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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение гексана, гептана, бензола, толуола, этилбензола, м-, о-, п-ксилолов, изопропилбензола, н-пропилбензола, стирола, α-метилстирола, бензальдегида в атмосферном воздухе, воздухе испытательной камеры и замкнутых помещений

Методические указания
МУК 4.1.3167—14

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
Г12

Г12 **Газохроматографическое** определение гексана, гептана, бензола, толуола, этилбензола, м-, о-, п-ксилолов, изопропилбензола, н-пропилбензола, стирола, α-метилстирола, бензальдегида в атмосферном воздухе, воздухе испытательной камеры и замкнутых помещений: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2015.—28 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. № 01.023-07.

ББК 51.21

Редактор Л. С. Кучурова
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 15.01.15

Формат 60x84/16 Усл. печ. л. 1,63

Тираж 200 экз. Заказ 3

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а

Отделение реализации, тел./факс 8(495)952-50-89

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

Содержание

1.Общие положения и область применения 4
2. Метрологические характеристики 5
3. Метод измерений 6
4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы 7
5. Требования безопасности 10
6. Требования к квалификации операторов 10
7. Условия измерений 10
8. Подготовка к выполнению измерений 11
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 капиллярными колонками (на схеме изображено состояние газовых линий в положении «Анализ») 27
Приложение 2. Эскиз тройника, служащего для нанесения градуировочных растворов на сорбент в потоке продувочного инертного газа-носителя 28

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 гексана, гептана, бензола, толуола, этилбензола, м-, о-, п-ксилолов, изопропилбензола, н-пропилбензола, стирола, α-метилстирола, бензальдегида в атмосферном воздухе, воздухе испытательной камеры и замкнутых помещений

Методические указания МУК 4.1.3167—14

Свидетельство об аттестации МВИ № 01.00282-2008/0155.16.01.13.

Настоящие методические указания регулируют порядок применения метода капиллярной газовой хроматографии для определения содержания в атмосферном воздухе, воздухе испытательной камеры и замкнутых помещений стирола в диапазоне концентраций 0,001—0,012 мг/м^3, гексана, гептана, бензола, толуола, м-ксилола, п-ксилола, о-ксилола, этилбензола, изопропилбензола, н-пропилбензола, α-метилстирола, бензальдегида в диапазоне концентраций 0,005—0,06 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 дея-

тельность 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	Молек. масса	$T_{кип.}$, °С	Плотность, г/см^3
1	Гексан	C_6H_{14}	86,18	68,7	0,659
2	Гептан	C_7H_{16}	100,20	98,4	0,6838
3	Бензол	C_6H_6	78,11	80,1	0,879
4	Толуол	C_7H_8	92,13	110,6	0,867
5	Этилбензол	C_8H_{10}	106,17	136,2	0,867
6	п-Ксилол	C_8H_{10}	106,16	138,35	0,861
7	м-Ксилол	C_8H_{10}	106,16	139,1	0,864
8	о-Ксилол	C_8H_{10}	106,16	144,4	0,88
9	Изопропилбензол	C_9H_{12}	120,20	152,4	0,862
10	н-Пропилбензол	C_9H_{12}	120,19	159,0	0,862
11	Стирол	C_8H_8	104,14	145,2	0,906
12	α-Метилстирол	C_9H_{10}	118,17	165,4	0,911
13	Бензальдегид	C_7H_6O	106,12	179,0	1,0477

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 определямых концентраий, мг/м^3	Показатель точности (границы относительной погрешности), ± δ, % при P = 0,95	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Гексан	0,005—0,06	11,6	1,4	4	7
Гептан	0,005—0,06	20,1	3,3	9	13
Бензол	0,005—0,06	14,4	2,8	8	11
Толуол	0,005—0,06	14,0	2,3	6	9
Этилбензол	0,005—0,06	10,5	1,9	5	7
м-Ксилол	0,005—0,06	10,1	1,7	5	7
о-Ксилол	0,005—0,06	16,5	2,8	8	11
п-Ксилол	0,005—0,06	13,4	2,2	6	9
Изопропилбензол	0,005—0,06	9,4	1,5	4	6
н-Пропилбензол	0,005—0,06	10,6	2,0	9	13
Стирол	0,001—0,012	19,7	4,9	14	19
α-Метилстирол	0,005—0,06	11,1	3,5	10	14
Бензальдегид	0,005—0,06	11,7	1,8	5	7

3. Метод измерений

Методика основана на определении содержания стирола, гексана, гептана, бензола, толуола, м-ксилола, п-ксилола, о-ксилола, этилбензола, изопропилбензола, н-пропилбензола, α-метилстирола, бензальдегида 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 термической десорбцией, газохроматографическом разделении 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	Гексан	0,005—0,06	0,0125
2	Гептан	0,005—0,06	0,0125
3	Бензол	0,005—0,06	0,0125
4	Толуол	0,005—0,06	0,0125
5	Этилбензол	0,005—0,06	0,0125
6	п-Ксилол	0,005—0,06	0,0125
7	м-Ксилол	0,005—0,06	0,0125
8	Изопропилбензол	0,005—0,06	0,0125
9	о-Ксилол	0,005—0,06	0,0125
10	н-Пропилбензол	0,005—0,06	0,0125
11	Стирол	0,001—0,012	0,0025
12	α-Метилстирол	0,005—0,06	0,0125
13	Бензальдегид	0,005—0,06	0,0125

Продолжительность проведения хроматографического анализа составляет 37 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, 10, 50, 100, 250, 500 мм^3

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 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 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, покрытая пленкой неподвижной жидкой фазы: 5 % фенилполисилоксана и 95 % диметилполисилоксана с толщиной пленки 3,0 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)

Пробоотборное устройство 4-канальное с диапазонами расхода 0,1—0,5 $дм^3$/мин и пределом допустимой погрешности ± (5—7) %

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
Стекловата силанизированная	
Мягкая сетка из нержавеющей стали или пружинная проволока из нержавеющей стали	
Шланги силиконовые	

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

4.3. Реактивы

Углеродный адсорбент – графитированный уголь, фр. 0,18—0,25 мм (60—80 меш.), с удельной поверхностью – 100 $м^2/г$, с максимальной рабочей температурой – 400 °С	
Спирт метиловый с содержанием действующего вещества 99,9 %	
Бензол, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-779—76
Толуол, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-786—76
Этилбензол, хч, для хроматографии	ТУ 6-09787—76
п-Ксилол, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-4609—86
м-Ксилол, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-4556—77
Изопропилбензол (кумол), хч, для хроматографии	ТУ 6-09-4355—77
о-Ксилол, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-915—76
н-Пропилбензол, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-43—76
Стирол, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,5 %	
α-Метилстирол, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 98,0 %	
Гексан, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-4521—77
Гептан, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-4520—77
Бензальдегид, 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 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, 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 паровоздушной смеси или 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 250 °С) в нижней, средней и верхней части печи термодесорбера. Если температура в нижней части печи меньше 250 °С или перепад температур между нижней и верней частью печи превышает 25 °С, то ТДС не пригоден для воспроизведения данной методики. Время нагрева ТДС до 250 °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 соеди-

нительный 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 ($T_{дет}$ = 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 хроматографа выходные концы колонок подсоединяют к пламенно-ионизационным детекторам. После подсоединения колонок к детекторам проверяют герметичность соединений и устанавливают необходимый режим работы хроматографа. Газовая схема хроматографа приведена в прилож. 1.

8.3. Подготовка посуды

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 ополаскивания дистиллированной водой посуду сушат в сушильном шкафу при температуре 140 °С. После охлаждения посуды колбы закрывают притертыми пробками.

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».

В стеклянную СТ из комплекта ТДС засыпают графитированный уголь. Масса сорбента – 0,16 г, высота слоя – 60—65 мм. Расстояние от конца СТ, где находится отверстие, через которое входит проба воздуха, до слоя сорбента равно 20 мм. Закрепляют сорбент в трубке силанизированной стекловатой и П-образными пружинами из проволоки или же тонкой и мягкой 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 300 °С и выдерживают в течение 60 мин при скорости потока 60 $см^3$/мин через каждую СТ. Запрещается проводить первоначальную чистку СТ при подсоединении печи ТДС 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 печь нагревают до 250 °С, выдерживают в течение 1 мин 30 с и начинают анализ одновременно нажимая кнопку «Анализ» и переводя кран переключения потока газа-носителя в положение «Продувка». 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 термодесорбера, хранят в герметичной таре (типа эксикатора), в которую при длительном хранении 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 сорбционные трубки необходимо чистить, проводя операцию по п. 8.4.2, но при температуре 270 °С.

8.5. Монтаж и подготовка газового тракта для нанесения паровоздушной смеси или градуировочного раствора на сорбент, находящийся в сорбционных трубках в потоке продувочного инертного газа

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

Газовый тракт, служащий для нанесения веществ, содержащихся в градуировочных растворах, на сорбент, 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 активированным углем СКТ-4, а второй – молекулярными ситами 13Х, трой-

ника, служащего для нанесения градуировочных растворов на сорбент в потоке инертного газа-носителя и штуцера, служащего для подсоединения сорбционной трубки (прилож. 2). Скорость потока газа – 50 $см^3$/мин.

При нанесении определяемых веществ на сорбент в виде паровоздушной смеси используют в качестве газового тракта свободный канал (первый) хроматографа, а для превращения градуировочного раствора в паровоздушную смесь – испаритель хроматографа ($Т_{исп}$ = 180 °С). 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 газа чистая сорбционная трубка помещается в тракт для продувки СТ и в течение 25 мин продувается продувочным газом со скоростью 100 $см^3$/мин. После этого СТ помещают в печь ТДС и после выхода хроматографа на режим печь термодесорбера нагревают до 250 °С, выдерживают в течение 1 мин 30 с и начинают 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) поставить дополнительные фильтры очистки газа; 2) заменить баллон с газом.

8.7. Приготовление градуировочных растворов

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

8.7.1. Приготовление исходного раствора

Исходный раствор гексана, гептана, бензола, толуола, этилбензола, м-, п-, о-ксилолов, изопропилбензола, н-пропилбензола, стирола, α-метилстирола, бензальдегида готовится в соответствии с табл. 4. Приведенные в табл. 4 массы гексана, гептана, бензола, толуола, этилбензола, п-, м-, о-ксилолов, изопропилбензола, н-пропилбензола, стирола, α-метилстирола, бензальдегида вносят (начиная с наименее летучего) в одну мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят уровень метиловым спиртом до метки и тщательно перемешивают, используя ультразвуковую ванну. Концентра-

ция стирола в исходном растворе равна 0,1 мг/см^3, а остальных веществ – 0,5 мг/см^3. Срок хранения исходного раствора – 1 мес. при 4 °С.

Таблица 4

Массы веществ, содержащиеся в исходном растворе

№ п/п	Вещество	Масса вещества, внесенная в раствор, мг	Объем вещества* (20 °С), внесенный в раствор, мм^3
1	Гексан	50	75,85
2	Гептан	50	73,1
3	Бензол	50	56,9
4	Толуол	50	57,65
5	Этилбензол	50	57,65
6	п-Ксилол	50	58,05
7	м-Ксилол	50	57,85
8	Изопропилбензол	50	58,0
9	о-Ксилол	50	56,8
10	н-Пропилбензол	50	58,0
11	Стирол	10	11,0
12	α-Метилстирол	50	54,9
13	Бензальдегид	50	47,7
* Данные носят справочный характер			

8.7.2. Приготовление рабочих градуировочных растворов

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 в соответствии с табл. 5 вносят исходный раствор определяемых веществ, доводят метанолом до метки и перемешивают, используя ультразвуковую ванну.

Таблица 5

Растворы для установления градуировочных характеристик при определении концентраций гексана, гептана, бензальдегида и ароматических углеводородов в воздухе

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
1	2	3	4	5	6	7
Объем исходного раствора, см^3	1,25	2,5	5,0	7,5	10,0	15,0
Концентрация вещества в градуировочном растворе, (мг/см^3)						
Гексан	0,0125	0,025	0,05	0,075	0,10	0,15
Гептан	0,0125	0,025	0,05	0,075	0,10	0,15
Бензол	0,0125	0,025	0,05	0,075	0,10	0,15

Продолжение табл. 5

1	2	3	4	5	6	7
Толуол	0,0125	0,025	0,05	0,075	0,10	0,15
Этилбензол	0,0125	0,025	0,05	0,075	0,10	0,15
п-Ксилол	0,0125	0,025	0,05	0,075	0,10	0,15
м-Ксилол	0,0125	0,025	0,05	0,075	0,10	0,15
Изопропилбензол	0,0125	0,025	0,05	0,075	0,10	0,15
о-Ксилол	0,0125	0,025	0,05	0,075	0,10	0,15
н-Пропилбензол	0,0125	0,025	0,05	0,075	0,10	0,15
Стирол	0,0025	0,005	0,01	0,015	0,02	0,03
α-Метилстирол	0,0125	0,025	0,05	0,075	0,10	0,15
Бензальдегид	0,0125	0,025	0,05	0,075	0,10	0,15
Масса вещества на сорбенте СТ, мкг	0,0125	0,025	0,05	0,075	0,10	0,15
Концентрация вещества в воздухе при отборе 2,5 л воздуха, мг/м^3	0,005	0,010	0,020	0,030	0,040	0,060
Стирол	0,0025	0,005	0,01	0,015	0,02	0,03
Масса стирола на сорбенте СТ, мкг	0,0025	0,005	0,01	0,015	0,02	0,03
Концентрация стирола в воздухе при отборе 2,5 л воздуха, мг/м^3	0,001	0,002	0,004	0,006	0,008	0,012

8.8. Установление градуировочных характеристик

Градуировку хроматографа можно проводить двумя способами с помощью:

- паровоздушных смесей (ПВС), созданных из градуировочных растворов;
- градуировочных растворов.

8.8.1. Градуировка хроматографа с помощью паровоздушных смесей, созданных из градуировочных растворов

Градуировочные характеристики устанавливают с помощью ПВС, созданных из градуировочных растворов определяемых веществ в метаноле. Они выражают зависимость площадей пиков (мВ · с) от массы (мкг) каждого вещества и строятся по 6 сериям градуировочных растворов.

В испаритель хроматографа микрошприцем вводят 1 мм^3 градуировочного раствора, служащего для создания ПВС. Паровоздушная смесь

из испарителя через соединительную трубку попадает на сорбент сорбционной трубки. Продувку газового тракта газом-носителем при вводе пробы осуществляют в течение 5 мин со скоростью 100 см^3/мин. Через 5 мин поток газа-носителя отключают, сорбционную трубку вынимают и начинают анализ по п. 8.4.3.

Перед проведением градуировки проводится сравнение рабочих характеристик всех имеющихся в наличии сорбционных трубок (СТ – не менее 30 штук). Во все СТ вводится паровоздушная смесь, созданная из одного градуировочного раствора ($C_{раствора}$ = 0,01; 0,05 мг/см^3 – средняя точка градуировочного графика). Времена удерживания всех определяемых веществ, полученные на всех СТ должны попадать в окно поиска (1 %). Количественные результаты, полученные на всех сорбционных трубках по всем веществам не должны отличаться от среднеарифметической величины (по всем СТ) более чем на 15 %. Для каждой концентрации градуировочного раствора используют пять разных СТ.

8.8.2. Градуировка хроматографа с помощью градуировочных растворов[*]

Микрошприцем с помощью тройника (прилож. 2) наносят на поверхность сорбента 1 мм^3 каждого градуировочного раствора (табл. 5), проткнув иглой 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 СТ метанола). По окончании продувки СТ вставляют в печь ТДС и проводят анализ по п. 8.4.3. Для каждой концентрации градуировочного раствора используют пять разных СТ.

Условия выполнения измерений и градуировки хроматографа должны быть одинаковы.

Для каждого искомого компонента 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 вещества.

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

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

[*] Метрологические характеристики, представленные в табл. 2, рассчитаны с помощью градуировочных растворов.

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

$m_{ст}$ – масса анализируемого вещества 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 учитывается, если оно меньше минимальной массы этого вещества, применяющейся в градуировочном растворе.

Условия выполнения измерений проб воздуха и градуировки хроматографа должны быть одинаковы.

Масса вещества в 1 мм^3 градуировочного раствора равна массе этого вещества в 2,5 дм^3 отбираемого воздуха.

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

На полученной хроматограмме измеряют площади пиков определяемых веществ и по средним результатам из пяти измерений 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 (табл. 5) на странице «Компоненты» получается прямая зависимость: площадь пика (мВ · с) = F[концентрация определяемого вещества в воздухе (мг/м^3)].

Условия работы термодесорбера

Время термостатирования СТ	1 мин 30 с
Температура печи ТДС	250 °С
Расход газа-носителя (гелий) через СТ, находящуюся в печи ТДС	20,0 см^3/мин

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	5 мин
Скорость программирования температуры	5 °С/мин

Температура второго изотермического участка	180 °С
Длительность второго изотермического участка	0 мин
Скорость программирования температуры	12 °С/мин
Температура третьего изотермического участка	216 °С
Длительность третьего изотермического участка	4 мин
Расход газа-носителя (гелий) через две колонки	12,0 $см^3$/мин
Давление на входе в капиллярные колонки	52,6 кПа
Сброс газа-носителя	10,0 $см^3$/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 0,01 мг/$дм^3$ и ниже)	80 мв
Общее время анализа	37 мин

Времена удерживания (в минутах) определяемых веществ на первой колонке (№ 1):

гексана	3,866
гептана	4,345
бензола	9,032
толуола	12,116
этилбензола	14,916
п-ксилола	15,198
м-ксилола	15,401
изопропилбензола	16,361
о-ксилола	16,830
н-пропилбензола	17,489
стирола	19,071
α-метилстирола	21,174
бензальдегида	26,581

Времена удерживания (в минутах) веществ на второй колонке (№ 2):

гексана	10,246
бензола	13,024
гептана	14,435
толуола	17,586
этилбензола	21,536
п-ксилола	21,843
м-ксилола	21,843
стирола	22,705
о-ксилола	22,839

изопропилбензола	23,992
н-пропилбензола	25,092
бензальдегида	25,357
α-метилстирола	26,051

Через 15 мин после перехода хроматографа в режим «Анализ» отключить нагрев печи термодесорбера и переключить 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 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 мо-

жет 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 (при создании метода) 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, содержащимися в табл. 6. При этом необходимо 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
Гексан	3,866	Гексан	10,246
Гептан	4,345	Гептан	14,435
Бензол	9,032	Бензол	13,024
Толуол	12,116	Толуол	17,586
Этилбензол	14,916	Этилбензол	21,536
п-Ксилол	15,198	п-Ксилол	21,843
м-Ксилол	15,401	м-Ксилол	21,843
Изопропилбензол	16,361	Изопропилбензол	23,992
о-Ксилол	16,830	о-Ксилол	22,839
н-Пропилбензол	17,489	н-Пропилбензол	25,092
Стирол	19,071	Стирол	22,705
α-Метилстирол	21,174	α-Метилстирол	26,051
Бензальдегид	26,581	Бензальдегид	25,357

На первой колонке со слоем НЖФ полиэтиленгликоль 20 000 определению бензола мешает этанол (в больших количествах), толуола –
н-пропанол (в больших количествах), м-ксилола – н-бутанол.

На второй колонке со слоем НЖФ 5 % фенилполисилоксана и 95 % диметилполисилоксана определению стирола мешает о-ксилол.

10. Отбор проб воздуха

При отборе проб воздуха следует руководствоваться:

ГОСТ Р ИСО 16017-1—07 «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—09 «Воздух замкнутых помещений. Часть 5. Отбор проб летучих органических соединений (ЛОС)».

ГОСТ Р ИСО 16000-9—09 «Воздух замкнутых помещений. Часть 9. Определение выделения летучих органических соединений строительными и отделочными материалами. Метод с использованием испытательной камеры».

ГОСТ Р ИСО 16000-6—07 «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 17.2.3.01—86 «Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных мест».

Отбор пробы воздуха через СТ производится со скоростью 100 $см^3$/мин с помощью пробоотборного устройства. Общий объем пропущенного через сорбционную трубку воздуха – 2,5 $дм^3$. Время отбора пробы – 25 мин. Для каждой точки отбирают одновременно две пробы. При отборе пробы воздуха фиксируют температуру и давление окружающей среды.

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 хране-

ния. 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_{ian}, уловленную в сорбционную трубку из воздуха, определяют по градуировочному графику или с помощью градуировочной зависимости, исходя из величины площади пика A_{ian}, соответствующего этому веществу, или по формуле:

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

m_{ian} – количество вещества, мкг;

A_{ian} – 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:

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

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

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

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

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

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:

$$\frac{2 \cdot |\tilde{N}_1 - \tilde{N}_2| \cdot 100}{(\tilde{N}_1 + \tilde{N}_2)} \le r, \text{ где} \quad (4)$$

r – значение предела повторяемости (табл. 2).

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

13. Оформление результатов измерений

Результат анализа представляют в виде:

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

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

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

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \bar{C}}{100}, \text{ где} \quad (5)$$

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 0,001 мг/м^3 (0,005 мг/м^3)*»*.

* – 0,001 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—02 «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. При контроле следует использовать градуировочный раствор с концентрациями веществ: стирола – 0,015 мг/см^3, а остальных веществ – 0,075 мг/см^3.

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

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

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 = 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. 8.8.

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

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$$\tilde{N}_д \ge \Delta_{\ddot{e},\bar{O}} + \Delta_{\ddot{e},\bar{O}\ddot{y}}, \text{ где} \qquad (7)$$

$\pm\Delta_{\ddot{e},\bar{O}}$ ($\pm\Delta_{\ddot{e},\bar{O}\ddot{y}}$) – 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:

$\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta$, где

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

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

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

Контрольный параметр процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \bar{O}\check{y} - \bar{O} - C_\partial, \text{ где} \quad (8)$$

$\bar{O}\check{y}$, $\bar{O}$, C_∂ – 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:

$$\hat{E} = \sqrt{D^2_{e,\bar{O}\check{y}} + D^2_{e,\bar{O}}} \quad (9)$$

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):

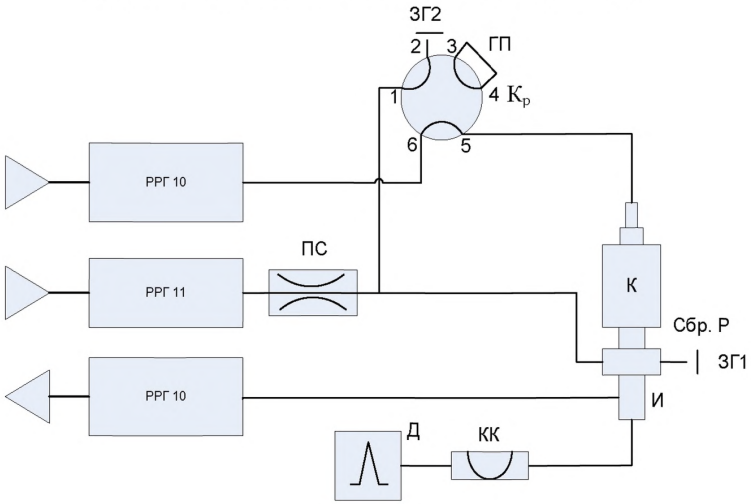
$$\frac{2 \cdot |\tilde{O}_1 - \tilde{O}_2| \cdot 100}{(\tilde{O}_1 + \tilde{O}_2)} \le R, \text{ где} \quad (11)$$

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

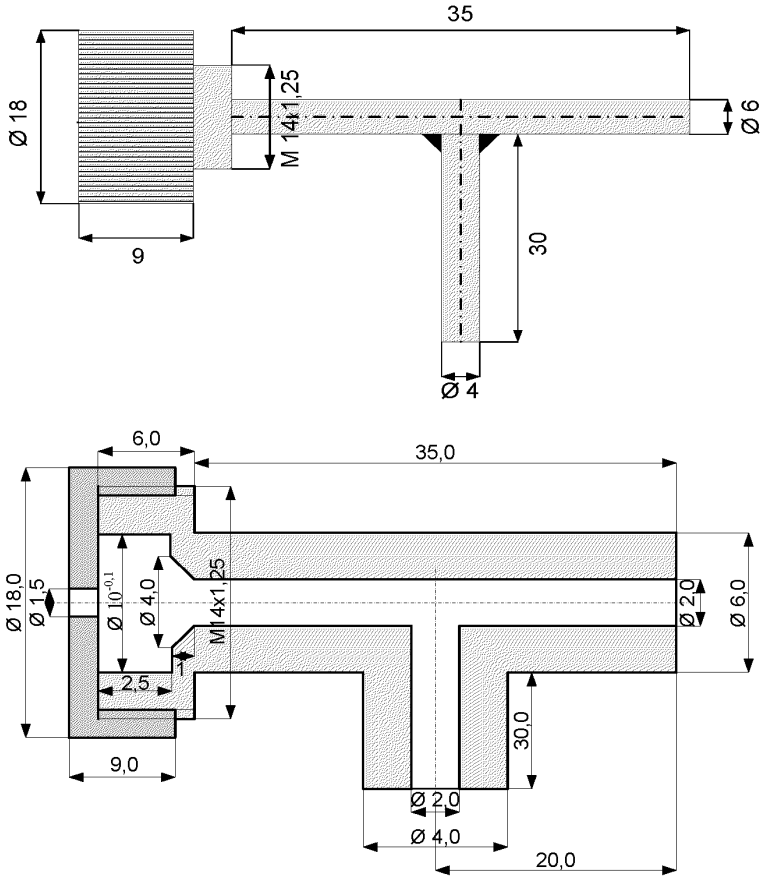
Подключение термодесорбера, регулятора давления РРГ-11, двух регуляторов расхода РРГ-10 и крана-переключателя при работе с капиллярными колонками (на схеме изображено состояние газовых линий в положении «Анализ»)



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

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



gost.e-ecolog.ru