МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 32384— 2013

УКСУСНАЯ КИСЛОТА

Определение содержания в атмосферном воздухе методом газовой хроматографии

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 – 92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 – 2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ» (ФГУП «ВНИЦСМВ»);

Техническим комитетом по стандартизации ТК 339 «Безопасность сырья, материалов и веществ» Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии;

Федеральным бюджетным учреждением здравоохранения «Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ» Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (ФБУЗ «Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ» Роспотребнадзора)

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 60-П от 18 октября 2013 г.)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004 – 97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004 – 97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт
Украина	UA	Минэкономразвития Украины

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 ноября 2013 г. № 827-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 32384-2013 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 августа 2014 г.

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок – в ежемесячных информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомления и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2014

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

УКСУСНАЯ КИСЛОТА

Определение содержания в атмосферном воздухе методом газовой хроматографии

Acetic acid. Gas chromatographic determination in atmospheric air

Дата введения — 2014—08—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает процедуру определения содержания уксусной кислоты в атмосферном воздухе в диапазоне от 0,01 до 1,0 мг/м^3 методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационном детектированием.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие международные стандарты:

ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 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 пунктов

ГОСТ 61–75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 215–73 Термометры ртутные стеклянные лабораторные. Технические условия

ГОСТ 1770–74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2603–79 Реактивы. Ацетон. Технические условия

ГОСТ 3022–80 Водород технический. Технические условия

ГОСТ 5072–72 Секундомеры механические

ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 7328–2001 Гири. Общие технические условия

ГОСТ 9293–74 (ИСО 2435–73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 17435–72 Линейки чертежные. Технические условия

ГОСТ 25706–83 Лупы. Типы, основные параметры. Общие технические требования

Примечание – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

Издание официальное

3 Характеристики погрешности измерений

Относительная расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата k = 2) $U_{отн}$ = 15 %.

Примечание – Указанная неопределенность соответствует границам относительной суммарной погрешности ± 15 % при доверительной вероятности P = 0,95.

4 Описание метода

4.1 Для определения содержания уксусной кислоты воздух пропускают через сорбционную трубку. Отобранную пробу количественно анализируют методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием.

4.2 Измерение массовой концентрации проводят методом внешнего стандарта. Для градуировки прибора и построения градуировочной зависимости используют стандартные паровоздушные смеси или готовят серию из пяти градуировочных растворов уксусной кислоты в воде, соответствующих указанному диапазону концентраций, и анализируют их.

4.3 Расчет количества уксусной кислоты осуществляют исходя из площадей экспериментальных пиков и градуировочной зависимости. Расчет проводят из предположения о количественном извлечении и постоянной степени сорбции-десорбции уксусной кислоты используемым сорбентом, что было подтверждено предварительными исследованиями.

4.4 Метод высокочувствителен. Определению не мешают акриловые кислоты и их метиловые и бутиловые эфиры, спирты C_2 – C_5, стирол, фенол, бензол, толуол, ксилолы.

5 Средства измерений, реактивы и материалы

5.1 Средства измерений

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.
Барометр-анероид М-67 по ТУ 2504-1797–75.
Весы аналитические ВЛА-200 по ГОСТ Р 53228.
Дозирующее диффузионно-динамическое устройство типа «Микрогаз».
Линейка измерительная по ГОСТ 17435.
Лупа измерительная по ГОСТ 25706.
Гири по ГОСТ 7328.
Микрошприц МШ-10М.
Посуда стеклянная лабораторная по ГОСТ 1770.
Секундомер СДС пр-1-2-000 по ГОСТ 5072.
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2; пределы 0 °С – 55 °С, цена деления 1 °С по ГОСТ 215.

Примечание – Допускается применение других типов средств измерений с метрологическими и техническими характеристиками не ниже указанных.

5.2 Реактивы и материалы

Азот сжатый по ГОСТ 9293.
Водород сжатый по ГОСТ 3022.
Воздух сжатый.
Стекловата или стекловолокно.
Стеклянные заглушки.
Ацетон, ч.д.а., по ГОСТ 2603.
Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.
Гексан, ч., по [2].
Карбовакс 20 М 5 % на инертоне AW зернением 0,160 – 0,200 мм, готовая насадка для хроматографической колонки (производство «Chemapol» Чехия).
Кислота уксусная ледяная, х.ч., по ГОСТ 61.
Силохром II, фракция 0,5 – 0,15 мм, насадка для сорбционной трубки.

Примечание – Допускается применение реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, с квалификацией чистоты не ниже указанной.

5.3 Вспомогательные устройства

Электроаспиратор М-822 по ТУ 64-1-862–77.
Аквадистиллятор по ТУ 61-1-721–79.
Вакуумный компрессор марки ВН-461 М.
Редуктор водородный по ТУ 26-05-463–76.
Редуктор кислородный по ТУ 26-05-235–70.
Сорбционные трубки из молибденового стекла длиной 80 мм и внутренним диаметром 2 мм.
Хроматографическая колонка из стекла длиной 3 м и внутренним диаметром 4 мм.

Примечание – Допускается применение аналогичного вспомогательного оборудования с техническими характеристиками не ниже указанных.

6 Требования безопасности

6.1 При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими, легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005.

6.2 При выполнении измерений с использованием газового хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019 и инструкцией по эксплуатации прибора.

7 Требования к квалификации персонала

К выполнению измерений допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже инженера-химика, с опытом работы на газовом хроматографе.

8 Условия выполнения измерений

При приготовлении растворов, подготовке проб и выполнении измерений соблюдают следующие условия: температура окружающего воздуха (20 ± 5) °С; атмосферное давление 84,0 – 106,7 кПа (630 – 800 мм рт.ст.); относительная влажность воздуха при 25 °С ниже 85 %; напряжение в сети питания переменного тока (220 ± 22) В.

Другие условия измерений должны соответствовать инструкции по эксплуатации прибора.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Подготовка посуды

Использованную стеклянную посуду перед дальнейшим употреблением ополаскивают применявшимся растворителем и тщательно моют горячей водой с содой, ополаскивают водопроводной, а затем дистиллированной водой.

9.2 Приготовление растворов

Приготовление растворов проводят в вытяжном шкафу в условиях, соответствующих разделу 8.

9.2.1 Градуировочные растворы уксусной кислоты

Готовят исходный раствор уксусной кислоты. 250 мг уксусной кислоты вносят в колбу вместимостью 25 мл, доводят объем до метки водой и тщательно перемешивают (c = 10,0 мг/мл). Срок хранения 1 мес.

Приготовление рабочего раствора уксусной кислоты для градуировки (c=0,5 мг/мл): 12,5 мл исходного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 250 мл, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения 1 мес.

Каждую серию, состоящую из пяти растворов, готовят в мерных колбах вместимостью 50 мл. Для этого в колбы вносят 1,0; 3,0; 5,0; 10,0; 50,0 мл рабочего градуировочного раствора, доводят до метки водой, получая концентрации уксусной кислоты в стандартных растворах 10; 30; 50; 100; 500 мкг/мл соответственно. Растворы тщательно перемешивают.

9.3 Подготовка прибора к выполнению измерений

Включают и настраивают газовый хроматограф в соответствии с инструкцией по эксплуатации и описанием, прилагаемым к прибору. Устанавливают рабочие параметры, необходимые для проведения

измерений. Рабочие параметры приборов должны быть постоянными при измерении во всем диапазоне концентраций.

Хроматографическую колонку и сорбционную трубку перед заполнением насадками промывают дистиллированной водой, ацетоном, гексаном и высушивают в токе азота. Заполнение хроматографической колонки насадкой проводят под вакуумом. Концы колонки закрывают стекловатой и, не подключая к детектору, кондиционируют в токе газа-носителя с расходом 35 мл/мин при температуре 170 °С в течение 18 ч. После охлаждения колонку подключают к детектору и записывают нулевую линию в рабочем режиме. При отсутствии мешающих влияний колонка готова к работе.

Заполнение сорбционной трубки производят вручную 0,05 г Силохрома II. Концы трубки закрывают стекловатой и помещают в испаритель прибора в верхнюю часть хроматографической колонки для кондиционирования в условиях анализа проб в течение 30 мин. Хранят трубки в закрытых емкостях не более двух недель.

Условия измерения для хроматографа:

- температура термостата колонок 140 °С;
- температура испарителя 200 °С;
- расход газа-носителя (азота) 35 мл/мин;
- расход воздуха 400 мл/мин;
- расход водорода 35 мл/мин;
- скорость движения диаграммной ленты 240 мм/ч;
- чувствительность шкалы электрометра 50х10-12 А;
- время удерживания уксусной кислоты 2 мин 47 с.

9.4 Градуировка

Градуировку прибора осуществляют непосредственно перед измерениями по разделу 11 методом градуировки на стандартных паровоздушных смесях, полученных с использованием диффузионно-динамического дозатора типа «Микрогаз». В сорбционные трубки, предварительно охлажденные льдом в течение 5 мин, вводят градуировочные смеси с содержанием уксусной кислоты 0,01–0,02– 0,04–0,08–0,10 мкг/л. Трубки с градуировочными смесями помещают в испаритель прибора и анализируют по разделу 11.

На полученной хроматограмме измеряют площадь пика уксусной кислоты и по средним результатам из пяти серий строят градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика ($мм^2$) от массы уксусной кислоты (мкг). Градуировку проводят один раз в квартал и при смене партии реактивов.

Для каждого измерения рассчитывают фактор отклика RF_i по формуле

$$RF_i = \frac{A_{si}}{m_i} = \frac{A_{Si}}{C_i \cdot V}, \quad (1)$$

где A_{Si} – площадь пика на хроматограмме;

m_i – масса введенной в хроматограф уксусной кислоты, мкг;

C_i – концентрация i-й калибровочной смеси, мкг/л;

V – введенный в испаритель хроматографа объем смеси, л.

Учитывая эффективность сорбции-десорбции уксусной кислоты Силохромом II (95 %), допустимо проводить градуировку прибора стандартными растворами. В этом случае градуировочную характеристику устанавливают по пяти сериям растворов для градуировки. В испаритель прибора вводят по 1,0 мкл каждого стандартного раствора и анализируют в условиях, указанных при построении градуировочной характеристики с использованием стандартных паровоздушных смесей.

Для каждого измерения рассчитывают фактор отклика RF_i по формуле

$$RF_i = \frac{A_{Si}}{C_i \cdot V}, \quad (2)$$

где Asi – площадь пика на хроматограмме;

C_i – концентрация i-го калибровочного раствора, мкг/мл;

V – введенный в хроматограф объем (0,001 мл).

В дальнейших расчетах используют среднеарифметическое значение $RF_{ср}$, относящееся к полному диапазону измеряемых концентраций:

$$RF_{ср} = \frac{\sum_{i=1}^{n} RF_i}{n} \quad (3)$$

Также рассчитывают среднеарифметическое значение времени удерживания.

Затем рассчитывают среднеквадратическое (стандартное) отклонение (*СКО*) и соответствующее относительное *СКО* фактора отклика:

$$СКО = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (RF_i - RF_{ср})^2}{n-1}}. \quad (4)$$

$$\text{Относительное } СКО = \frac{СКО}{RF_{ср}} \cdot 100\ \%. \quad (5)$$

Значения относительного *СКО* не должны превышать 15 %.

10 Подготовка образцов для измерений

Отбор проб воздуха проводят согласно ГОСТ 17.2.3.01. Воздух со скоростью 0,1 л/мин аспирируют через сорбционную трубку в течение 10–15 мин. После окончания отбора концы трубки закрывают заглушками и помещают в пробирку с притертой пробкой. Срок хранения пробы не более 1 сут.

11 Выполнение измерений

После выхода прибора на рабочий режим отвинчивают крышку испарителя и быстро вводят в верхнюю часть хроматографической колонки в испарителе сорбционную трубку (предварительно удалена газонаправляющая трубка) с отобранной пробой. Испаритель быстро закрывают крышкой и одновременно включают секундомер. Стабилизация нулевой линии происходит через 35 с. Условия хроматографирования пробы – в соответствии с 9.3.

На полученной хроматограмме рассчитывают площадь пика уксусной кислоты и по градуировочной характеристике (по градуировочной зависимости или по расчетной формуле) определяют массу уксусной кислоты (мг/м^3) в пробе:

$$C = \frac{m}{V_0} = \frac{A_s}{RF_{ср} \cdot V_0}, \quad (6)$$

где m – масса уксусной кислоты в пробе, найденная по градуировочной зависимости, мкг;

A_s – площадь пика на хроматограмме;

$RF_{ср}$ – фактор отклика, рассчитанный по 9.4;

V_0 – объем пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, л.

$$V_0 = \frac{V_t \cdot 273 \cdot P}{(273 + t) \cdot 760}, \quad (7)$$

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

V_t – объем пробы воздуха, измеренный при отборе, л;

t – температура воздуха в местах отбора, °С.

12 Оформление результатов измерений

Результат измерения содержания уксусной кислоты в атмосферном воздухе представляют в следующем виде:

$$(C \pm 0{,}15 \cdot C)\ \text{мг/м}^3. \quad (8)$$

13 Контроль погрешности

13.1 Проверка чувствительности хроматографа

При подозрительных результатах измерений или резком уменьшении регистрируемых сигналов проверяют чувствительность прибора по градуировочному раствору с наименьшей массовой концентрацией в условиях измерений, указанных в 9.3. Отношение сигнал/шум для определяемого соединения должно быть не менее 10:1. Чувствительность прибора восстанавливают в соответствии с рекомендациями, изложенными в руководстве по его эксплуатации.

13.2 Контроль помех по результатам холостого опыта

Холостой опыт проводят через каждые 10–20 проб, чтобы убедиться в отсутствии загрязнений и помех, источниками которых могут быть измерительная система, реактивы и материалы.

Проба в холостом опыте представляет собой открытую сорбционную трубку, выдержанную время, равное используемому времени сбора пробы, но без включения насоса и прокачивания пробы воздуха. Проба должна быть проведена через все соответствующие стадии пробоподготовки и анализа.

В случае обнаружения загрязнений, проявляющихся в появлении сигнала при подходящем времени удерживания с отношением сигнал:шум, превышающим 3:1, определяют источник помех, проверяя условия подготовки проб и проведения измерений.

13.3 Подтверждение калибровки

Периодически (через каждые 10 анализов) необходимо проверять точность начальной калибровки во избежание ошибок.

Для этого производят анализ третьего из пяти калибровочных растворов. Вычисляют для него значение фактора отклика RF_V аналогично 9.4.

Если разность D по формуле:

$$D = \frac{RF_{ср.} - RF_V}{RF_{ср.}} \cdot 100 \ \%, \qquad (9)$$

не превышает 15 %, анализ образцов может быть продолжен, в противном случае требуется заново провести калибровку метода.

13.4 Контроль правильности методом добавок

Контроль проводят для установления возможности выполнения в данной лаборатории измерений с приемлемой точностью и достоверностью. Контроль необходимо проводить через каждые 10 – 20 анализов природных образцов либо не реже одного раза в месяц.

Для контроля градуировочную зависимость строят с использованием градуировочных растворов, затем в сорбционные трубки вводят градуировочные смеси (9.4) и анализируют в соответствии с разделом 11. Содержание уксусной кислоты в смесях определяют по градуировочной зависимости.

Для каждой пробы вычисляют степень извлечения R уксусной кислоты

$$R = \frac{m_s}{m_n} \cdot 100\%, \qquad (10)$$

где m_s – экспериментально определенное содержание уксусной кислоты в смеси, мкг

m_n – теоретически вычисленное содержание уксусной кислоты в смеси, мкг.

Вычисляют среднее значение степени извлечения $R_{ср}$ и относительное стандартное отклонение степени извлечения (по формулам в 9.4). Значение $R_{ср}$ должно быть не менее 95 %, относительное стандартное отклонение степени извлечения не должно превышать 15 % (при доверительном интервале 0,95). Если данные условия не удовлетворяются, необходимо проинспектировать рабочий процесс, устранить выявленные ошибки и повторить контроль методом добавок.

УДК 661.7:006.86:547.626 МКС 13.040 Т58

Ключевые слова: уксусная кислота, атмосферный воздух, газовая хроматография, пламенно-ионизационный детектор

Подписано в печать 01.09.2014. Формат 60x841/8.
Усл. печ. л. 1,40. Тираж 55 экз. Зак. 3242.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru