МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИЙ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ
И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ (РОСГИДРОМЕТ)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ **РД 52.18.801–2014**

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

Методика измерений методом капиллярной газовой хроматографии с термодесорбцией

Обнинск
ФГБУ «ВНИИГМИ-МЦД»
2014

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИЙ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ
И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ (РОСГИДРОМЕТ)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ **РД 52.18.801–2014**

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

Методика измерений методом капиллярной газовой хроматографии с термодесорбцией

Обнинск
ФГБУ «ВНИИГМИ-МЦД»
2014

ПРЕДИСЛОВИЕ

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун»» (ФГБУ «НПО «Тайфун»).

2 РАЗРАБОТЧИКИ М.А. Запевалов, канд. хим. наук; Д.Г. Левшин; Н.Н. Лукьянова, канд. хим. наук.

3 СОГЛАСОВАН Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета

5 Свидетельство об аттестации выдано ФГБУ «НПО «Тайфун» № 18.21.801/01.00305–2011/2014

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ФГБУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.18.801–2014 от 13 мая 2014 года.

7 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 2
3 Требования к показателям точности измерений 3
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам 4
5 Метод измерений 6
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 7
7 Требования к квалификации операторов 8
8 Требования к условиям измерений 9
9 Подготовка к выполнению измерений 9
9.1 Подготовка сорбционных трубок 9
9.2 Подготовка хроматографической колонки 10
9.3 Подготовка устройства для ввода градуировочных растворов 10
9.4 Подготовка средств измерений 10
9.5 Приготовление градуировочных растворов 12
9.6 Установление градуировочной характеристики 13
9.7 Отбор проб 14
9.8 Затраты времени на выполнение измерений 15
10 Порядок выполнения измерений 15
11 Обработка результатов измерений 16
12 Оформление результатов измерений 17
13 Контроль точности результатов измерений 17
13.1 Оперативный контроль точности измерений 17
13.2 Контроль повторяемости измерений массовой концентрации АрУ 18
13.3 Контроль стабильности результатов измерений 19
Приложение А (справочное) Максимально разовая и среднесуточная предельно допустимая концентрация ароматических углеводородов в атмосферном воздухе 20

Приложение Б (справочное) Схема термической десорбции ароматических углеводородов при проведении анализа..... 21
Приложение В (справочное) Типичная хроматограмма смеси ароматических углеводородов..... 22
Приложение Г (справочное) Нормы времени на работы по определению массовой концентрации ароматических углеводородов в атмосферном воздухе..... 23
Приложение Д (рекомендуемое) Порядок построения контрольной карты Шухарта на примере бензола..... 24
Библиография..... 27

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ТЕРМОДЕСОРБЦИЕЙ

Дата введения – 2014-07-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации ароматических углеводородов (далее – АрУ): бензола, толуола, этилбензола, параксилола, ортоксилола, метаксилола, хлорбензола, кумола – в атмосферном воздухе – методом капиллярной газовой хроматографии с отбором проб на твердые сорбенты и последующей термодесорбцией.

1.2 Настоящий руководящий документ позволяет определять массовую концентрацию АрУ в пробах атмосферного воздуха в диапазонах, указанных в таблице 1.

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

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.004–91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.007–76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.4.009–83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ Р 12.1.019–2009 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 17.2.3.01–86 Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных мест

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

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

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

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

ГН 2.2.5.1313–03 Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны

ПБ 03-576–03 Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением

Примечание – Остальные ссылочные нормативные документы приведены в разделе 4.

3 Требования к показателям точности измерений

3.1 Требования к методике измерения массовой концентрации АрУ в атмосферном воздухе установлены в соответствии с ГОСТ 17.2.4.02. Правила контроля качества атмосферного воздуха установлены в соответствии с ГОСТ 17.2.3.01.

3.2 Погрешности измерений (при вероятности P=0,95) приведены в таблице 1. Пределы погрешностей измерений по методике приведены в таблице 2.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения показателей качества методики измерений: повторяемость, воспроизводимость, точность

Наименование АрУ	Диапазон измерений массовой концентрации АрУ, мг/м^3	Показатель повторяемости $\sigma_{r,m}$, %	Показатель воспроизводимости $\sigma_{R,m}$, %	Показатель точности методики измерения(границы относительной погрешности) ±δ, %
Бензол	От 0,004 до 0,044 включ.	17	24	47
	Свыше 0,044 до 0,440	9	13	25
Толуол	От 0,004 до 0,217 включ.	14	20	39
	Свыше 0,217 до 0,434	9	13	25
Этилбензол	От 0,004 до 0,015 включ.	14	19	36
	Свыше 0,015 до 0,434	9	13	25
Параксилол	От 0,004 до 0,043 включ.	14	19	38
	Свыше 0,043 до 0,431	9	13	25
Метаксилол	От 0,005 до 0,043 включ.	15	21	40
	Свыше 0,043 до 0,432	9	13	25
Кумол	От 0,004 до 0,011	14	19	37
	Свыше 0,011 до 0,431	9	13	25
Ортоксилол	От 0,004 до 0,240	14	19	37
	Свыше 0,240 до 0,440	9	13	25
Хлорбензол	От 0,006 до 0,080	11	16	32
	Свыше 0,080 до 0,555	9	13	25

Примечание – Максимально разовая и среднесуточная предельно допустимые концентрации (ПДК) определяемых АрУ в атмосферном воздухе, согласно ГН 2.1.6.1338, приведены в приложении А.

Таблица 2 – Значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95

Наименование АрУ	Диапазон измерений АрУ, мг/м^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) $r_{n,m}$, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) R_m, %
Бензол	От 0,004 до 0,044 включ.	47	66
	Свыше 0,044 до 0,440	25	36
Толуол	От 0,004 до 0,217 включ.	39	55
	Свыше 0,217 до 0,434	25	36
Этилбензол	От 0,004 до 0,015 включ.	39	53
	Свыше 0,015 до 0,434	25	36
Параксилол	От 0,004 до 0,043 включ.	39	53
	Свыше 0,043 до 0,431	25	36
Метаксилол	От 0,005 до 0,043 включ.	42	58
	Свыше 0,043 до 0,432	25	36
Кумол	От 0,004 до 0,011	39	53
	Свыше 0,011 до 0,431	25	36
Ортоксилол	От 0,004 до 0,240	39	53
	Свыше 0,240 до 0,440	25	36
Хлорбензол	От 0,006 до 0,080	30	44
	Свыше 0,080 до 0,555	25	36

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

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

- газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором типа «Agilent Technologies 7890A» (далее – хроматограф);

- персональный компьютер типа IBM PC с процессором не ниже Pentium II;

- программа «Agilent ChemStation» для работы с хроматографом;

- секундомер механический СОСпр-2б-2-010 2-го класса точности, производства ОАО «Златоустовский часовой завод»;

- двухстадийный термодесорбер типа «UNITY Series 2» (далее – термодесорбер);

- компьютерная программа «Maverick»;

- устройство ввода жидких проб производства фирмы MARKES International (C-CSLR);

- сорбционная трубка металлическая с металлическими навинчивающимися крышками с внутренними заглушками из политетрафторэтилена. Внешний диаметр сорбционной трубки – 6,4 мм, длина – 90 мм. Заполнена сорбентом Tenax TA и предназначена для концентрирования АрУ из атмосферного воздуха. Производство фирмы MARKES International;

- десорбер типа TC-20 (MARKES International);

- колонка кварцевая капиллярная для газовой хроматографии HP-FFAP, длина – 50 м, внутренний диаметр – 0,32 мм, толщина пленки – 0,5 мкм, производства фирмы «Agilent Technologies»;

- аспиратор «Хроматэк ПВ-2» по ТУ 4215-020-12908609–2011;

- барограф М-22АС – ГОСТ 6359–75;

- термометр тип ТМ2 исполнение 3 по ГОСТ 112–78;

- измеритель скорости потока газа Flowmeter ADM 2000 производства фирмы Agilent Technologies;

- компрессор TYPE=E.C.CIAO 25/OL185 23050 EU ECO производства FINI;

- шприцы прецизионные вместимостью от 1 до 10 $мм^3$ – ТУ 4321-011-12908609–08;

- колбы исполнения 2 вместимостью 10 $см^3$ 1-го класса точности по ГОСТ 1770–74 – 6 шт.;

- водород технический марки Б по ГОСТ 3022–80;
- азот газообразный нулевой марка А - ТУ 6 - 21 - 39 – 96;
- ацетон для хроматографии, х.ч. по ТУ 2633-076-44493179–02;
- государственный стандартный образец бензола ГСО 7141–95;
- государственный стандартный образец толуола ГСО 7333–96;
- государственный стандартный образец этилбензола ГСО 2912–84;
- государственный стандартный образец параксилола ГСО 2911–84;
- государственный стандартный образец метаксилола ГСО 3681–87;
- государственный стандартный образец ортоксилола ГСО 2913–84;
- государственный стандартный образец хлорбензола ГСО 7142–95;
- кумол для газовой хроматографии, чистота ≥ 99,5 %, ±0,5%, производства фирмы «Supelco».

Примечания

1 Допускается применение других средств измерений и стандартных образцов, обеспечивающих погрешность измерения, указанную в таблице 1.

2 Для выполнения измерений может быть использовано другое вспомогательное оборудование и другие материалы, обеспечивающие выполнение измерений с погрешностью, не превышающей установленную в таблице 1.

5 Метод измерений

5.1 Измерение массовой концентрации АрУ, указанных в таблице 1, в атмосферном воздухе выполняют методом термодесорбции в сочетании с газохроматографическим анализом в следующей последовательности:

- перевод сконцентрированных АрУ из сорбционных трубок путем их нагревания в токе газа-носителя в фокусирующую ловушку;

– затем фокусирующая ловушка быстро нагревается и анализируемые АрУ узкой зоной направляются в капиллярную хроматографическую колонку с последующим анализом смеси АрУ на хроматографе.

Примечания

1 Схема термической десорбции АрУ при проведении анализа представлена в приложении Б.

2 Допускается использование газовых схем с прямым вводом АрУ из трубки в капиллярную колонку при условии эффективного разделения пиков на хроматограмме.

5.2 Идентификацию АрУ производят сравнением на хроматограммах времен удерживания пиков анализируемых АрУ и соответствующих государственных стандартных образцов, полученных в идентичных условиях, указанных в 9.4.

Примечания

1 На определение массовой концентрации АрУ не оказывают влияния наиболее часто содержащиеся в атмосфере вредные вещества (SO_2, NH_3, CO, H_2S, NO_x, CO_2, H_2O и взвешенные вещества), так как перед десорбцией происходит продувка сорбционной трубки газом-носителем.

2 Типичная хроматограмма смеси АрУ представлена в приложении В.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации АрУ в атмосферном воздухе соблюдают требования в соответствии с [1] и с ГОСТ 12.1.007.

6.2 К выполнению работ допускаются лица, прошедшие инструктаж по технике безопасности при работе в химической лаборатории и изучившие руководство по эксплуатации используемого оборудования.

6.3 Помещение, в котором проводятся работы, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией, обеспечивающей не менее чем 15-кратный обмен воздуха в 1 ч.

6.4 Помещение должно соответствовать требованиям пожарной безопасности, указанным в ГОСТ 12.1.004, и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

6.5 Массовая концентрация загрязняющих веществ в рабочей зоне (лаборатории) не должна превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313.

6.6 Необходимо соблюдать правила техники безопасности при работе со сжатыми газами в баллонах, установленных в ПБ 03-576.

6.7 Требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019, а также требования, изложенные в эксплуатационной документации на хроматограф и термодесорбер.

6.8 К эксплуатации хроматографа и термодесорбера допускаются лица не моложе 18 лет, изучившие устройство, принцип работы и правила эксплуатации хроматографа [2] и термодесорбера [3], прошедшие инструктаж и сдавшие экзамен по технике безопасности и пожарной безопасности.

6.9 Сливы растворителя (ацето́на), а также неиспользованные рабочие растворы АрУ запрещается выливать в канализацию. Их собирают в специальную посуду и утилизируют в соответствии с действующими правилами.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, отвечающих квалификации лаборанта или инженера, имеющих опыт работы в области газовой хроматографии и ознакомившихся с руководством по эксплуатации хроматографа, термодесорбера и настоящим руководящим документом, и обеспечивающих нормативы оперативного контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

8 Требования к условиям измерений

8.1 При выполнении измерений массовой концентрации АрУ в пробе атмосферного воздуха в помещении лаборатории соблюдают следующие условия:

- температура воздуха, °С ..... (20 ± 5);
- атмосферное давление, мм рт. ст. ..... от 630 до 800;
- относительная влажность воздуха, % ..... не более 80;
- напряжение переменного тока, В ..... (220^{+11}_{-33});
- частота переменного тока, Гц ..... (50 ± 1).

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Подготовка сорбционных трубок

9.1.1 Сорбционные трубки устанавливают в десорбер, нагревают до температуры 335 °С в токе газа-носителя с расходом 100 $см^3$/мин и выдерживают в течение 30 мин. Необходимое для очистки сорбционных трубок время зависит от состояния сорбента, поэтому рекомендуется проверить степень их очистки, проведя анализ холостых трубок-концентраторов без отбора проб.

9.1.2 Критерием чистоты сорбционных трубок является отсутствие пиков на хроматограммах на месте выхода определяемых АрУ.

9.1.3 Подготовленные к отбору проб сорбционные трубки закрывают металлическими навинчивающимися заглушками с покрытием из политетрафторэтилена.

9.1.4 Подготовленные для анализа сорбционные трубки рекомендуется хранить не более 10 сут при температуре + 4 °С.

9.2 Подготовка хроматографической колонки

9.2.1 Хроматографическую колонку устанавливают в термостат хроматографа, не подключая к детектору.

9.2.2 Хроматографическую колонку кондиционируют в токе газа-носителя в режиме программирования температуры от 50 до 200 °С со скоростью 3 °С/мин и затем еще в течение 8 ч в изотермическом режиме при температуре 200 °С.

9.2.3 После кондиционирования хроматографическую колонку охлаждают, подсоединяют к детектору и проверяют уровень шума и дрейф нулевого сигнала детектора.

9.3 Подготовка устройства для ввода градуировочных растворов

Устройство для ввода жидких проб подключают к магистрали потока газа-носителя (азот). С помощью измерителя скорости потока газа устанавливают расход газа-носителя через сорбционную трубку 100 $см^3$/мин.

9.4 Подготовка средств измерений

9.4.1 Подготовку хроматографа к работе проводят согласно руководству по эксплуатации.

Условия проведения анализа по определению массовой концентрации АрУ следующие:

- начальная температура колонки T_1, °С 60;
- длительность поддержания значения температуры колонки T_1, мин ...5;
- скорость линейного программирования температуры V_1, °С/мин ...5;
- промежуточная температура колонки T_2,°С 150;
- скорость линейного программирования температуры V_2, °С/мин 20;
- конечная температура колонки T_3, °С 200;
- длительность поддержания значения температуры колонки T_3, мин....0,5;
- расход газа-носителя через колонку, $см^3$/мин 1;

- расход водорода, $см^3$/мин 30;
- расход воздуха, $см^3$/мин 300;
- продолжительность одного анализа, мин .....26.

9.4.2 Подготовку двухстадийного термодесорбера к работе проводят согласно руководству по эксплуатации [3]. Условия проведения термодесорбции АрУ следующие:

- продувка сорбционной трубки:
- время продувки, мин.....1;
- направление потока..... SPLIT ON;
- условия первичной десорбции АрУ из сорбционной трубки в фокусирующую ловушку:
- скорость нагрева ловушки, °С/мин 50;
- время десорбции, мин 5;
- температура десорбции, °С 320;
- расход при проведении десорбции, $см^3$/мин 40;
- направление потока.....TRAP IN LINE;
- продувка фокусирующей ловушки:
- время продувки, мин.....1;
- направление потока..... SPLITLESS;
- условия вторичной десорбции АрУ из фокусирующей ловушки в хроматографическую колонку:
- скорость нагрева ловушки, °С/мин 1000;
- время десорбции, мин 15;
- температура десорбции, °С 320;
- расход при проведении десорбции, $см^3$/мин 40;
- температура охлаждаемой ловушки, °С 0;
- температура в линии подачи пробы, °С.....120.

9.5 Приготовление градуировочных растворов

9.5.1 Градуировочные смеси АрУ готовят объемным методом последовательного разбавления ГСО растворителем до заданных массовых концентраций. В качестве растворителя для приготовления градуировочных растворов используется ацетон.

9.5.2 Для приготовления исходного градуировочного раствора в колбу вместимостью 10 $см^3$ наливают 5 $см^3$ растворителя. С помощью прецизионного шприца наливают по 10 $мм^3$ каждого из АрУ, начиная с менее летучего. Доводят до метки ацетоном и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Хранят раствор в плотно закрытой склянке в холодильнике не более двух недель.

9.5.3 Для приготовления градуировочного раствора № 1 с помощью градуированной пипетки вместимостью 5,0 $см^3$ отбирают 5 $см^3$ исходного градуировочного раствора. Аликвоту переносят в колбу вместимостью 10 $см^3$, доводят до метки ацетоном и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Хранят раствор в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 7 суток.

9.5.4 Для приготовления градуировочного раствора № 2 с помощью градуированной пипетки вместимостью 1,0 $см^3$ отбирают 1 $см^3$ исходного градуировочного раствора. Аликвоту переносят в колбу вместимостью 10 $см^3$, доводят до метки ацетоном и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Хранят раствор в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 3 суток.

9.5.5 Для приготовления градуировочного раствора № 3 с помощью градуированной пипетки вместимостью 1,0 $см^3$ отбирают 0,5 $см^3$ исходного градуировочного раствора. Аликвоту переносят в колбу вместимостью 10 $см^3$, доводят до метки ацетоном и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Раствор используют в течение 8 часов.

9.5.6 Для приготовления градуировочного раствора № 4 с помощью градуированной пипетки вместимостью 0,1 $см^3$ отбирают 0,1 $см^3$ исходного

градуировочного раствора. Аликвоту переносят в колбу вместимостью 10 $см^3$, доводят до метки ацетоном и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Раствор используют в течение 8 часов.

9.5.7 Массовая концентрация АрУ в градуировочных растворах представлена в таблице 3.

Таблица 3

Наименование АрУ	Массовая концентрация АрУ, $мг/см^3$, в градуировочном растворе				
	Исходный градуир. раствор	Градуир. раствор № 1	Градуир. раствор № 2	Градуир. раствор № 3	Градуир. раствор № 4
Бензол	0,8786	0,4393	0,0879	0,0439	0,0088
Толуол	0,8669	0,4335	0,0867	0,0433	0,0087
Этилбензол	0,8665	0,4333	0,0867	0,0433	0,0087
Параксилол	0,8611	0,4306	0,0861	0,0431	0,0086
Метаксилол	0,8642	0,4321	0,0864	0,0432	0,0086
Кумол	0,8618	0,4309	0,0862	0,0431	0,0086
Ортоксилол	0,8802	0,4401	0,0880	0,0440	0,0088
Хлорбензол	1,1063	0,5532	0,1106	0,0553	0,0111

9.6 Установление градуировочной характеристики

9.6.1 Градуировку пламенно-ионизационного детектора проводят методом абсолютной градуировки. Сорбционные трубки для градуировки подготавливают путем введения с помощью шприца аликвот градуировочных растворов в чистые сорбционные трубки. Для этого чистую сорбционную трубку маркированным концом подсоединяют к устройству ввода, через которую пропускают инертный газ со скоростью 100 $см^3$/мин, а затем через мембрану с помощью прецизионного шприца для хроматографии вводят 1 $мм^3$ градуировочного раствора. По истечении заданного времени (20 с) сорбционную трубку отсоединяют и анализируют с помощью газового хроматографа и термодесорбера. Для каждой серии проб подготавливают свежие сорбционные трубки для градуировки.

9.6.2 Для определения градуировочных коэффициентов хроматографируют не менее пяти градуировочных смесей с различными массовыми концентрациями АрУ, приготовленных как указано в 9.5. Сорбционную трубку, приготовленную согласно 9.1, помещают в термодесорбер и анализируют, как указано в разделе 10. На хроматограммах измеряют площади пиков и определяют их среднее арифметическое значение. Данная операция повторяется для всех градуировочных смесей не менее трех раз. Максимальное отклонение измеренного значения площади пика от среднего значения площади не должно превышать 15 %.

9.6.3 Используя данные, полученные в 9.6.2, определяют градуировочный коэффициент K_i для каждого АрУ по формуле

$$K_i = \frac{m_i}{S_i}, \quad (1)$$

где m_i – масса АрУ в анализируемой пробе, мг;

S_i – значение площади пика, мм^2 (при регистрации аналитического сигнала с помощью самописца) или усл. ед. (при обработке аналитического сигнала с использованием программного обеспечения хроматографа).

Массу АрУ m_i, мг, рассчитывают по формуле

$$m_i = 0{,}001 \cdot p_i \cdot V_a, \quad (2)$$

где p_i – массовая концентрация АрУ в градуировочном растворе, мг/см^3;

V_a – объем раствора АрУ, введенного в сорбционную трубку, мм^3.

9.7 Отбор проб

Для проведения отбора проб атмосферного воздуха проводят следующие операции:

– отвинчивают металлические заглушки на концах сорбционной трубки и присоединяют ее к аспиратору;

- включают аспиратор и пропускают через сорбционную трубку пробу атмосферного воздуха (2 дм^3) с расходом 0,1 дм^3/мин в течение 20 мин;

- после отбора пробы сорбционную трубку плотно закрывают заглушками и отправляют в лабораторию для анализа. Пробы следует хранить не более 10 сут при температуре +4 °С. В каждой партии отобранных проб оставляют для анализа не менее одной холостой сорбционной трубки. На месте отбора с холостой сорбционной трубкой обращаются так же, как с сорбционными трубками для отбора проб, за исключением самого процесса отбора проб;

- в момент отбора проб фиксируют время, температуру, а также атмосферное давление и заносят полученные данные в акт отбора проб.

9.8 Затраты времени на выполнение измерений

Затраты времени на выполнение измерений массовой концентрации АрУ представлены в приложении Г.

10 Порядок выполнения измерений

При выполнении измерений массовой концентрации АрУ выполняют следующие операции:

- сорбционную трубку помещают в устройство для термической десорбции. Направление потока газа должно быть обратным направлению потока атмосферного воздуха во время отбора проб, т.е. маркированный конец сорбционной трубки должен быть расположен у входа в ловушку термодесорбера;

- вносят наименование хроматограммы в память программы «Прибор 1 Online». После этого хроматограф будет готов для дальнейшего анализа АрУ;

– начинают цикл десорбции, запустив его с помощью программы «Maverick»;

– идентификацию АрУ производят сравнением на хроматограммах времен удерживания пиков в анализируемой пробе и градуировочной смеси АрУ, полученных в идентичных условиях газохроматографического анализа.

11 Обработка результатов измерений

11.1 Массовую концентрацию АрУ в атмосферном воздухе, мг/м^3, вычисляют по формуле

$$X_i = \frac{K_i \cdot S_i}{V_0}, \qquad (3)$$

где K_i – градуировочный коэффициент, мг/мм^2 (при регистрации аналитического сигнала с помощью самописца) или мг/усл. ед. (при обработке аналитического сигнала с использованием программного обеспечения хроматографа);

S_i – значение площади пика, мм^2 (при регистрации аналитического сигнала с помощью самописца) или усл. ед. (при обработке аналитического сигнала с использованием программного обеспечения хроматографа);

V_0 – объем отобранной пробы атмосферного воздуха, приведенный к нормальным условиям, м^3.

11.2 Объем пробы атмосферного воздуха V_0, м^3, отобранной при атмосферном давлении P и температуре t приводят к нормальным условиям по формуле

$$V_0 = \frac{P \cdot V \cdot 273}{101{,}3 \cdot (273 + t)}, \qquad (4)$$

где P – атмосферное давление при отборе пробы, кПа;

V – объем пробы воздуха, измеренный при отборе, м^3;

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

12 Оформление результатов измерений

Результаты измерений представляют в виде

$$X \pm \Delta, \quad \text{при } P=0,95, \tag{5}$$

где X – результат измерений массовой концентрации АрУ в пробе, мг/м^3;

Δ – показатель точности настоящей методики, мг/м^3.

Значение Δ рассчитывают по формуле

$$\Delta=0,01 \cdot \delta \cdot X.$$

Значение δ при P=0,95 приведено в таблице 1.

13 Контроль точности результатов измерений

13.1 Оперативный контроль точности измерений

Оперативный контроль точности анализа проводят один раз в две недели путем сравнения результата измерения массовой концентрации АрУ в градуировочном растворе с аттестованным значением массовой концентрации АрУ в этом растворе. Три градуировочных раствора, соответствующие началу, середине и концу диапазона измерений, вносят в три сорбционные трубки, приготовленные в соответствии с подразделом 9.5, и измеряют значения массовой концентрации АрУ в этих пробах согласно разделу 10. Результат контроля признают удовлетворительным, если для каждого из трех градуировочных растворов выполняется условие

$$\frac{|X-C|}{C} \cdot 100 \le \delta, \tag{6}$$

где X – результат измерений массовой концентрации АрУ в градуировочном растворе, мг/м^3;

C – массовая концентрация АрУ в градуировочном растворе, мг/м^3;

δ – показатель точности, соответствующий массовой концентрации АрУ в градуировочном растворе, %.

Значение δ при P=0,95 приведено в таблице 1.

При невыполнении условия (6), необходимо установить новую градуировочную характеристику.

13.2 Контроль повторяемости измерений массовой концентрации АрУ

Контроль повторяемости измерений массовой концентрации АрУ проводят одновременно с анализом каждой партии проб с использованием градуировочного раствора № 3, приготовленного в соответствии с 9.5.5. Для этого градуировочный раствор № 2 вносят в две сорбционные трубки в соответствии с процедурой, изложенной в 9.6.1. Сорбционные трубки анализируют согласно разделу 10 и по градуировочной зависимости находят массу каждого АрУ в пробе и массовую концентрацию в атмосферном воздухе по формуле (3) в расчете на объем пропущенного атмосферного воздуха 2 дм^3 согласно подразделу 9.7. Полученный результат измерений сравнивают с заданным значением.

Результат оперативного контроля точности результатов измерений, r_n, %, признают удовлетворительным, если выполняется условие

$$r_n = \frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le r_{n,m}, \qquad (7)$$

где X_1, X_2 – результаты параллельных определений, мг/м^3;

$r_{n,m}$ – значение предела повторяемости (таблица 2).

При невыполнении условия (7), контроль точности результатов измерений повторяют еще один раз. При повторном невыполнении этого условия, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями настоящей методики.

13.3 Контроль стабильности результатов измерений

13.3.1 Периодичность контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в «Руководстве по качеству лаборатории».

13.3.2 Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя методы контроля стабильности стандартного отклонения прецизионности в условиях повторяемости, при этом используют контрольные карты Шухарта, которые строят с учетом рекомендаций РМГ-76. Пример построения контрольной карты приведен в приложении Д.

Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество измерений массовых концентрации АрУ в пробах атмосферного воздуха было от двадцати до тридцати.

Примечание – Стабильность результатов измерений – непревышение предела предупреждения согласно карте Шухарта для определяемого АрУ.

13.3.3 При неудовлетворительных результатах контроля стабильности результатов измерений, например превышении предела действия или превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

Приложение А

(справочное)

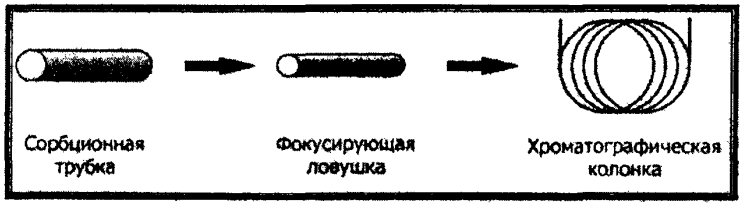
Максимально разовая и среднесуточная предельно допустимая концентрация ароматических углеводородов в атмосферном воздухе

Наименование АрУ	ПДК, мг/м^3	
	Максимально разовая	Среднесуточная
Бензол	0,3	0,1
Толуол	0,6	Не установлена
Этилбензол	0,02	0,02
Хлорбензол	0,1	0,1
Ортоксилол	0,3	Не установлена
Метаксилол	0,25	0,04
Параксилол	0,3	Не установлена
Кумол	0,014	Не установлена

Приложение Б

(справочное)

Схема термической десорбции ароматических углеводородов при проведении анализа

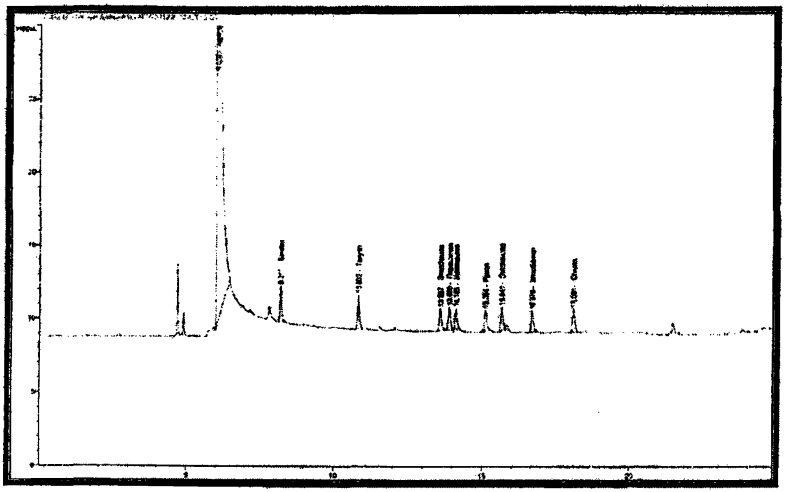


При проведении двухстадийной термодесорбции АрУ, извлеченные из сорбционной трубки, предварительно фокусируются в ловушке, заполненной сорбентом. Перед проведением десорбции сорбционная трубка и фокусирующая ловушка продуваются в токе газа-носителя с целью устранения наиболее часто содержащихся в атмосферном воздухе вредных веществ (SO_2, NH_3, CO, H_2S, NO_x, CO_2, H_2O и взвешенные вещества). Для улавливания АрУ фокусирующая ловушка охлаждается элементом Пельтье до 0 °С. После этого фокусирующая ловушка быстро нагревается и АрУ узкой зоной направляются в хроматографическую колонку.

Приложение В

(справочное)

Типичная хроматограмма смеси ароматических углеводородов



Условия разделения: колонка кварцевая капиллярная для газовой хроматографии HP-FFAP, длина – 50 м, внутренний диаметр – 0,32 мм, толщина пленки – 0,5 мкм, температурный режим: 60 °С (5 мин), программирование со скоростью 5 °С/мин до 150 °С, затем со скоростью 5 °С/мин до 200 °С. Скорость газа-носителя (азота) через колонку – 1 $см^3$/мин. Детектор пламенно-ионизационный, масса каждого АрУ 0,009 мкг/проба (массовая концентрация АрУ равна 0,004 мг/$м^3$ при объеме пробы атмосферного воздуха 2 $дм^3$).

Приложение Г

(справочное)

Норма времени на работы по определению массовой концентрации ароматических углеводородов в атмосферном воздухе

Наименование работы	Содержание работы	Единица измерения работы	Норма времени, мин	Периодичность выполнения работ
Отбор проб	Подготовка средств пробоотбора. Отбор проб и проведение метонаблюдений. Подготовка проб к транспортированию	Один отбор	30	В соответствии с руководящим документом
	Запись необходимых данных к каждой пробе	Одна проба	5	
Лабораторный анализ проб	Установка сорбционной трубки в термодесорбер, проведение газохроматографического анализа, приведение хроматографа к начальным параметрам, удаление сорбционной трубки из термодесорбера	Одна проба	45	Каждая проба
Приготовление градуировочных растворов	Приготовление градуировочных растворов согласно разделу 9.5	Серия из пяти растворов	60	Один раз в квартал
Установление градуировочной характеристики	Ввод градуировочного раствора в сорбционную трубку, анализ сорбционной трубки	Одна проба	45	Один раз в квартал
Проведение внутреннего контроля точности результатов измерений	Приготовление рабочего раствора № 3, ввод градуировочного раствора в сорбционную трубку, анализ сорбционной трубки	Одна проба	60	Каждые 30 измерений проб атмосферного воздуха
Расчет массовой концентрации АрУ	Идентификация пиков АрУ на хроматограмме, вычисление результатов измерений согласно разделу 11	Девять АрУ (одна проба)	15	Каждая проба
Регенерация сорбционных трубок	Установка сорбционных трубок в десорбер, выбор времени и температуры проведения десорбции	Не более двадцати сорбционных трубок	80	Перед каждым отбором проб
Составление отчетных материалов	Составление протокола количественного химического анализа	Одна проба	10	Каждая проба

Приложение Д
(рекомендуемое)
Порядок построения контрольной карты Шухарта на примере бензола

Д.1 Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории осуществляют, используя методы контроля стабильности стандартного отклонения прецизионности в условиях повторяемости по ГОСТ Р ИСО 5725-6 в виде контрольных карт Шухарта с учетом рекомендаций РМГ 76.

Для построения контрольных карт Шухарта используют полученные ранее результаты контроля повторяемости.

Д.2 Контрольная карта Шухарта строится на основе оперативного контроля повторяемости. На карту наносят среднюю линию CL, которая соответствует рассчитанному значению контролируемой характеристики

$$CL = d_2 \cdot \sigma_{r,m}, \qquad (Д.1)$$

где d_2 – коэффициент для средней линии. Для n=2 он равен 1,128;

$\sigma_{r,m}$ – показатель повторяемости (см. таблицу 1).

Расчет предела предупреждения UCL и предела действия LCL выполняется по формулам

$$UCL = D_1 \cdot \sigma_{r,m}, \qquad (Д.2)$$

$$LCL = D_2 \cdot \sigma_{r,m}, \qquad (Д.3)$$

где D_1=2,834 – для предела предупреждения;

D_2=3,686 – для предела действия.

Значения, наносимые на контрольную карту Шухарта, выражают в процентах

$$r' = 100 \cdot \frac{|X_1 - X_2|}{\bar{X}}, \qquad (Д.4)$$

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (Д.5)$$

где r^* – значение предела повторяемости, %;

X_1 и X_2 – массовая концентрация АрУ, мг/м^3.

Д.3 Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество измерений массовых концентраций АрУ в пробах атмосферного воздуха было от двадцати до тридцати. При превышении предела действия или частом превышении предела предупреждения выясняются причины этих отклонений, в том числе стабильность работы хроматографа и термодесорбера, чистоту посуды, проверяют работу оператора, качество реактивов.

Д.4 В течение двух недель при проведении внутрилабораторного контроля точности определения АрУ оперативный контроль стабильности результатов измерений был выполнен десять раз с использованием градуировочного раствора № 2. Результаты контроля стабильности результатов измерений на примере бензола приведены в таблице Д.1.

Таблица Д.1

X_1, мг/м^3	X_2, мг/м^3	$\lvert X_1 - X_2 \rvert$, мг/м^3	$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$, мг/м^3	$r^* = 100 \cdot \frac{\lvert X_1 - X_2 \rvert}{\overline{X}}$, %
0,040	0,043	0,003	0,042	7,23
0,041	0,044	0,003	0,043	7,06
0,039	0,037	0,002	0,038	5,26
0,046	0,042	0,004	0,044	9,09
0,042	0,047	0,005	0,045	11,24
0,041	0,043	0,002	0,042	4,76
0,043	0,045	0,002	0,044	4,55
0,044	0,041	0,003	0,043	7,06
0,046	0,042	0,004	0,044	9,09
0,046	0,043	0,003	0,045	6,74

Д.5 Контрольная карта Шухарта (на примере бензола) представлена на рисунке Д.1.

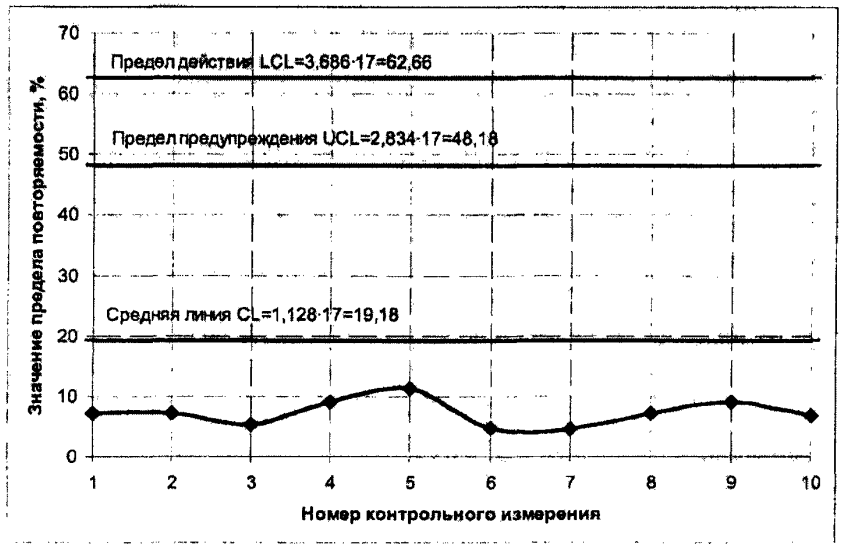


Рисунок Д.1 – Контрольная карта Шухарта (на примере бензола) для контроля прецизионности в условиях повторяемости (сходимости)

Библиография

[1] Правила техники безопасности при производстве наблюдений и работ по сети Росгидромета. – Л.: Гидрометеоиздат, 1983

[2] Руководство по эксплуатации хроматографа. Издано в США, каталожный номер – G3430-90015, 2007

[3] Руководство по эксплуатации термодесорбера «Unity Thermal Desorber» version 4.6 – 2004

Ключевые слова: атмосферный воздух, ароматические углеводороды, массовая концентрация, бензол, толуол, этилбензол, параксилол, ортоксилол, метаксилол, хлорбензол, кумол, методика измерений, метод капиллярной газовой хроматографии, твердый сорбент

ЛИСТ РЕГИСТРАЦИИ ИЗМЕНЕНИЙ

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

Подписано к печати 09.09.2014 г. Формат 60×84/16.
Печать офсетная. Печ. л. 2,1. Тираж 100 экз. Заказ № 19.
Отпечатано в ФГБУ «ВНИИГМИ-МЦД», г. Обнинск, ул. Королева, 6.

gost.e-ecolog.ru