и проводят анализ по п. 8.4.3.

Для каждого значения концентрации масса каждого определяемого фталата в 1 мм^3 градуировочного раствора, который наносится на сорбент, равна массе этого вещества в 5 дм^3 отбираемого воздуха.

Для каждого фталата определяют соотношение между массой введенного вещества (мкг) и соответствующей ей площадью (мВ · с) пика на хроматограмме. Угол наклона градуировочного графика в области линейного диапазона является коэффициентом отклика детектора анализируемого фталата.

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

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

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

$m_{ст}$ – масса анализируемого фталата в градуировочном растворе, мкг;

$b_{ст}$ – тангенс угла наклона градуировочного графика, мВ · с/мкг;

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

Если градуировочный график проходит через начало координат, то величина $c_{ст}$ равна нулю.

Значение массы каждого вещества, найденного в анализируемой пробе воздуха, не может учитываться, если оно меньше минимальной массы этого вещества, применяющейся для градуировки.

Условия при выполнении измерений проб воздуха и градуировки хроматографа должны быть одинаковы.

Сорбционную трубку с нанесенными на нее из градуировочного раствора веществами помещают в печь ТДС и присоединяют линию подачи газа-носителя к печи ТДС. После стабилизации расхода газа-носителя и выхода хроматографа на рабочий режим начинают анализ по п. 8.4.3.

На полученной хроматограмме измеряют площади пиков определяемых веществ и по средним результатам из шести измерений для каждой концентрации раствора строят градуировочные характеристики, выражающие зависимость площади пика на хроматограмме от концентрации вещества в воздухе.

В результате предварительного пересчета зависимости массы определяемого вещества на сорбционной трубке от концентрации этого вещества в воздухе (см. строки 6 и 11 табл. 4) на странице «Компоненты» получается прямая зависимость: площадь пика (мВ · с) = F[концентрация определяемого вещества в воздухе (мг/м^3)].

Условия работы термодесорбера:

Время предварительной продувки холодной сорбционной трубки	30 с;
Время термостатирования сорбционной трубки	10 мин;

Температура печи ТДС	325 °С;
Расход газа-носителя (гелий) через СТ, находящуюся в печи ТДС	25,0 $см^3$/мин;
Условия проведения газохроматографического анализа:	
Температура детекторов (ПИД)	310 °С;
Температура испарителя	320 °С;
Для капиллярных колонок:	
Температура первого изотермического участка	100 °С;
Длительность первого изотермического участка	10 мин;
Скорость программирования температуры	12 °С/мин;
Температура второго изотермического участка	280 °С;
Длительность второго изотермического участка	7 мин;
Расход газа-носителя (гелий) через две колонки	24,0 $см^3$/мин;
Давление на входе в капиллярные колонки	52,6 кПа;
Сброс газа-носителя (0-10 мин)	5 $см^3$/мин;
Сброс газа-носителя (10-32 мин)	10 $см^3$/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 0,01мг/$дм^3$ и ниже)	100 мВ;
Общее время анализа	32 мин;
Времена удерживания (в минутах) веществ на первой колонке (№ 1):	
метанола	1,0;
диметилфталата	17,145;
диметилтерефталата	17,263;
диэтилфталата	18,596;
дибутилфталата	21,761;
бутилбензилфталата	24,921;
бис(2-этилгексил)фталата	25,654;
диоктилфталата	27,219.
Времена удерживания (в минутах) веществ на второй колонке (№ 2):	
метанола	1,0;
диметилфталата	16,516;
диметилтерефталата	17,131;
диэтилфталата	18,247;

дибутилфталата	21,730;
бутилбензилфталата	24,750;
бис(2-этилгексил)фталата	26,030;
диоктилфталата	27,705.

Через 20 мин после начала анализа отключают нагрев печи термодесорбера. Через 30 мин переключают кран-переключатель в положение «Отбор 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 «Основной», 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 «Основной» для компонента следует выбирать на том канале, где этот компонент лучше отделяется от других анализируемых веществ и посторонних пиков. На втором 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 в соответствии с рецептурой исследуемого материала. 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 временем удерживания вещества, полученным на каждой капиллярной колонке при градуировке в метод-хроматограмме, и содержащимся на странице «Компоненты» в файле созданной методики. Окончательный этап идентификации оператор проводит самостоятельно. Процесс идентификации заключается в сравнении времен удерживания веществ на двух капиллярных колонках, идентифицированных программой, с временами удерживания веществ, содержащимися на странице «Компоненты» и приведенными в табл. 6. При этом необходимо внимательно следить за тем, чтобы площади пиков, соответствующие одному веществу на разных каналах, были близки друг к другу.

Таблица 6

Времена удерживания веществ на двух параллельных колонках (создается на этапе воспроизведения методики)

Колонка № 1		Колонка № 2	
Название вещества	Времена удерживания, мин	Название вещества	Времена удерживания, мин
Диметилфталат	17,145	Диметилфталат	16,516
Диметилтерефталат	17,263	Диметилтерефталат	17,131
Диэтилфталат	18,596	Диэтилфталат	18,247
Дибутилфталат	21,761	Дибутилфталат	21,730
Бутилбензилфталат	24,921	Бутилбензилфталат	24,750
Бис(2-этилгексил)фталат	25,654	Бис(2-этилгексил)фталат	26,030
Диоктилфталат	27,219	Диоктилфталат	27,705

10. Отбор проб воздуха

При отборе проб воздуха следует руководствоваться:

• ГОСТ Р ИСО 16017-1—2007 «Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках»;

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

• ГОСТ Р ИСО 16000-6—2007 «Воздух замкнутых помещений. Часть 6. Определение летучих органических соединений в воздухе замкнутых помещений и испытательной камеры путем активного отбора проб на сорбент Tenax TA с последующей термической десорбцией и газохроматографическим анализом с использованием МС/ПИД»;

• 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».

Каждая проба воздуха одновременно отбирается на две СТ с использованием двух каналов пробоотборного устройства. Сорбционные трубки подсоединяют к аспиратору с помощью переходных муфт (из комплекта ТДС) и силиконовых или пластиковых трубок.

Отбор пробы воздуха через СТ производится со скоростью 100 $см^3$/мин. Общий объем пропущенного через сорбционную трубку воздуха – 5 $дм^3$. Время отбора пробы – 50 мин. При отборе пробы воздуха фиксируют температуру и давление окружающей среды.

При отборе проб воздуха из испытательной камеры к выходному штуцеру камеры присоединяется стеклянный тройник, к которому затем подсоединяются две сорбционные трубки. Использовать резиновые (пластиковые) трубки перед СТ нельзя, так как это приведет к потере определяемых веществ.

Перед закладкой образца в испытательную 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.

После отбора пробы воздуха СТ отсоединяют от пробоотборника и помещают в специальный контейнер из нержавеющей стали для хранения. Проба в сорбционной трубке в стандартном контейнере с тефлоновыми уплотнениями может храниться перед анализом в эксикаторе в течение трех суток.

Подготовленные к отбору пробы воздуха сорбционные трубки и СТ с отобранными пробами воздуха, находящиеся в контейнерах, необходимо хранить в эксикаторе, в который при длительном хранении СТ необходимо положить 2—3 мешочка с предварительно прокаленными молекулярными ситами 13Х или активным углем СКТ-4.

Непосредственно перед проведением отбора проб воздуха сорбционные трубки необходимо чистить, проводя операцию по п. 8.4.3.

11. Выполнение измерений

После отбора пробы воздуха сорбционную трубку помещают в печь ТДС и присоединяют к ней линию подачи газа-носителя. После стабилизации расхода газа-носителя и выхода хроматографа на рабочий режим начинают анализ по п. 8.4.3.

12. Обработка результатов измерений

Массу вещества $m_{iан}$, уловленную в сорбционную трубку из воздуха, определяют по градуировочному графику или с помощью градуировочной зависимости, исходя из величины площади пика $A_{iан}$, соответствующего этому веществу, или по формуле:

$$m_{iàí} = \frac{A_{iàí} - c_{ñò}}{b_{ñò}}, \text{ где} \qquad (1)$$

$m_{iан}$ – количество вещества, мкг;

$A_{iан}$ – площадь пика определяемого вещества на хроматограмме, мВ · с;

$b_{ст}$ – тангенс угла наклона градуировочного графика, мВ · с/мкг;

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

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

Концентрацию определяемого компонента рассчитывают по формуле:

$$X_{iàí} = \frac{m_{iàí}}{V_{âîç}}, \text{ где} \qquad (2)$$

$X_{iан}$ – концентрация определяемого компонента в воздухе, мг/м^3;

$m_{iан}$ – количество вещества, определенного по градуировочному графику, мг;

$V_{воз}$ – объем отобранного воздуха, приведенный к нормальным условиям, м^3, рассчитанный по формуле:

$$V_{ïð} = \frac{V_t \text{Ч} 273 \text{Ч} P}{(273 + t) \text{Ч} 760}, \text{ где} \qquad (3)$$

P – барометрическое давление при отборе пробы, кПа;

t – температура воздуха при отборе пробы, °С;

$V_{пр}$ – объем отобранного воздуха при температуре отбора пробы, м^3.

За результат измерения концентрации соединения в воздухе C (мг/м^3) принимают среднеарифметическую величину из полученных значений концентраций 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:

$$\frac{2 \text{Ч} |\tilde{N}_1 - \tilde{N}_2| \text{Ч} 100}{(\tilde{N}_1 + \tilde{N}_2)} \text{J} \; r, \text{ где} \qquad (4)$$

r – значение предела повторяемости (табл. 2).

При невыполнении условия 4 выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь проводят измерения (п. 11).

Для обработки результатов хроматографического анализа используется программное обеспечение прибора.

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, признанных приемлемыми, мг/м^3;

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

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \tilde{O}}{100}, \text{ где} \qquad (5)$$

δ – граница 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.*

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 один раз в три месяца, а также после ремонта хроматографа и термодесорбера, при замене капиллярных колонок, сорбционных трубок, 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. При контроле следует использовать градуировочный раствор с концентрациями веществ 0,2 мг/см^3.

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

$$A = \frac{(\tilde{O} - C) \cdot 100}{C} \le B, \text{ где} \qquad (6)$$

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 = 7 % при P = 0,95).

Если величина расхождения (А) 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. 8.8.

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

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$$\tilde{N}_д \text{ i } D_{ë,\tilde{O}} + D_{ë,\tilde{O}ў}, \text{ где} \quad (7)$$

$\pm D_{ë,\tilde{O}}$ ($\pm D_{ë,\tilde{O}ў}$) – 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:

$$K_к = \tilde{O}ў - \tilde{O} - C_д, \text{ где} \quad (8)$$

$\tilde{O}ў$, $\tilde{O}$, $C_д$ – 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

$$\hat{E} = \sqrt{D^2_{ë,\tilde{O}ў} + D^2_{ë,\tilde{O}}} \quad (9)$$

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \quad (10)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (10) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (10) 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)

$$\frac{2 \cdot 100}{(\tilde{O}_1 + \tilde{O}_2)} \leq R, \text{ где} \qquad (11)$$

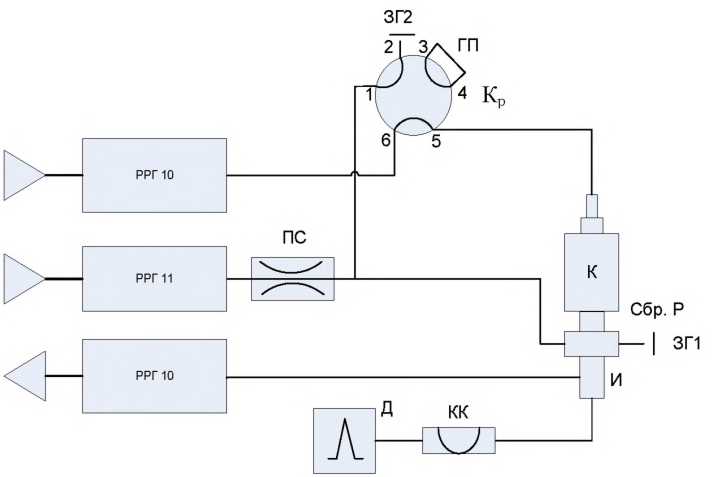
X_1, X_2 – результаты измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/м^3;

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

Приложение 1

Подключение термодесорбера, регулятора давления РРГ-11, двух регуляторов расхода РРГ-10 и крана-переключателя при работе с капиллярной колонкой

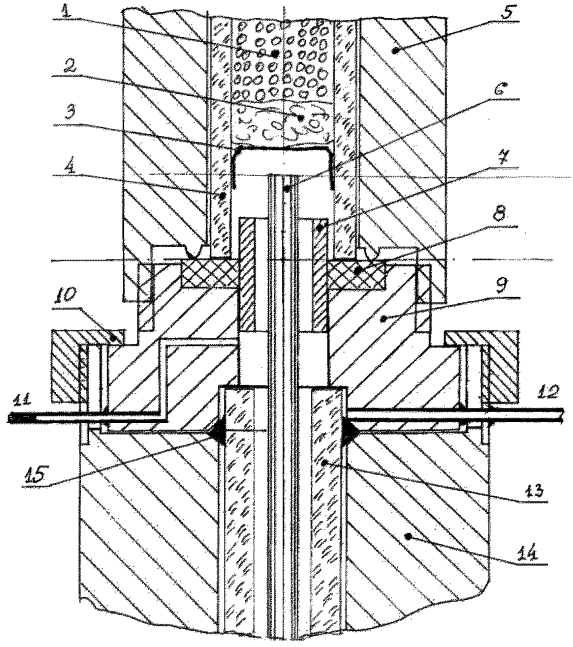
(на схеме изображено состояние газовых линий в положении «Анализ»)



ГП	Газовая перемычка
Д	Детектор
ЗГ1	Заглушка
ЗГ2	Заглушка (гайка с муфтой)
И	Испаритель
К	Печь термодесорбера с сорбционной трубкой
КК	Колонка капиллярная
Кр	Кран-переключатель 6-портовый
ПС	Пневмосопротивление (капилляр с внутренним диаметром 0,13 мм, бесцветный)
РРГ10	Регулятор расхода газа-носителя
РРГ11	Регулятор давления газа-носителя

Приложение 2

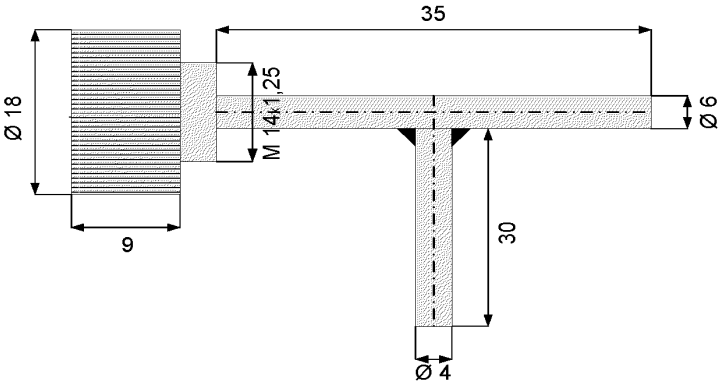
Схема испарителя (конструкция узла ввода пробы)

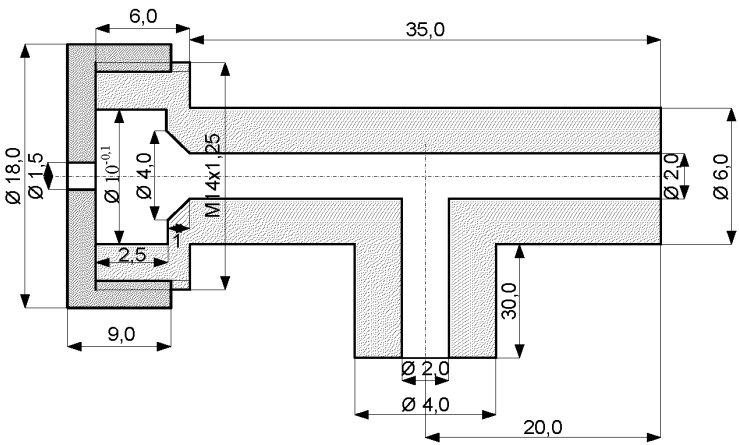


1 – Сорбент (ППС на основе 2,6-дифенил-п-фениленоксида)
2 – Несилонизированная стекловата
3 – Пружина для крепления стекловаты
4 – Стеклянная сорбционная трубка
5 – Корпус печи термодесорбера
6 – Деактивированный (среднеполярный) соединительный кварцевый капилляр длиной 3 м и внутренним диаметром 0,53 мм
7 – Капилляр из нержавеющей стали с наружный диаметром 1,6 мм из комплекта ЗИП хроматографа длиной 16 мм
8 – Высокотемпературная силиконовая прокладка (зеленая)
9 – Адаптер с просверленным сквозным отверстием диаметром 1,6 мм
10 – Гайка адаптера
11 – Трубопровод сброса газа-носителя с силиконовой прокладкой (заглушен)
12 – Трубопровод газа-носителя
13 – Лайнер
14 – Корпус испарителя
15 – Кольцевое уплотнение лайнера – резиновое кольцо

Приложение 3

Эскиз тройника, служащего для нанесения градуировочных растворов на сорбент в потоке продувочного инертного газа





gost.e-ecolog.ru