МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.04.836–2015

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЛЕТУЧИХ ХЛОРИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

Методика измерений методом высокоэффективной капиллярной газовой хроматографии с использованием анализа равновесного пара

Санкт-Петербург

2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Главная геофизическая обсерватория им.А.И.Воейкова» (ФГБУ «ГГО»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ В.С.Титов (руководитель разработки), Т.П.Струкова (ответственный исполнитель)

3 СОГЛАСОВАН:

с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 28.12.2015;

с Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 29.12.2015

4 УТВЕРЖДЁН Заместителем Руководителя Росгидромета 29.12.2015

ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 02.02.2016 № 48

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «НПО «Тайфун»

Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 18.14.836/01.00305–2011/2015 от 22.12.2015

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» от 22.01.2016 за номером РД 52.04.836–2015

7 ВВЕДЁН ВПЕРВЫЕ

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2021 год

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 5 лет

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 2
3 Термины и определения 3
4 Требования к показателям точности измерений 3
4.1 Нормы погрешности измерений 3
4.2 Характеристики погрешности измерений 3
5 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам 5
6 Метод измерений 7
7 Требования безопасности, охраны окружающей среды 7
8 Требования к квалификации оператора 7
9 Требования к условиям измерений 8
10 Подготовка к выполнению измерений 8
10.1 Подготовка измерительной аппаратуры 8
10.2 Приготовление градуировочных растворов 9
10.3 Установление градуировочной характеристики 10
10.4 Подготовка сорбционной трубки СТ-005 к отбору проб атмосферного воздуха 13
10.5 Отбор пробы атмосферного воздуха 14
11 Порядок выполнения измерений 14
12 Вычисление результатов измерений 16
13 Оформление результатов измерений 17
14 Контроль качества результатов измерений 17
14.1 Общие положения 17
14.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики 18
14.3 Контроль холостых проб 19
14.4 Контроль эффективности термодесорбции определяемых компонентов 19

14.5 Проверка правильности идентификации пика определяемого компонента на хроматограмме..... 21
15 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости..... 22
16 Затраты времени на выполнение измерений..... 22
Приложение А (обязательное) Максимальная разовая и среднесуточная концентрация летучих хлорированных углеводородов в атмосферном воздухе..... 23
Приложение Б (справочное) Методика приготовления аттестованного раствора определяемых компонентов в уксусной кислоте..... 24
Приложение В (справочное) Пример хроматограммы градуировочного раствора..... 28
Библиография..... 29

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЛЕТУЧИХ ХЛОРИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

Методика измерений методом высокоэффективной капиллярной газовой хроматографии с использованием анализа равновесного пара

Дата введения – 2016–03–01

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации летучих хлорированных углеводородов трихлорметана, тетрахлорметана, трихлорэтилена, тетрахлорэтилена (далее – определяемые компоненты) методом высокоэффективной капиллярной газовой хроматографии с использованием анализа равновесного пара (АРП) в пробах атмосферного воздуха в диапазонах измерений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазоны измерений массовой концентрации определяемых компонентов в пробах атмосферного воздуха

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений, мг/м^3
Трихлорметан	От 0,004 до 1,0 включ.
Тетрахлорметан	От 0,0004 до 40 включ.
Трихлорэтилен	От 0,004 до 40 включ.
Тетрахлорэтилен	От 0,0004 до 5,0 включ.

Настоящий руководящий документ предназначен для применения в лабораториях, выполняющих измерения в области мониторинга загрязнения окружающей природной среды.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 8.122–99 Государственная система обеспечения единства измерений. Ротаметры. Методика поверки

ГОСТ 17.2.4.02–81 Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ

ГОСТ 26703–93 Хроматографы аналитические газовые. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ Р ИСО 5725–6–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

РД 52.04.186–89 Руководство по контролю загрязнения атмосферы (Часть 1)

ГН 2.1.6.1338–03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест

РМГ 61–2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

РМГ 76–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.

Примечание – Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 5 и приложение Б.

3 Термины и определения

В настоящем руководящем документе применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **метод высокоэффективной капиллярно газовой хроматографии:** Физико-химический метод разделения и анализа смесей, основанный на распределении их компонентов между двумя фазами – неподвижной и подвижной (газообразной), протекающей через неподвижную, с использованием кварцевых капиллярных колонок, в которых пленка неподвижной фазы наносится на внутреннюю поверхность колонки.

3.2 **летучие хлорированные углеводороды:** Хлорированные углеводороды, которые имеют достаточно высокое давление пара при нормальных условиях, чтобы в значимых концентрациях попадать в окружающую среду (помещение, атмосферу).

4 Требования к показателям точности измерений

4.1 Нормы погрешности измерений

По ГОСТ 17.2.4.02 пределы допускаемой относительной погрешности измерений массовой концентрации определяемых компонентов в атмосферном воздухе составляют ±25 %.

4.2 Характеристики погрешности измерений

4.2.1 Погрешности измерений (при вероятности P=0,95) установленные в РМГ–61 приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2 – Диапазон измерений, значения показателей качества повторяемости, воспроизводимости и точности методики

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель повторяемости методики измерений, σ_r, %	Показатель воспроизводимости методики измерений, σ_R, %	Показатель точности методики измерений, $\pm\delta$, %
Трихлорметан	От 0,004 до 1,0 включ.	9,0	13	25
Тетрахлорметан	От 0,0004 до 40 включ.			
Трихлорэтилен	От 0,004 до 40 включ.			
Тетрахлорэтилен	От 0,0004 до 5,0 включ.			

П р и м е ч а н и е – Значения разовой и среднесуточной предельно допустимой концентрации определяемых компонентов в атмосферном воздухе населённых мест по ГН 2.1.6.1338–03 приведены в приложении А.

4.2.2 Пределы повторяемости и воспроизводимости приведены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3 – Диапазон измерений и значения пределов повторяемости и воспроизводимости

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений, мг/м^3	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений, r, %	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений, R, %
Трихлорметан	От 0,004 до 1,0 включ.	25	36
Тетрахлорметан	От 0,0004 до 40 включ.		
Трихлорэтилен	От 0,004 до 40 включ.		
Тетрахлорэтилен	От 0,0004 до 5,0 включ.		

5 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы:

– комплекс аппаратно-программный для медицинских исследований на базе хроматографа Хроматэк-Кристалл 5000.2 или другого газового хроматографа, в состав газовой схемы которого входят капиллярный испаритель, электронозахватный детектор (ЭЗД), два электронных регулятора расхода газа и один электронный регулятор давления газа;

– капиллярная колонка BPX–VOL 20m×0,18mm×1,0μm, или ZB–1 30m×0,32mm×1,0μm, или NB-30 25m×0,32mm×0,5μm ;

– сорбент Полисорб–10 по ТУ 6–09–10–432–77 или HayeSep D;

– весы среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228–2008, максимальная нагрузка не более 200 г, дискретность отсчёта 0,001 г;

– электроаспиратор «Модель 822» по ТУ 25–11–1414–78, отградуированный на измерение расхода воздуха 0,5 дм^3/мин с относительной погрешностью ±4 % по ГОСТ 8.122-99;

– секундомер механический СОПпр–2а–3–000 по ТУ 25.1894.003–90;

– термометр STC/1/90/310 по ГОСТ Р 50117–92, диапазон измерений от 90 ^{0}С до 310 ^{0}С (применяется при измерениях температуры термодесорбции по разделу 10);

– термометр STC/0,5/-5/+70 по ГОСТ Р 50117–92, диапазон измерений от минус 5 °С до 70 °С (применяется при измерениях температуры в помещении лаборатории по 9.2);

– пипетка 1–2–1, 1–2–2 по ГОСТ 29169–91 – 2 шт.;

– цилиндр 2–100–1 по ГОСТ 1770–74;

– микрошприц Hamilton 701 N вместимостью 10 мм^3;

– шприц газоплотный Hamilton 1725 RN вместимостью 250 мм^3;

– аттестованный раствор определяемых компонентов в уксусной кислоте, приготовленный в соответствии с приложением А;

– устройство для термодесорбции парами растворителей производства ФГБУ «ГГО»;

– партия приёмных сосудов производства ФГБУ «ГГО» отличающихся по вместимости не более чем на 5 % – 8 шт.;

– сорбционная трубка СТ–005 производства ФГБУ «ГГО» – 8 шт.;

– шприц медицинский комбинированный со стеклянным поршнем вместимостью 1 $см^3$ по ТУ 64–1–378–90;

– пробирки П4–5–14/23 ХС по ГОСТ 25336–82 – 10 шт.;

– ампулы стеклянные шприцевого наполнения типа ШПВ номинальной вместимостью 1 $см^3$ по ОСТ 64–2–485–85 – 100 шт.;

– ампулы стеклянные шприцевого наполнения типа ШПВ номинальной вместимостью 5 $см^3$ по ОСТ 64–2–485–85 – 20 шт.;

– электропечь трубчатая для микроанализа СУОЛ – 0.15.2.21 – 12МР по ТУ 16–531.641–78;

– лабораторный автотрансформатор ЛАТР–1М по ТУ 16–517.216–69 или регулятор температуры для электропечи, отградуированный с погрешностью ±5 °С в диапазоне от 100 °С до 200 °С;

– насос водоструйный по ГОСТ 25336–82 или вакуумный пластинчатороторный насос 2НВР-0,1Д по ТУ 3648–021–002185526–2001;

– вакуумметр, класс точности 0,4 по ГОСТ 2405–88;

– вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;

– кислота уксусная х.ч. ледяная по ГОСТ 61–75;

– азот газообразный особой чистоты по ГОСТ 9293–74.

Примечания

1 Допускается использование других средств измерений и вспомогательных устройств с аналогичными или лучшими метрологическими и техническими характеристиками.

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной документации с квалификацией не ниже указанной.

6 Метод измерений

Измерения массовой концентрации определяемых компонентов в атмосферном воздухе выполняют методом высокоэффективной капиллярной газовой хроматографии с использованием АРП [1] следующим образом:

– экстрагируют определяемые компоненты в сорбционной трубке СТ–005 с сорбентом из пробы анализируемого атмосферного воздуха, объём которой измеряют;

– реэкстрагируют определяемые компоненты из трубки с сорбентом в герметичный приёмник и анализируют полученный реэкстракт на содержание определяемых компонентов методом высокоэффективной капиллярной газовой хроматографии, с использованием капиллярной колонки с неполярной неподвижной фазой (метилсиликон) с последующей их регистрацией электронозахватным детектором. Качество результатов проведённого анализа подтверждают методом АРП с заменой газовой фазы согласно 14.5.

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды

При выполнении измерений массовой концентрации определяемых компонентов в атмосферном воздухе руководствуются правилами [2] и требованиями безопасности, установленными в руководстве по эксплуатации хроматографа [3]. При работе с газами в баллонах под давлением соблюдают правила [4].

8 Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим профессиональным образованием, либо средним

профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее трех лет, владеющих методом высокоэффективной капиллярной газовой хроматографии и освоивших методику измерений.

9 Требования к условиям измерений

9.1 При выполнении измерений температуры анализируемого атмосферного воздуха и атмосферного давления, необходимых для вычисления объёма отобранной пробы атмосферного воздуха при нормальных условиях по формуле (4), соблюдают условия отбора пробы атмосферного воздуха по РД 52.04.186 (таблица 4.2):

– температура анализируемого атмосферного воздуха от минус 55 °С до 45 °С;

– атмосферное давление, кПа..... от 40 до 108;

– относительная влажность воздуха, %..... от 30 до 100;

– напряжение электропитания (220±20) В, частота (50±0,5) Гц.

9.2 При выполнении измерений, необходимых для вычисления массы каждого из определяемого компонента в отобранной пробе атмосферного воздуха, в помещении лаборатории соблюдают условия по ГОСТ 26703:

– температура окружающей среды, °С..... (20±5);

– атмосферное давление, кПа..... от 84 до 106;

– относительная влажность воздуха, %..... от 30 до 80.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Подготовка измерительной аппаратуры

10.1.1 Градуируют ротаметр электроаспиратора по ГОСТ 8.122 и наносят на его шкалу фломастером горизонтальную отметку толщиной не

более 1 мм, соответствующую расходу 0,50 дм^3/мин. Градуировку проверяют после каждой очередной поверки электроаспиратора.

10.1.2 Устанавливают в термостат хроматографа капиллярную колонку и собирают остальную часть газовой схемы, руководствуясь при этом следующим режимом работы хроматографа:

– продолжительность анализа 10 мин;

– температура испарителя 150 °С;

– температура термостата колонок 80 °С;

– температура детектора (ЭЗД) 300 °С;

– давление газа–1 (давление азота на входе в колонку) 100 кПа для колонки BPX–VOL, 50 кПА для колонки ZB–1 и 50 кПА для колонки NB–30;

– расход газа–2 (сброс пробы) 10 см^3/мин;

– расход газа–3 (поддув азота в ЭЗД) 30 см^3/мин.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

10.2.1 Для приготовления градуировочных растворов выполняют следующие операции:

а) в каждую из десяти пронумерованных последовательно пробирок П4-5 заливают пипеткой по 2 см^3 уксусной кислоты;

б) пипеткой применяемой в операции приведенной в перечислении а), в пробирку № 1 вносят 2 см^3 аттестованного раствора определяемых компонентов в уксусной кислоте, приготовленного по методике, в соответствии с приложением Б, и перемешивают содержимое пробирки получая градуировочный раствор № 1;

в) 2 см^3 градуировочного раствора № 1 переносят в пробирку № 2 и перемешивают её содержимое. Аналогично, путем последовательного двукратного разбавления, готовят градуировочные растворы № 3 – № 10;

г) путем последовательного двукратного разбавления, готовят градуировочные растворы № 3 – № 10.

10.2.2 Значения массовой концентрации определяемых компонентов в градуировочных растворах № 1 – № 10 приведены в таблице 4.

Т а б л и ц а 4 – Значения массовой концентрации определяемых компонентов в градуировочных растворах № 1 – № 10

Наименование определяемого компонента	Массовая концентрация определяемого компонента С, мкг/мм^3, в градуировочном растворе									
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9	№ 10
Трихлорметан	1,48	0,742	0,371	0,185	0,0927	0,0463	0,0232	0,0116	0,00579	0,00290
Тетрахлорметан	0,160	0,0798	0,0399	0,0199	0,00997	0,00498	0,00249	0,00125	0,000623	0,000312
Трихлорэтилен	1,47	0,733	0,366	0,183	0,0916	0,0458	0,0229	0,0114	0,00572	0,00286
Тетрахлорэтилен	0,162	0,0812	0,0406	0,0203	0,0101	0,00507	0,00254	0,00127	0,000634	0,000317

10.2.3 Аттестованный раствор определяемых компонентов в уксусной кислоте и приготовленные из него градуировочные растворы № 1 – № 10 используют в течение суток для установления градуировочной характеристики по 10.3, а остатки этих растворов хранят в запаянных стеклянных ампулах в защищенном от света месте не более одного года.

10.3 Установление градуировочной характеристики

Для установления градуировочной характеристики выполняют следующие операции:

а) в приёмный сосуд устройства для термодесорбции парами растворителей, изображённого на рисунке 1 поз.14, вводят медицинским шприцем 1 см^3 дистиллированной воды;

б) герметизируют приёмный сосуд накидной гайкой с прокладкой из вакуумной резины, прокалывают её иглой микрошприца Hamilton 701 N и вводят в приёмный сосуд 10 мм^3 градуировочного раствора, начиная с градуировочного раствора № 10, после чего иглу микрошприца из прокладки вынимают. Масса определяемого компонента в 10мм^3

градуировочного раствора $M_{гр}$, мг, введённая в приёмный сосуд, вычисляется по формуле

$$M_{гр} = V \cdot C, \quad (1)$$

где V – объем градуировочного раствора, $см^3$;

С – массовая концентрация определяемого компонента в градуировочном растворе по таблице 4, $мг/см^3$;

в) выдерживают приёмный сосуд на торце накидной гайки от 10 до 15 мин при комнатной температуре (20±5) °С и перемешивают его содержимое путем встряхивания;

г) вводят в приёмный сосуд газоплотным шприцем Hamilton 1725 RN 250 $мм^3$ окружающего воздуха и, не вынимая иглы шприца из проколотой им прокладки приёмного сосуда, отбирают из него пробу газовой фазы объёмом 250 $мм^3$;

д) пробу газовой фазы объёмом 250 $мм^3$, отобранную из приёмного сосуда, анализируют, для чего её вводят в испаритель хроматографа, подготовленного к выполнению измерений согласно 10.1.2. В результате анализа получают хроматограмму, на которой определяют автоматически или измеряют вручную площади пиков определяемых компонентов;

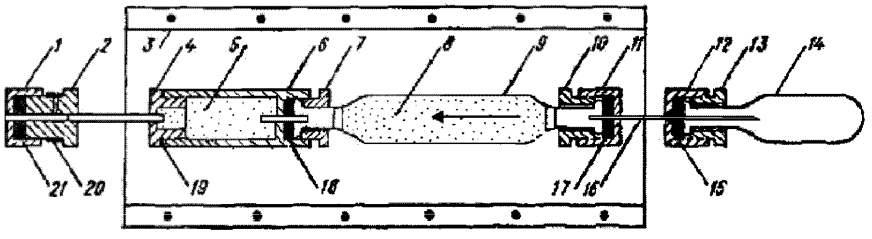
е) хроматограммы, полученные в результате анализов градуировочных растворов № 1 – № 10 и аттестованного раствора определяемых компонентов в уксусной кислоте по приложению Б, используют для установления градуировочной характеристики хроматографа. Её представляют в виде градуировочного графика, построенного для каждого определяемого компонента согласно формуле

$$M = K_1 H + K_2 H^2, \quad (2)$$

где М – масса определяемого компонента, введённая в приёмный сосуд, мг;

H – площадь пика определяемого компонента, измеренная на хроматограмме, в единицах площади пика;

K_1 и K_2 – градуировочные коэффициенты, вычисленные по результатам анализов градуировочных растворов № 1 – № 10 и аттестованного раствора определяемых компонентов в уксусной кислоте по приложению Б.



1, 11, 12 – накидная гайка; 2 – штуцер для ввода растворителя; 3 – трубчатая печь; 4 – пробка испарителя; 5 – наполнитель испарителя; 6 – испаритель; 7, 10, 13 – штуцер; 8 – сорбент; 9 – сорбционная трубка СТ–005; 14 – приёмный сосуд; 15, 21 – прокладка из вакуумной резины; 17, 18 – прокладка из силиконовой резины; 16 – игла медицинского шприца; 19 – алюминиевая прокладка; 20 – резиновое кольцо.

Рисунок 1 – Устройство для термодесорбции парами растворителей

Примечания

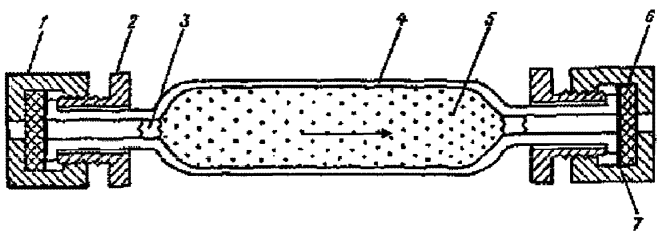
1 Градуировочная характеристика является приемлемой, если вычисленная с её помощью относительная погрешность результата измерения массы определяемого компонента в приёмном сосуде не превышает ±9 % для всех определяемых компонентов и всех градуировочных растворов. Добиваются выполнения этого условия путём ремонта хроматографа или разбивают градуировочный график на несколько диапазонов, в каждом из которых данное условие выполняется.

2 Допустимое изменение температуры в процессе анализов проб градуировочных растворов и отобранных проб атмосферного воздуха составляет ±2 °С. Исключить необходимость повторения градуировки хроматографа при изменении температуры в лаборатории более чем на 2 °С можно путём термостатирования приёмных сосудов.

3 Пример хроматограммы градуировочного раствора приведён в приложения В.

10.4 Подготовка сорбционной трубки СТ–005 к отбору проб атмосферного воздуха

10.4.1 Устройство сорбционной трубки СТ–005 в сборе с элементами её герметизации (накидными гайками поз.1, штуцерами поз.2, резиновыми и алюминиевыми прокладками поз.6 и поз.7) изображено на рисунке 2.



1 – накидная гайка; 2 – штуцер; 3 – стекловата; 4 – корпус; 5 – сорбент; 6 – прокладка из силиконовой резины; 7 – прокладка из алюминиевой фольги.

Рисунок 2 – Сорбционная трубка СТ–005

10.4.2 С помощью устройства для термодесорбции парами растворителей, изображённого на рисунке 1, сорбционную трубку СТ–005 поз.9 продувают водяным паром в соответствии с разделом 11. Продутая водяным паром сорбционная трубка считается холостой пробой. Массу каждого из определяемых компонентов в этой пробе измеряют по разделу 11 и доводят до требуемого уровня, указанного в 14.3, путём повторной продувки водяным паром или азотом при температуре (175±5) °С. Срок хранения холостой пробы составляет один месяц. При большем сроке хранения подготовку сорбционной трубки СТ–005 к отбору проб атмосферного воздуха повторяют.

10.5 Отбор пробы атмосферного воздуха

Для проведения отбора пробы атмосферного воздуха выполняют следующие операции:

а) отвинчивают накидные гайки поз.1,11,12 на концах сорбционной трубки СТ–005 и присоединяют её к аспиратору в соответствии с обозначенным на сорбционной трубке направлением потока воздуха;

б) пропускают через сорбционную трубку в течение 20 мин 10 $дм^3$ анализируемого атмосферного воздуха с расходом 0,5 $дм^3$/мин, герметизируют концы трубки накидными гайками и доставляют в лабораторию для выполнения измерений массовой концентрации каждого из определяемых компонентов в отобранной пробе атмосферного воздуха в соответствии с разделом 11.

Примечание – Срок хранения отобранной пробы в помещении лаборатории при соблюдении в нём условий, указанных в разделе 9, составляет 1 мес.

11 Порядок выполнение измерений

При выполнении измерений массовой концентрации определяемых компонентов в отобранной пробе атмосферного воздуха проводят следующие операции:

а) руководствуясь рисунком 1, в приёмный сосуд поз. 14 медицинским шприцем вместимостью 1 $см^3$ вводят 0,1 $см^3$ дистиллированной воды и герметично соединяют приёмный сосуд с сорбционной трубкой СТ–005 поз. 9 и испарителем поз. 6;

б) иглой медицинского шприца, соединенной с вакуумным или пластинчато-роторным вакуумным насосом, прокалывают прокладку поз. 21 испарителя поз. 6 и откачивают из него, сорбционной трубки СТ-005 и приёмного сосуда воздух до остаточного давления от 1 до 10 кПа,

затем иглу вынимают. Проколотое в прокладке испарителя отверстие перекрывается за счет упругости прокладки;

в) сорбционную трубку и испаритель помещают в трубчатую печь, нагретую до (175±5) °С. Перед нагревом печь устанавливают с наклоном к горизонту так, чтобы вода, введённая в приёмный сосуд, заполнила его шейку;

г) медицинским шприцем вместимостью 1 $см^3$ вводят в испаритель 1,0 $см^3$ дистиллированной воды. Пары воды из испарителя поступают в сорбционную трубку, вытесняют определяемые вещества в приёмный сосуд и конденсируются в нём. Продувку водяным паром осуществляют в направлении, обратном направлению отбора пробы;

д) по окончании процесса термодесорбции, после охлаждения приёмного сосуда, его снимают с иглы и устанавливают вертикально на торец гайки, вынимают из печи испаритель и трубку, которую после охлаждения герметизируют накидными гайками;

е) выдерживают приёмный сосуд при комнатной температуре (20±5) °С от 10 до 15 мин. Отвинчивают накидную гайку и соединяют его с окружающей атмосферой. Убеждаются в наличии вакуума по пузырькам воздуха и завинчивают накидную гайку;

ж) перемешивают содержимое приёмного сосуда путём встряхивания;

и) вводят в приёмный сосуд газоплотным шприцем Hamilton 1725 RN 250 $мм^3$ окружающего воздуха и, не вынимая иглы шприца из проколотой им прокладки приёмного сосуда, отбирают из него пробу газовой фазы объёмом 250 $мм^3$;

к) пробу газовой фазы объёмом 250 $мм^3$, отобранную из приёмного сосуда, анализируют согласно перечислению д) 10.3. В результате анализа получают хроматограмму, на которой измеряют площади пиков определяемых компонентов и по формуле (2) вычисляют массу каждого

из них в приёмном сосуде, то есть, в отобранной пробе атмосферного воздуха.

12 Вычисление результатов измерений

12.1 Массовую концентрацию определяемого компонента в отобранной пробе атмосферного воздуха, мг/м^3, вычисляют по формуле

$$\rho = \frac{M}{V_0}, \qquad (3)$$

где M – масса определяемого вещества в приёмном сосуде, мг, измеренная по разделу 11;

V_0 – объём отобранной пробы атмосферного воздуха м^3, приведённый к нормальным условиям: температуре t = 0 °С (T_0 = 273 °К) и давлению P_0 = 760 мм рт.ст. (101,3 кПа), м^3.

12.2 Расчёт V_0, м^3, производят по формуле

$$V_0 = \frac{T_0 P}{P_0 (273 + t)} u(\tau_1 - \tau_2), \qquad (4)$$

где P – атмосферное давление при отборе пробы воздуха, мм рт.ст. или кПа;

t – температура воздуха на входе в ротаметр аспиратора, °С;

u – расход воздуха при отборе пробы, м^3/мин;

τ_1 и τ_2 – время начала и конца отбора пробы, мин.

12.3 Исходные данные для вычислений по формулам (3) и (4) целесообразно внести в паспорт хроматограммы [5].

12.4 Обработать автоматически для каждого из определяемых компонентов [5].

13 Оформление результатов измерений

13.1 Массовую концентрацию определяемого компонента в отобранной пробе атмосферного воздуха, вычисленную по формуле (3), представляют с указанием границ погрешности этого результата измерений и принятой доверительной вероятности P=0,95 в следующем виде

$$\rho \pm 0{,}25\rho, \text{ мг/м}^3 \quad (5)$$
$$(P = 0{,}95),$$

где $\pm 0{,}25\rho$ – границы погрешности результата измерений в единицах мг/м^3.

13.2 Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристик погрешности. Последние не должны содержать более двух значащих цифр.

14 Контроль качества результатов измерений

14.1 Общие положения

Контроль качества результатов при реализации методики измерений в лаборатории предусматривает:

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности) по ГОСТ Р ИСО 5725–6 и рекомендациям РМГ–76).

14.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики

14.2.1 Стабильность градуировочной характеристики контролируют всякий раз после очередного включения хроматографа и подготовки его к проведению измерений по разделу 11.

14.2.2 Средствами контроля являются три градуировочных раствора, соответствующие началу, середине и концу диапазона измерений.

14.2.3 Действуя по перечислениям от а) до е) по 10.3, измеряют массу определяемого компонента в 10 мм^3 контрольного раствора М, мг.

14.2.4 Результат контрольной процедуры $К_{гр}$, %, рассчитывают по формуле

$$К_{гр} = 100\frac{|М - М_{гр}|}{М_{гр}}, \quad (6)$$

где М – масса определяемого компонента вычисленная по формуле (2) на основе результата анализа контрольного раствора, мг;

$М_{гр}$ – масса определяемого компонента в 10 мм^3 градуировочного раствора, вычисленная по формуле (1), мг.

Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$К_{гр} \le \sigma_r, \quad (7)$$

где σ_r – показатель повторяемости измерений, численное значение которого приведено в таблице 2.

14.2.5 При невыполнении данного условия необходимо установить новую градуировочную характеристику хроматографа по 10.3.

14.3 Контроль холостых проб

14.3.1 Холостую пробу (сорбционную трубку СТ–005, подготовленную по 10.4 к отбору проб атмосферного воздуха) анализируют по разделу 11. Масса определяемого компонента в холостой пробе, вычисленная по формуле (2), не должна превышать 0,05 мкг для трихлорметана (хлороформа) и трихлорэтилена и 0,005 мкг для тетрахлорметана и тетрахлорэтилена.

14.3.2 При невыполнении данного условия продувку холостой пробы водяным паром по перечислению г) раздела 11 повторяют.

14.4 Контроль эффективности термодесорбции определяемых компонентов

14.4.1 Контроль эффективности термодесорбции определяемых компонентов проводят:

– после очередной градуировки хроматографа;

– ежегодно перед очередным внешним контролем сравнивая результаты измерений массы определяемого вещества в контрольной пробе атмосферного воздуха с заданным значением этой массы.

14.4.2 Для приготовления контрольной пробы атмосферного воздуха:

– подготавливают сорбционную трубку СТ–005 по 10.4 к отбору проб атмосферного воздуха;

– отбирают микрошприцем Hamilton 701 N 10 мм^3 градуировочного раствора и вводят его в тот конец трубки, через который в неё поступает

поток анализируемого атмосферного воздуха. Игла микрошприца должна войти в слой сорбента на глубину около 1 см;

– присоединяют сорбционную трубку к аспиратору и продувают через неё 10 дм^3 чистого воздуха в направлении, обозначенном на трубке. Для продувки можно использовать воздух из комнаты, если на вход сорбционной трубки поставить фильтр. В качестве фильтра можно применить вторую сорбционную трубку, подготовленную по 10.4 к отбору проб атмосферного воздуха;

– после пропускания 10 дм^3 чистого воздуха сорбционную трубку с полученной контрольной пробой отсоединяют от фильтра и аспиратора, десорбируют внесённые в сорбционную трубку определяемые компоненты и измеряют массу каждого из них в приёмном сосуде по разделу 11.

14.4.3 Результат контрольной процедуры $К_{дес}$, %, рассчитывают по формуле

$$К_{дес} = 100\frac{|М - М_{гр}|}{М_{гр}}, \qquad (8)$$

где М – масса определяемого компонента в приёмном сосуде, вычисленная по формуле (2) на основе результата анализа контрольной пробы атмосферного воздуха, мг;

$М_{гр}$ – масса определяемого компонента в 10 мм^3 градуировочного раствора, вычисленная по формуле (1), мг.

14.4.4 Результат контрольной процедуры, должен удовлетворять условию

$$К_{дес} \le \delta\ , \qquad (9)$$

где δ – показатель точности методики, указанный в таблице 2.

14.4.5 При невыполнении данного условия измерение повторяют.

14.5 Проверка правильности идентификации пика определяемого компонента на хроматограмме

Для проверки правильности идентификации определяемого компонента на хроматограмме методом АРП выполняют следующие операции и расчёты:

а) из приёмного сосуда с отобранной пробой атмосферного воздуха, проанализированной по разделу 11, путём вакуумирования удаляют газовую фазу и восполняют вакуум окружающим воздухом до атмосферного давления. Операцию замены газовой фазы в приёмном сосуде осуществляют с помощью вакуумного пластинчато-роторного насоса, который применяется в методике измерений при подготовке пробы атмосферного воздуха к анализу по разделу 11;

б) встряхивают приёмный сосуд для перемешивания его содержимого после замены газовой фазы и выполняют контрольный анализ отобранной пробы атмосферного воздуха по разделу 11;

в) аналогичный контрольный анализ выполняют для пробы градуировочного раствора с близким содержанием определяемого компонента;

г) площадь пика определяемого компонента, измеренную при анализе отобранной пробы атмосферного воздуха, делят на площадь пика определяемого компонента, измеренную при контрольном анализе этой пробы. То же самое делают и при контрольном анализе пробы градуировочного раствора.

14.5.2 При правильной идентификации пика определяемого компонента на хроматограмме результаты деления (а также числа теоретических тарелок) для отобранной пробы атмосферного воздуха и для пробы градуировочного раствора должны различаться между собой не более чем на 25 % и соответствовать пределу повторяемости для двух результатов параллельных определений r, %, приведенному в таблице 3.

15 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями. Расхождение между этими результатами не должно превышать 36 % (предел воспроизводимости для двух результатов измерений, указанный в таблице 3). При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение.

16 Затраты времени на выполнение измерений

Затраты времени на выполнение измерений массовой концентрации определяемых компонентов в десяти пробах атмосферного воздуха составляют 10 ч.

Приложение А

(обязательное)

Максимальная разовая и среднесуточная предельно допустимая концентрация определяемых компонентов в атмосферном воздухе населенных мест

Таблица А.1

Наименование определяемого компонента	Предельно допустимая концентрация определяемых компонентов, мг/м^3	
	Максимальная разовая	Среднесуточная
Трихлорметан	0,1	0,03
Тетрахлорметан	4,0	0,70
Трихлорэтилен	4,0	1,00
Тетрахлорэтилен	0,5	0,06

Приложение Б

(обязательное)

Методика приготовления аттестованного раствора определяемых компонентов в уксусной кислоте

Б.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованного раствора определяемых компонентов в уксусной кислоте, предназначенного для метрологического обеспечения измерений массовой концентрации этих компонентов в атмосферном воздухе:

– для установления градуировочной характеристики хроматографа по 10.3;

– для контроля качества результатов измерений по разделу 14.

Б.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованного раствора определяемых компонентов в уксусной кислоте приведены в таблице Б.1.

Таблица Б.1 – Метрологические характеристики аттестованного раствора

Наименование определяемого компонента	Аттестованное значение массовой концентрации определяемого компонента, мг/см^3 (мкг/мм^3)	Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации определяемого компонента (P=0,95), мг/см^3 (мкг/мм^3)
Трихлорметан	2,97	±0,03
Тетрахлорметан	0,319	±0,003
Трихлорэтилен	2,93	±0,03
Тетрахлорэтилен	0,325	±0,003

Б.3 Средства измерений, вспомогательные устройства

Б.3.1 Термометр STC/0,5/-5/+70 по ГОСТ Р 50117–92, диапазон измерений от минус 5 °С до 70 °С.

Б.3.2 Микрошприц Hamilton 701 N вместимостью 10 мм^3.

Б.3.3 Микрошприц Hamilton 810 N вместимостью 100 мм^3.

Б.3.4 Колба 2–50–2 по ГОСТ 1770–74.

Б.4 Исходные компоненты аттестованного раствора

Б.4.1 Государственный стандартный образец состава тетрахлорметана ГСО 7211–95 МСО 0187:2000 с массовой долей основного вещества не менее 99 %.

Б.4.2 Государственный образец состава тетрахлорэтилена ГСО 7212–95 МСО 0188:2000 с массовой долей основного вещества не менее 99 %.

Б.4.3 Стандартный образец состава трихлорэтилена с массовой долей основного вещества не менее 99 % СОП 0402–03 ER–LH 5.

Б.4.4 Стандартный образец состава трихлорметана с массовой долей основного вещества не менее 99 % СОП 0403–03 ER–LH 6.

Б.4.5 Кислота уксусная х.ч. ледяная по ГОСТ 61–75.

Б.5 Процедура приготовления аттестованного раствора

Б.5.1 Перед проведением операций по приготовлению аттестованного раствора все его исходные компоненты выдерживают в течение часа при температуре (20±2) °С.

Б.5.2 В колбу 2–50–2 заливают от 20 до 30 см^3 уксусной кислоты.

Б.5.3 Микрошприцем Hamilton 701 N вводят в колбу по 10 мм^3 государственных стандартных образцов состава тетрахлорметана и тетрахлорэтилена.

Б.5.4 Микрошприцем Hamilton 810 N вводят в колбу по 100 мм^3 стандартных образцов состава трихлорметана и трихлорэтилена.

Б.5.5 Добавляют в колбу уксусной кислоты до метки.

Б.5.6 Перемешивают содержимое колбы, переворачивая её вверх дном и возвращая назад не менее пяти раз. Полученному в колбе аттестованному раствору определяемых компонентов в уксусной кислоте приписывают метрологические характеристики, указанные в таблице Б.1.

Б.6 Требования безопасности

При приготовлении аттестованного раствора соблюдают требования безопасности, установленные в руководстве [3].

Б.7 Требования к квалификации операторов

Аттестованный раствор должен готовить специалист с высшим профессиональным образованием.

Б.8 Требования к маркировке

На склянке с приготовленным аттестованным раствором должна быть наклеена этикетка с указанием условного обозначения этого раствора, его метрологических характеристик, указанных в таблице Б.1, и даты приготовления.

Б.9 Условия хранения

Аттестованный раствор хранят в запаянных ампулах в защищённом от света месте не более одного года.

Приложение В

(справочное)

Пример хроматограммы градуировочного раствора

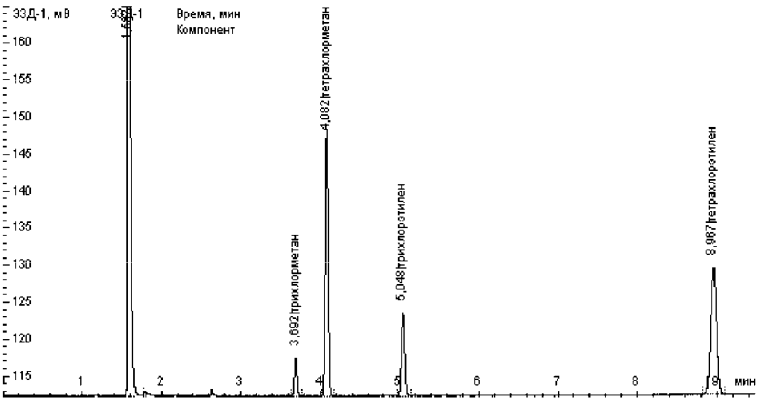


Рисунок В.1 – Хроматограмма градуировочного раствора определяемых компонентов на колонке BPX–VOL

Библиография

[1] В.С.Титов, Т.П.Струкова. Способ определения состава смеси летучих веществ. А.с. № 1269015. – Бюл. изобр. –1986. – № 41

[2] Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. – Л.: Гидрометеоиздат, 1983

[3] Хроматограф Хроматэк-Кристалл 5000 исполнение 2. Руководство по эксплуатации. Часть 2. 214.2.840.039–01РЭ1. Использование по назначению. ЗАО СКБ Хроматэк, 2006

[4] Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающие под избыточным давлением» утверждены приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 25 марта 2014 года №116

[5] Хроматографические аппаратно-программные комплексы СКБ Хроматэк. Программное обеспечение Хроматэк Аналитик 2.5/1.5. Руководство пользователя 214.00045–51И. Книга 2.–Программа обработки. Версия 2.5.–ЗАО СКБ Хроматэк, 2006

Ключевые слова: концентрация, хлорированные углеводороды, анализ равновесного пара, атмосферный воздух, метод измерений, контроль качества измерений

Лист регистрации изменений

Номер изменения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	Подпись	Дата	
	измененной	замененной	новой	аннулированной			внесения изменения	введения изменения

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ
РД 52.04.836–2015

Массовая концентрация летучих хлорированных углеводородов в атмосферном воздухе. Методика измерений методом высокоэффективной капиллярной газовой хроматографии с использованием анализа равновесного пара.

Подписано в печать 26.02.2016. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Тираж 300 экз. Заказ № 0818.
Отпечатано в типографии «Моби Дик»
191119, Санкт-Петербург, Менделеевская ул., д. 9

gost.e-ecolog.ru