ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ЗАЩИТЫ ПРАВ ПОТРЕБИТЕЛЕЙ И БЛАГОПОЛУЧИЯ ЧЕЛОВЕКА

ЛАБОРАТОРНЫЙ СОВЕТ ФЕДЕРАЛЬНОЙ СЛУЖБЫ ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ЗАЩИТЫ ПРАВ ПОТРЕБИТЕЛЕЙ И БЛАГОПОЛУЧИЯ ЧЕЛОВЕКА

Газохроматографическое определение ацетальдегида, ацетона, метилацетата, этилацетата, метанола, изо-пропанола, этанола, н-пропилацетата, н-пропанола, изо-бутилацетата, бутилацетата, изо-бутанола, н-бутанола, выделяющихся в воздушную среду из материалов различного состава

Методические рекомендации
№ 01.022—07

Издание официальное

Москва
2007

gost.e-ecolog.ru

Газохроматографическое определение ацетальдегида, ацетона, метилацетата, этилацетата, метанола, изо-пропанола, этанола, н-пропилацетата, н-пропанола, изо-бутилацетата, бутилацетата, изо-бутанола, н-бутанола, выделяющихся в воздушную среду из материалов различного состава

Методические рекомендации
№ 01.022—07

Газохроматографическое определение ацетальдегида, ацетона, метилацетата, этилацетата, метанола, изо-пропанола, этанола, н-пропилацетата, н-пропанола, изо-бутилацетата, бутилацетата, изо-бутанола, н-бутанола, выделяющихся в воздушную среду из материалов различного состава: Методические рекомендации.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2007.—19 с.

1. Разработаны НИИ гигиены и охраны здоровья детей и подростков научного центра здоровья детей РАМН (В. Н. Блинов, А. В. Игошина).

2. Утверждены и введены в действие Председателем Лабораторного совета, Главным врачом ФГУЗ ФЦГиЭ Роспотребнадзора А. И. Верещагиным 28 мая 2007 г.

3. Введены впервые.

Подписано в печать 24.09.07

Тираж 100 экз.

Подготовлены к печати и тиражированы
отделом информационно-издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское шоссе, 19а

Содержание

1.	Общие положения и область применения	4
2.	Погрешность измерения	6
3.	Метод измерения	6
4.	Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы	7
5.	Требования безопасности	9
6.	Требования к квалификации операторов	9
7.	Условия измерений	9
8.	Подготовка к выполнению измерений	10
9.	Выполнение измерений	17
10.	Обработка результатов измерений	17
11.	Контроль точности результатов измерений	18
12.	Оформление результатов измерений	19

УТВЕРЖДАЮ
Главный врач ФГУЗ «Федеральный центр гигиены и эпидемиологии» Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека,
Председатель Лабораторного совета Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

А. И. Верещагин
28 мая 2007 г.

Газохроматографическое определение ацетальдегида, ацетона, метилацетата, этилацетата, метанола, изо-пропанола, этанола, н-пропилацетата, н-пропанола, изо-бутилацетата, бутилацетата, изо-бутанола, н-бутанола, выделяющихся в воздушную среду из материалов различного состава

Методические рекомендации
№ 01.022—07

1. Общие положения и область применения

1.1. Настоящие методические рекомендации устанавливают процедуру количественного газохроматографического анализа проб воздуха из замкнутого объема, в котором находится исследуемый материал, для определения в воздухе содержания ацетальдегида, ацетона, метилацетата, этилацетата, метанола, изо-пропанола, этанола, н-пропилацетата, н-пропанола, изо-бутилацетата, бутилацетата, изо-бутанола, н-бутанола в диапазоне концентраций 0,005—5,0 мг/м^3.

1.2. Настоящие методические рекомендации разработаны в связи с необходимостью усовершенствования методов газохроматографического анализа игрушек в целях гармонизации национальных методов исследования с современными международными стандартами.

1.3. Методические рекомендации предназначены для органов и организаций Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, а также других испытательных лабораторий, аккредитованных в порядке, установленном Правительством Российской Федерации, осуществляющих деятельность по санитарно-эпидемиологической оценке игрушек.

1.4. Физико-химические свойства определяемых веществ предоставлены в табл. 1. Гигиенические нормативы определяемых веществ представлены в табл. 2.

Таблица 1

Физико-химические свойства веществ

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

Таблица 2

Гигиенические нормативы определяемых веществ

№ пп	Вещество	Формула	ПДК, мг/м^3	Класс опасности
1	Ацетальдегид	C_2H_4O	0,01	III
2	Ацетон	C_3H_6O	0,35	IV
3	Метилацетат	$C_3H_6O_2$	0,07	IV
4	Этилацетат	$C_4H_8O_2$	0,1	IV
5	Метанол	CH_4O	0,5	III
6	изо-Пропанол	C_3H_8O	0,6	III
7	Этанол	C_2H_6O	5,0	IV
8	н-Пропилацетат	$C_5H_{10}O_2$	0,1	IV
9	н-Пропанол	C_3H_8O	0,3	III
10	изо-Бутанол	$C_4H_{10}O$	0,1	IV
11	н-Бутанол	$C_4H_{10}O$	0,1	III
12	изо-Бутилацетат	$C_6H_{12}O_2$	0,1	IV
13	Бутилацетат	$C_6H_{12}O_2$	0,1	IV

2. Погрешность измерений

Диапазон измерений, значение показателей точности, повторяемости и правильности приведены в табл. 3.

Таблица 3

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости σ_r, %)	Показатель правильности (граница относительной систематической погрешности методики при доверительной вероятности P = 0,95) $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (граница относительной погрешности методики при доверительной вероятности P = 0,95) $\pm\delta$, %
0,005—0,1	11	12	27
0,1—1,0	10	11	26

3. Метод измерения

Концентрирование определяемых веществ из воздуха осуществляют в два последовательно соединенные поглотительные прибора с пористой пластиной, заполненные дистиллированной водой.

Измерение концентраций летучих органических веществ в воде основано на извлечении их из воды газовой экстракцией при нагревании пробы в замкнутом объеме и последующем анализе равновесной паровой фазы на двух параллельных кварцевых капиллярных колонках, идентификации веществ по их временам удерживания и количественному определению методом абсолютной градуировки.

Величины диапазона измеряемых концентраций и нижнего предела измерения для каждого определяемого вещества в анализируемом объеме водной пробы представлены в табл. 4.

Таблица 4

№ пп	Вещество	Диапазон измеряемых концентраций, мг/м^3	Нижний предел измерения, мкг	ПДК, мг/м^3
1	Ацетальдегид	0,005—0,05	0,1	0,01
2	Ацетон	0,175—1,75	0,2	0,35
3	Метилацетат	0,035—0,35	0,15	0,07
4	Этилацетат	0,05—0,5	0,1	0,1
5	Метанол	0,25—2,5	0,8	0,5
6	изо-Пропанол	0,3—3,0	0,4	0,6
7	Этанол	0,5—5,0	0,5	5,0
8	н-Пропилацетат	0,05—0,5	0,05	0,1
9	н-Пропанол	0,15—1,5	0,4	0,3
10	изо-Бутанол	0,05—0,5	0,25	0,1
11	н-Бутанол	0,05—0,5	0,25	0,1
12	Бутилацетат	0,05—0,5	0,05	0,1
13	изо-Бутилацетат	0,05—0,5	0,05	0,1

На первой колонке (ZB-Wax) определению этилацетата мешает винилацетат, метанола – изо-пропилацетат, этанола – бензол (в больших количествах), н-бутанола – м-ксилол.

На второй колонке* (DB-624) определению изо-пропанола мешает ацетонитрил (в больших количествах), изо-бутанола – бензол (в больших количествах), бутилацетата – толуол.

Примечание:

**Выбранная фаза наиболее подходит для решения подобной задачи, так как она обеспечивает оптимальное разделение компонентов смеси. При использовании в качестве второй колонки ZB-1 или ZB-5 разделяется меньшее число компонентов: определению ацетальдегида мешает метанол, ацетона – изо-пропанол.*

Продолжительность проведения хроматографического анализа составляет 35 минут.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы.

4.1. Средства измерений

Хроматограф газовый лабораторный серии «Кристалл-2000М» с двумя ПИД (пламенно-ионизационными детекторами), дозатор равновесного пара (ДРП) из комплекта хроматографа и программное обеспечение *Хроматэк Аналитик 2.5*

Микрошприцы (фирмы «Гамильтон»):

7001KH (объем 1 мм^3)	СУ-20750
75RN (объем 5 мм^3)	СУ-26702
705RN (объем 50 мм^3)	СУ-20788
710RN (объем 100 мм^3)	СУ-20790-U
750RN (объем 500 мм^3)	СУ-24539
Шприцы медицинские вместимостью 5 см^3	ГОСТ 22967—90
Весы лабораторные аналитические	ГОСТ 24104—01
Меры массы	ГОСТ 7328—01
Посуда лабораторная стеклянная	ГОСТ 29227—91
Колбы мерные вместимостью 50, 100 см^3	ГОСТ 1770—74Е
Барометр-анероид М-98	ТУ 2504-1797—75

4.2. Вспомогательные устройства

Кварцевая капиллярная колонка ZB-Wax (фирмы «Phenomenex») длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, со слоем сшитой неподвижной жидкой фазы карбовакс 20М (аналоги – Supelcowax-10, DB-Wax, HP-Wax, HP-INNOWax, PEG 20M, CP-Wax 52 CB, AT-WAX) толщиной 1,0 мкм, диаметр каркаса 7 дюймов

Кварцевая капиллярная колонка DB-624 (фирмы «Agilent Technologies») длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, со слоем сшитой неподвижной жидкой фазы – 6 % цианопропил-фенил – 94 % диметилполисилоксан (аналоги

– СР-624, НР-624, АТ-624, РЕ-624, 007-624) толщиной 3,0 мкм, диаметр каркаса 5 дюймов

Деактивированный (полярный) соединительный кварцевый капилляр (фирмы «Supelco») длиной 3 м, внутренним диаметром 0,53 мм	СУ-25734
Универсальный Y-коннектор (фирмы «Supelco») для соединения капиллярных колонок с внешним диаметром от 0,25 до 0,53 мм	СУ-23631
Клей полиимидный для склеивания капиллярных колонок (фирмы «Supelco»)	СУ-23817
Флаконы стеклянные вместимостью 15 $см^3$, ФО-1-15-Б-1	ТУ 64-2-10-87
Аспиратор ПУ-4Эп (фирмы «Химко») с расходами по каналам 0,1; 0,1; 0,5 $дм^3$/мин	ЕВКН4. 471. 006 ТО
Поглотительные приборы с пористой пластиной	ТУ 25-111-1136
Аквадистиллятор	ГОСТ 28165-89
Генератор водорода ГВЧ-6	ЖНЛК 2.000.010.ОТУ
Компрессор воздушный	ТУ 9443-003-12908609—98
Редуктор кислородный	ТУ 26-05-235—70
Ванна ультразвуковая «Сапфир» УЗВ-1.3	ГОСТ Р 51318.14.1—99

4.3. Материалы

Гелий газообразный (сжатый) высокой чистоты марки «55»	ТУ 0271-001-4590571—02

*4.4. Реактивы**

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Ацетальдегид, хч	ГОСТ 9585—77
Ацетон, хч д/хромат.	ТУ 6-09-1707—77
Метилацетат, хч д/хромат.	ТУ 6-09-300—87
Этилацетат, хч д/хромат.	ТУ 6-09-667—76
Метанол, хч д/хромат.	ТУ 6-09-1709—77
изо-Пропанол, хч д/хромат.	ТУ 6-09-4522—77
Этанол, хч д/хромат.	ТУ 6-09-1710—77
Пропилацетат, хч д/хромат.	ТУ 6-09-667—76
н-Пропанол, хч д/хромат.	ТУ 6-09-783—88
изо-Бутилацетат **, puriss., monomer,(98,5 %) (фирмы «Fluka»)	ФЛ-45920
Бутилацетат, хч д/хромат.	ТУ 6-09-781—76
изо-Бутанол, хч д/хромат.	ТУ 6-09-4354—88
н-Бутанол, хч д/хромат.	ТУ 6-09-1708—77

Примечания:

** Указанные средства измерения, вспомогательное оборудование и другие материалы могут быть заменены иными с аналогичными техническими и метрологическими характеристиками.*

*** В позициях, где приведены реактивы иностранных фирм, указан их каталожный номер из каталога данной фирмы.*

5. Требования безопасности

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

5.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019—79.

5.3. Организация обучения работающих 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.

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 10-115-96)», утвержденные Госгортехнадзором России 18.04.95 № 20.

6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке результатов могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее техническое образование, опыт работы в химической лаборатории и с газовым хроматографом. Оператор должен быть знаком с устройством хроматографа и операциями, проводимыми при выполнении измерений и обработке результатов.

7. Условия измерений

При выполнении пробоподготовки и измерений в лаборатории соблюдают следующие условия:

6.1. Приготовление растворов и подготовку проб к анализу, осуществляют в следующих условиях (категория работ IIа по СанПиН 2.2.4.548—96):

температура окружающей среды 19—22 °С (для холодного и теплого периода);

относительная влажность от 40 до 60 %;

6.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе производят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

8. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: подготовку хроматографа и дозатора равновесного пара, капиллярных колонок, приготовление градуировочных растворов, установление градуировочных характеристик.

8.1. Подготовка хроматографа, дозатора равновесного пара и капиллярных колонок

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

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

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

Кварцевые капиллярные колонки предварительно кондиционируют, не соединяя выходные концы колонок с детекторами, нагревая в термостате хроматографа с программированием температуры от 50 до 230 °С со скоростью 10 °С/мин и выдерживая при этой температуре в течение 2 ч. Входы в детекторы при этом заглушают графитовыми прокладками из комплекта ЗИП хроматографа. После охлаждения термостата колонок хроматографа выходные концы колонок подсоединяют к пламенно-ионизационным детекторам. После подсоединения колонок к детекторам устанавливают расход газа-носителя (гелия) через капиллярные колонки при начальной рабочей температуре (45 °С). Проверяют герметичность соединений. Устанавливают необходимый режим работы хроматографа.

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

Перед началом серии анализов следует убедиться в отсутствии следовых количеств анализируемых веществ в газовых магистралях ДРП и хроматографа при заглушенном обогреваемом трубопроводе ДРП, а также проверить чистоту газохроматографической системы в целом, проведя анализ дистиллированной воды.

8.3. Приготовление градуировочных растворов и установление градуировочных характеристик

Исходный раствор № 1 ацетальдегида (с = 1,25 мг/см³). 125 мг *ацетальдегида* вносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ (см. табл. 5),

доводят уровень дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения исходного раствора № 1 – 1 неделя при 4 °С.

Исходный раствор № 2 ацетона, метилацетата, этилацетата, н-пропилацетата, изо-бутилацетата, бутилацетата, метанола, изо-пропанола, этанола, н-пропанола, изо-бутанола, н-бутанола. Рассчитанное количество (в мг) *ацетона, метилацетата, этилацетата, н-пропилацетата, изо-бутилацетата, бутилацетата, метанола, изо-пропанола, этанола, н-пропанола, изо-бутанола, н-бутанола* вносят в одну мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ (см. табл. 6), доводят уровень дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения исходного раствора № 2 – 1 неделя при 4 °С.

Таблица 5

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

	Масса вещества в 100 $см^3$ раствора, мг	Концентрация раствора, мг/$см^3$	Объем вещества (20 °С)*, внесенный в раствор, $мм^3$
Ацетальдегид	125	1,25	160,67

Таблица 6

Исходный раствор ацетона, метилацетата, этилацетата, н-пропилацетата, изо-бутилацетата, бутилацетата, метанола, изо-пропанола, этанола, н-пропанола, изо-бутанола, н-бутанола для приготовления рабочих растворов, используемых при установлении градуировочных характеристик

	Масса вещества в 100 $см^3$ раствора, мг	Концентрация раствора, мг/$см^3$	Объем вещества (20 °С)*, внесенный в раствор, $мм^3$
Ацетон	437,5	4,375	553,09
Метилацетат	87,5	0,875	94,09
Этилацетат	125	1,25	138,7
н-Пропилацетат	125	1,25	140,92
изо-Бутилацетат	125	1,25	145,69
Бутилацетат	125	1,25	141,72
Метанол	625	6,25	788,15
изо-Пропанол	750	7,50	954,20
Этанол	1 250	12,50	1583,5
н-Пропанол	625	3,75	777,75
изо-Бутанол	125	1,25	155,28
н-Бутанол	125	1,25	154,51

Примечание.

** Данные носят справочный характер.*

8.4. Установление градуировочных характеристик

Градуировочные характеристики устанавливают с помощью градуировочных растворов определяемых веществ в воде. Они выражают зависимость площади пика (мВ×с) от массы (мкг) каждого вещества и строятся по 6 сериям градуировочных растворов.

Градуировочные растворы ацетальдегида, ацетона, метанола, изо-пропанола, этанола, н-пропанола, изо-бутанола, н-бутанола, метилацетата, этилацетата, н-пропилацетата, изо-бутилацетата, бутилацетата готовят в мерных колбах вместимостью 100 $см^3$. Для этого в каждую мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, вносят исходные растворы в соответствии с табл. 7 и 8, доводят объем охлажденной до 20 °С дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Таблица 7

Градуировочные растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций ацетальдегида в воздухе

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем исходного раствора № 1, $мм^3$	10	20	40	60	80	100
Концентрация вещества в градуировочном растворе, ($мг/дм^3$)						
Ацетальдегид	0,0125	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125
Доля ПДК ацетальдегида (масса ацетальдегида в 5 $см^3$ раствора – соответствует содержанию ацетальдегида в 12,5 $дм^3$ отбираемого воздуха)	0,5	1	2	3	4	5

Таблица 8

Градуировочные растворы для установления градуировочных характеристик при определении концентраций ацетона, метанола, изо-пропанола, этанола, н-пропанола, изо-бутанола, н-бутанола, метилацетата, этилацетата, н-пропилацетата, изо-бутилацетата и бутилацетата в воздухе

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
1	2	3	4	5	6	7
Объем исходного раствора № 2, $мм^3$	100	200	400	600	800	1000
Концентрация вещества в градуировочном растворе, ($мг/дм^3$)						
Ацетон	0,4375	0,875	1,75	2,625	3,50	4,375
Метилацетат	0,0875	0,175	0,35	0,525	0,7	0,875
Этилацетат	0,125	0,25	0,5	0,75	1,00	1,25
Метанол	0,625	1,25	2,50	3,75	5,00	6,25

Продолжение табл. 8

1	2	3	4	5	6	7
изо-Пропанол	0,75	1,5	3,00	4,50	6,00	7,50
Этанол*	1,25	2,50	5,00	7,50	10,00	12,50
н-Пропилацетат	0,125	0,25	0,5	0,75	1,00	1,25
н-Пропанол	0,375	0,75	1,50	2,25	3,00	3,75
изо-Бутанол	0,125	0,25	0,5	0,75	1,00	1,25
н-Бутанол	0,125	0,25	0,5	0,75	1,00	1,25
Бутилацетат	0,125	0,25	0,5	0,75	1,00	1,25
изо-Бутилацетат	0,125	0,25	0,5	0,75	1,00	1,25
Доля ПДК компонента (масса каждого вещества в 5 $см^3$ раствора – соответствует содержанию этого вещества в 12,5 $дм^3$ отбираемого воздуха)	0,5	1	2	3	4	5

Примечание.

** Градуировку этилового спирта проводят в диапазоне 0,5—1,0 ПДК, так как при содержании этанола в воздухе 5 мг/м³ и выше измерения содержания этого вещества в воздухе можно проводить без предварительного концентрирования.*

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

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

Условия работы дозатора равновесного пара:

Время термостатирования контейнера с пробой	40 мин;
Температура термостата контейнера с пробой	80 °С;
Время наддува контейнера	5 мин;
Избыточное давление в контейнере	0,7 МПа;
Температура крана-дозатора	135 °С;
Время отбора пробы	10 с;
Объем вводимой дозы равновесного пара	2,0 $см^3$.

Условия проведения газохроматографического анализа:

Температура детектора (ДИП)	250 °С;
Температура испарителя	250 °С;
Для капиллярной колонки:	
Температура первого изотермического участка	45 °С;

Длительность первого изотермического участка	7 мин;
Скорость программирования температуры	5 °С/мин;
Температура второго изотермического участка	160 °С;
Длительность второго изотермического участка	0 мин;
Скорость программирования температуры	20 °С/мин;
Температура третьего изотермического участка	220 °С;
Длительность третьего изотермического участка	3 мин;
Суммарный расход газа-носителя (гелий) через две капиллярные колонки	12,0 $см^3$/мин;
Давление на входе в соединительный капилляр	52,6 кПа;
Сброс газа-носителя	8,0 $см^3$/мин;
Поддув газа-носителя (гелий) в детекторы	40 $см^3$/мин;
Расход водорода	40 $см^3$/мин;
Расход воздуха	400 $см^3$/мин;
Высота окна снятия хроматограммы (для концентраций 0,01мг/$дм^3$ и ниже)	6 мв;
Общее время анализа	35 мин;
Времена удерживания (мин) веществ на первой колонке (ZB-Wax):	
ацетальдегида	4,373;
ацетона	5,786;
метилацетата	5,979;
этилацетата	7,401;
метанола	7,777;
изо-пропанола	8,679;
этанола	9,000;
н-пропилацетата	10,283;
изо-бутилацетата	11,409;
н-пропанола	12,619;
бутилацетата	13,750;
изо-бутанола	14,454;
н-бутанола	16,272;
Времена удерживания (мин) веществ на второй колонке (DB-624):	
ацетальдегида	5,665;
метанола	6,121;
этанола	7,881;
ацетона	9,024;
изо-пропанола	9,415;
метилацетата	9,771;
н-пропанола	12,396;
этилацетата	13,523;
изо-бутанола	15,438;
н-бутанола	17,135;
н-пропилацетата	18,258;
изо-бутилацетата	20,978;
бутилацетата	22,471.

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

Проверку градуировочных характеристик и времен удерживания определяемых веществ проводят один раз в месяц или при смене партии реактивов.

8.5. Идентификация на двух каналах детекторов

Данный способ идентификации используется в программе *Хроматэк Аналитик 2.5*.

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».

Способ идентификации с применением двух колонок различной полярности основан на различии в разделительной способности двух неподвижных фаз, имеющих разную полярность. Проба из дозирующей петли, находящейся в дозаторе равновесного пара, попадает в испаритель, соединительный капилляр и Y-коннектор, в котором поток газа-носителя делится пополам, и попадает в две капиллярные колонки большого диаметра с нанесенными на их стенки неподвижными жидкими фазами разной полярности. Зоны компонентов перемещаются по капиллярным колонкам с различной скоростью. На выходе каждой колонки один и тот же компонент имеет разное время удерживания. В некоторых случаях изменяется и порядок выхода компонентов. В этом варианте идентификации обычно используется сочетание двух одинаковых детекторов.

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

При проведении анализа с применением двух колонок различной полярности процесс идентификации становится достаточно сложным и требует от оператора проведения правильных настроек при создании таблицы компонентов. Чтобы избежать ошибок при интерпретации хроматограмм, необходимо соблюдать следующие правила:

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

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

• если различие заданного времени удерживания двух компонентов от реального времени удерживания пика одинаково, предпочтение в идентификации будет отдано компоненту с меньшим окном поиска. Это может быть использовано оператором, как искусственный прием, например, если присутствие одного компонента в анализируемой пробе более вероятно, чем второго. Для использования этого приема, двум близко элюируемым компонентам назначается одинаковое время удерживания и незначительно отличающиеся окна поиска (например, 1 и 0,9 %).

Первичную идентификацию веществ, содержащихся в анализируемой пробе, на каждом канале программа проводит путем сравнения времени удерживания каждого определяемого компонента, полученного на каждой колонке, с усредненным временем удерживания вещества, полученным на каждой капиллярной колонке при градуировке, и содержащимся в файле 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. 9. При этом необходимо следить за тем, чтобы площади пиков, соответствующие одному веществу на разных каналах, были близки друг к другу.

Таблица 9

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

ZB-Wax		DB-624	
Название вещества	Времена удерживания (мин)	Название вещества	Времена удерживания (мин)
Ацетальдегид	4,373	Ацетальдегид	5,665
Ацетон	5,786	Ацетон	9,024
Метилацетат	5,979	Метилацетат	9,771
Этилацетат	7,401	Этилацетат	13,523
Метанол	7,777	Метанол	6,121
Изо-пропанол	8,679	Изо-пропанол	9,415
Этанол	9,000	Этанол	7,881
н-Пропилацетат	10,283	н-Пропилацетат	18,258
изо-Бутилацетат	11,409	изо-Бутилацетат	20,978
н-Пропанол	12,619	н-Пропанол	12,396
Бутилацетат	13,750	Бутилацетат	22,471
Изо-бутанол	14,454	Изо-бутанол	15,438
н-Бутанол	16,272	н-Бутанол	17,135

8.6. Отбор проб воздуха для анализа

Отбор проб воздуха проводят согласно ГОСТ 17.2.3.01—86. Воздух со скоростью 0,5 $дм^3$/мин аспирируют через два последовательно соединенные поглотительные прибора с пористой пластиной, содержащие по 5 $см^3$ дистиллированной воды каждый, в течение 25 минут. Для каждой точки отбирают две параллельные пробы. При температуре окружающего воздуха выше 5 °С поглотительный прибор охлаждают смесью льда и воды (температура смеси равна 4 °С). После отбора пробы воздуха концы поглотительных приборов фиксируют стеклянными заглушками. Срок хранения пробы – не более одних суток в холодильнике в пробирке с притертой пробкой, заполненной под пробку.

9. Выполнение измерений

Концентрирующую трубку с отобранной пробой помещают в печь термодесорбера, и присоединяют линию подачи газа-носителя. После стабилизации расхода газа-носителя и выхода хроматографа на рабочий режим начинают анализ по п. 8.2.3.

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

После проведения отбора пробы и выхода хроматографа и дозатора равновесного пара на режим содержимое каждого поглотительного прибора (5 $см^3$ пробы воды) переносят во флакон и проводят все операции, описанные в п. 8.4. Растворы из поглотительных приборов анализируют раздельно. По окончании времени термостатирования вводят иглу трубопровода отбора пробы во флакон и одновременно нажимают клавишу «Старт» на хроматографе. По окончании хроматографического анализа производят определение времен удерживания, расчет площадей пиков, идентификацию и количественный расчет обнаруженных соединений на каждом канале. Если во втором поглотительном приборе обнаружено наличие одного или нескольких определяемых веществ, то результаты анализов по этим веществам суммируют.

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

10. Обработка результатов измерений

Массу каждого идентифицированного вещества (m), содержащегося в пробе, рассчитывают по установленным в п. 8.4 с помощью системы обработки данных индивидуальным градуировочным зависимостям.

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

$$C = \frac{m}{V_0}, \text{ где}$$

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

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

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

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

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

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

За результат измерения принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений.

11. Контроль точности результатов измерений

Контроль погрешности измерений концентраций определяемых веществ проводят на градуировочных растворах.

Рассчитывают среднее значение результатов измерений концентрации в градуировочных растворах:

$$c_{ni} = \frac{1}{n} \cdot \left(\sum_{i=1}^{n} c_{ni} \right), \text{ где}$$

n – число измерений компонента в пробе градуировочного раствора;

c_{ni} – результат измерения концентрации вещества компонента в i-ой пробе градуировочного раствора, мг/см^3.

Рассчитывают среднее квадратичное отклонение результата измерения концентрации вещества в градуировочном растворе:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (c_{ni} - \bar{c}_{ni})^2}{n-1}}$$

Рассчитывают доверительный интервал:

$$\Delta C_{ni} = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t, \text{ где}$$

t – коэффициент нормированных отклонений, определяемых по табл. Стьюдента, при доверительной вероятности 0,95.

Рассчитывают погрешность определения концентраций веществ:

$$\delta = \frac{\Delta C_i}{\bar{c}_{ni}} \cdot 100, \%$$

Если $\delta \leq 24{,}3$ %, то погрешность измерений удовлетворительная.

Если данное условие не выполняется, то выясняют причину и повторяют измерения.

12. Оформление результатов измерений

Результаты измерений анализируемых веществ в водной вытяжке оформляют в виде протокола, в котором содержатся полученные результаты измерений, дата и время получения результата измерений, вид носителя полученной измерительной информации и при необходимости сведения о применяемых средствах измерений.

gost.e-ecolog.ru