ООО «НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ И ПРОЕКТНАЯ ФИРМА

«ЭКОСИСТЕМА»

Утверждаю:

Директор _____ Т.А.Поповленский



МЕТОДИКА
выполнения измерений массовой концентрации органических веществ (33–х соединений) в промышленных выбросах в атмосферу, в воздухе рабочей зоны и в атмосферном воздухе газохроматографическим методом М-22

Аттестована ГП "ВНИИМ им. Д.И.Менделеева"
Свидетельство № 242/120-08
от 26.12.2008 г.

Санкт-Петербург
2008 г.

gost.e-ecolog.ru

СОДЕРЖАНИЕ

		Страница
1	Назначение и область применения методики	3
2	Характеристика погрешности измерений	4
3	Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы	4
3.1	Средства измерений	4
3.2	Вспомогательные устройства	5
3.3	Реактивы и материалы	6
4	Метод измерений	8
5	Требования безопасности	9
6	Требования к квалификации операторов	10
7.	Условия выполнения измерений	10
7.1	Условия в лаборатории при выполнении измерений	10
7.2	Условия отбора проб промышленных выбросов	10
7.3	Условия отбора проб атмосферного воздуха	10
7.4	Условия отбора проб в воздухе рабочей зоны	10
7.5	Условия газохроматографического анализа	11
8	Подготовка к выполнению измерений	12
8.1	Подготовка сорбционных трубок	12
8.2	Подготовка хроматографических колонок	13
8.3	Подготовка хроматографа	13
8.4	Предварительное определение значений параметров удерживания органических веществ	13
8.5	Приготовление градуировочных растворов или градуировочных газовых смесей	13
8.6	Построение градуировочной характеристики	15
9	Отбор проб	17
9.1	Отбор проб в воздухе промышленных выбросов предприятий	18
9.2.	Отбор проб в атмосферном воздухе	18
9.3.	Отбор проб в воздухе рабочей зоны	19
10	Выполнение измерений	19
11	Обработка результатов измерений	21
12	Контроль погрешности результатов измерений	22
12.1	Контроль стабильности градуировочной характеристики	22
12.2	Контроль точности	23
13	Оформление результатов измерений	24
	Приложение	25

1 Назначение и область применения методики

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации 33 органических соединений в промышленных выбросах предприятий (окрасочных, табачных, пищевых, химических, резино-технических изделий, мусоросжигающих*, типографий и др.), в атмосферном воздухе и воздухе рабочей зоны.

Перечень определяемых органических соединений, сведения об их предельно-допустимых концентрациях (ориентировочно безопасных уровнях воздействия), а также диапазоны измерений массовой концентраций представлены в таблице 1.

Таблица 1

№ п/п	Определяемое вещество	ПДКм.р./ ПДК с.с., мг/м^3	ПДКр.з ГН 2.2.5.1313-03	ОБУВ, мг/м^3	Диапазон измеряемых концентраций, мг/м^3
1.	Бензальдегид	0,04/-	5	-	0,010-100
2.	Метилацетат	0,07/-	100	-	0,010-100
3.	1-Метилэтилацетат (изопропилацетат)	-/-	200/50	0,1	0,010-100
4.	Пропилацетат	0,1/-	200	-	0,010-100
5.	Изобутилацетат	0,1/-	10	-	0,010-100
6.	н-Бутилацетат	0,1/-	200/50	-	0,010-100
7.	Пентилацетат (н-амилацетат)	0,1/-	100	-	0,010-100
8.	2-Метилбута-1,3-диен (изопрен)	0,5/-	40	-	0,010-100
9.	Гексан-1-ол	0,8/0,2	10	-	0,010-100
10.	2-Этилгексан-1-ол	0,15/-	10	-	0,010-100
11.	Октан-1-ол	0,06/0,02	10	-	0,010-100
12.	Бензилкарбинол (бензиловый спирт)	0,16/-	5	-	0,010-100
13.	Пропионовая кислота	0,015/-	20	-	0,005-100
14.	Пентановая кислота (валериановая)	0,03/0,01	5	-	0,010-100
15.	Гексановая кислота (капроновая)	0,01/0,005	5	-	0,005-100
16.	2-Этоксиэтиловый эфир уксусной кислоты (2-этоксиэтилацетат)	-/-	10	1,0	0,010-100
17.	2-Метоксиэтанол (метилцеллозольв)	-/-	10 обув	0,3	0,010-100
18.	2-(1-метилэтокси)этанол (изопропилцеллозольв)	1,5/0,5	-	-	0,010-100
19.	2-Бутоксиэтанол (бутилцеллозольв)	1/0,3	5	-	0,010-100
20.	1,3,5-триметилбензол (мезитилен)	-/-	30/10	0,1	0,010-100
21.	1,2,4,5-тетраметилбензол (дурол)	0,025 / 0,01	10	0,1	0,010-100
22.	Оксидибензол (дифениловый эфир)	-/-	5	0,03	0,010-100
23.	1-Метоксипропан-2-ол (альфа-метиловый эфир пропиленгликоля)	-/-	-	0,5	0,010-100
24.	1-Этоксипропан-2-ол	-/-	-	0,4	0,010-100
25.	4-Метилпентан-2-он (метилизобутилкетон)	0,1/-	5	-	0,010-100
26.	Циклогексан	1,4/-	80	-	0,010-100
27.	Метилбутаноат	-/-	5	0,05	0,010-100
28.	Этилбутаноат	-/-	-	0,05	0,010-100

29.	Метилпропионат	-/-	10	0,1	0,010-100
30.	Этилпропионат	-/-	-	0,1	0,010-100
31.	(Этан-1,2-диол) этиленгликоль	-/-	10/5	1,0	0,010-100
32.	Пропан-1,2-диол (пропиленгликоль)	-/-	7	0,03	0,010-100
33.	Бута-1,3-диен (дивинил)	3/1	3	-	0,010-100

** на источниках выбросов мусоросжигающих предприятий, как правило, используется дополнительная очистка, поэтому предполагается, что после этапа очистки, температура в газоходе позволяет проводить отбор на сорбционные трубки.*

2 Характеристика погрешности измерений

Расширенная неопределенность измерений приведена в таблице 2

Таблица 2 Расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата k=2)

Пром. выбросы	Атмосферный воздух	Воздух рабочей зоны	
$U_i=0,25 \cdot X_i$, мг/м^3	$U_i=0,25 \cdot X_i$, мг/м^3	от 0,005 до 0,10 мг/м^3	св.0,10 до 100 мг/м^3
		$U_i=0,30 \cdot X_i$, мг/м^3	$U_i=0,25 \cdot X_i$, мг/м^3
где X_i - массовая концентрация i-ого вещества, мг/м^3			
Указанная неопределенность соответствует границам относительной погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.			

3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

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

3.1 Средства измерений

3.1.1 Газовый хроматограф серии "КРИСТАЛЛ 2000М" или аналогичный, оснащенный пламенно-ионизационным детектором (с чувствительностью по гептану не менее $3*10^{-12}$ г/с)

3.1.2 Персональный компьютер.

3.1.3 Программно-аппаратный комплекс Хроматэк Аналитик 2.5, обеспечивающий базовый набор операций по автоматизации хроматографии (управления, сбора и обработки данных).

3.1.4 Весы аналитические типа ВЛА-200М, среднего класса точности, ГОСТ 24104-2001, пределы допускаемой погрешности измерений ± 0,0002 г.

3.1.5 Набор гирь Г-2-210, 2 класс точности, ГОСТ 7328-82 Е.

3.1.6 Секундомер; класс 3, цена деления 0,2 с., ГОСТ 5072-73 Е.

3.1.7 Микрошприц МШ-1 вместимостью 1 мкл, ТУ 2.833.104.

3.1.8 Микрошприц МШ-10 или МШ-10М вместимостью 10 мкл, ТУ 2.833.106.

3.1.9 Микрошприц на 100 мм^3 (Hamilton 710SN каталожный номер 80621).

3.1.10. Барометр-анероид М-67, ТУ-2504-1797-75.

3.1.11 Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 0,1 см^3, ГОСТ 20292-74.

3.1.12 Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 0,5 см^3, ГОСТ 29227-91.

3.1.13 Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 5 см^3, ГОСТ 29227-91.

3.1.14 Посуда мерная стеклянная, ГОСТ 1770-74Е.

3.1.15 Аспиратор АМ-5М (аспиратор по условиям эксплуатации соответствует исполнению У по ГОСТ 15150-69).

3.1.16 Аспиратор ПУ 4Эп, ТУ 4215-000-11696625.

3.1.17 Термометр жидкостной ГОСТ 28498-90.

3.1.18 Манометр U- образный ГОСТ 9933-75.

3.1.19 Установка динамическая «Микрогаз», ТУ 2-966-057.

3.1.20 Устройство отбора проб воздуха УОП8 с газовыми счетчиками (производства ООО «НИКИ МЛТ-Поволжье») или счетчик газа объемный диафрагменный СГК – 1.6, Государственный реестр №17493-98.

3.1.21 Шприц стеклянный вместимостью 50-100 $см^3$ (шприц медицинский ТУ 64-1-259-77, либо производства фирмы «Hamilton»).

3.2 Вспомогательные устройства

3.2.1 Колонка капиллярная кварцевая для газовой хроматографии длиной 30-60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, с неподвижной фазой SE-30 (либо аналогичной) и толщиной пленки неподвижной фазы 3 мкм, с эффективностью[1] не менее 1300 т.т./м (по пентадекану).

3.2.2 Колонка капиллярная кварцевая для газовой хроматографии длиной 30-60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, с неподвижной фазой ZB-624 (либо аналогичной) и толщиной пленки неподвижной фазы 3 мкм, с эффективностью не менее 620 т.т./м (по нонану).

3.2.3 Трубки стеклянные (сорбционные) длиной 110 мм, внутренним диаметром 2,5 мм, внешним диаметром 4,8 мм (Приложение 1).

3.2.4 Редуктор гелиевый баллонный, ГОСТ 16162-85.

3.2.5 Редуктор водородный баллонный, ТУ 26-05-463-76.

3.2.6 Редуктор воздушный баллонный, ГОСТ 13861-89Е.

3.2.7 Вакуумный насос типа 3НВР-1Д, ТУ 26-04-591-85.

3.2.8 Термодесорбер (например, ТДС-1, производства ЗАО СКБ «Хроматэк»).

3.2.9 Зонд пробоотборный с наконечниками ПЗ-1,2, ГОСТ Р 50820-95.

3.2.10 Баллон стальной, емкость 40 $дм^3$, ГОСТ 9731-79.

3.3. Реактивы и материалы

3.3.1 Трубка фторопластовая, внутренний диаметр 4,0 – 4,5 мм и 4,5-5,0 мм ТУ 51-940-80.

3.3.2 Стекловата УТВ или стекловолокно, ГОСТ 10146-74.

3.3.3 Гелий газообразный очищенный марки Б, ТУ 51-940-80.

---

[1] В случае использования капиллярных колонок с меньшей эффективностью возможно ухудшение разделения целевых аналитов.

3.3.3.1 Азот повышенной чистоты (первый сорт), ГОСТ 9293-74.

3.3.4 Водород газообразный (марка "А"), ГОСТ 3022-80.

3.3.5 Воздух технический, класс загрязненности 1 или воздух из магистрали с очисткой, обеспечивающий получение параметров согласно требованиям класса загрязненности 1, ГОСТ 17433-80.

3.3.6 Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-77.

3.3.7 Трубка силиконовая, ТУ 9436-152-00149535-97.

3.3.8 Тенакс ТА, фракция 0,16 – 0,25 мм, либо 0,25 – 0,50 мм (каталожный номер 8652, 8653 Ohio Valley Specialty Chemical).

3.3.9 Графитированный тенакс марки Tenax GR, фракция 0,25 – 0,50 мм (каталожный номер 338000951 FISONS Instruments).

3.3.10 Силохром С-120 фракция 0,35 – 0,50 мм (удельная поверхность 120 $м^2/г$), ТУ 6-09-17-48-82 (производства ООО «ХромАналит»).

3.3.11 Полисорб-10 фракция 0,25-0,50 мм ОСТ 6-09-10-432-77.

3.3.12 Трубка резиновая поливакуумная, тип 1, ГОСТ 5496-77.

3.3.13. Трубка резиновая ГОСТ 5496-77.

3.3.14 Метиловый спирт х.ч., ГОСТ 6995-77.

3.3.15 Этиловый спирт, х.ч., ТУ 6-09-782-76.

3.3.16 Метиловый эфир уксусной кислоты (метилацетат) имп., массовая доля основного вещества 99,9 %, CAS №79-20-9, LOT A32110 (поставщик ООО «ХромАналит»).

3.3.17 Изопропиловый эфир уксусной кислоты (изопропилацетат), массовая доля основного вещества 98 %, ч., ТУ 6-09-08-1309-85.

3.3.18 н-Пропиловый эфир уксусной кислоты (н-пропилацетат), массовая доля основного вещества 99 %, ч, ТУ 6-09-4905-80.

3.3.19 Изобутиловый эфир уксусной кислоты (изобутилацетат), массовая доля основного вещества 98 %,ч., ТУ 6-09-701-84.

3.3.20 н-Бутиловый эфир уксусной кислоты (н-бутилацетат), массовая доля основного вещества 99,99 %; СОП 0032-03 СТХ (ЗАО «НПО Экрос»).

3.3.21 Пентилацетат (амилацетат), массовая доля основного вещества 99,8 %, (имп., поставщик ООО «ХромАналит»).

3.3.22 2-Метоксиэтанол (метилцеллозольв), ч., ТУ 2632-100-44493179-05.

3.3.23 2-(1-метилэтокси)этанол (изопропилцеллозольв), массовая доля основного вещества 99 %, (Fluka, каталожный №59670).

3.3.24 2-Бутоксиэтанол (бутилцеллозольв), ч., массовая доля основного вещества 98 %, ТУ 2632-099-44493179-05.

3.3.25 Раствор 20 % масс. бута-1,3-диена в толуоле (Aldrich каталожный № 695580), либо раствор 15 % масс. бута-1,3-диена в гексане (Aldrich каталожный № 695904).

3.3.26 2-Метил-1,3-диен (изопрен), массовая доля основного вещества 99 % (Aldrich каталожный № I1,955-1).

3.3.27 Оксидибензол (дифениловый эфир), массовая доля основного вещества 98 %, ч., ТУ 6-09-891-84 (ЗАО «Вектон»).

3.3.28 4-Метилпентан-2-он (метилизобутилкетон), массовая доля основного вещества 98.2 %, ТУ 6-09-08-1983-88.

3.3.29 Пропионовая кислота, массовая доля основного вещества 99 %, имп. (LOT №3H01360).

3.3.30 Пентановая кислота (валериановая), массовая доля основного вещества 98 %, (Fluka, каталожный №94533).

3.3.31 Гексановая кислота (капроновая), массовая доля основного вещества 98 % (импортный, «Ferak (F-A-S)»).

3.3.32 2-Этоксиэтиловый эфир уксусной кислоты (2-этоксиэтилацетат), квалификация «purum», (Fluka, каталожный №00820).

3.3.33 Пропан-1,2-диол (пропиленгликоль), массовая доля основного вещества 98 %, (импортный, ЗАО «Вектон»).

3.3.34 Этан-1,2-диол (этиленгликоль), массовая доля основного вещества 99 %, ч.д.а, ГОСТ 10164-75.

3.3.35 Спирт бензиловый, массовая доля основного вещества 99.5 %, ГОСТ 8751-72.

3.3.36 Гексан-1-ол, для хроматографии, х.ч, ТУ 6-09-06-862-77.

3.3.37 Октан-1-ол, массовая доля основного вещества 99 %, (PANREAC №163386).

3.3.38 2-Этилгексан-1-ол, массовая доля основного вещества 99 %, ГОСТ 26624-85.

3.3.39 Циклогексан, массовая доля основного вещества 99 % чда, ТУ 2631-029-44493179-99.

3.3.40 Бензальдегид, массовая доля основного вещества 98 %, ТУ 2477-163-05763458-94.

3.3.41 1,3,5-Триметилбензол (мезителен), массовая доля основного вещества 99 %, для хроматографии СТХ (ЗАО «НПО Экрос»).

3.3.42 1,2,4,5-тетраметилбензол (дурол), массовая доля основного вещества 99 %, (Alfa Aesar, каталожный №L04493).

3.3.43 Метиловый эфир масляной кислоты (метилбутаноат), массовая доля основного вещества 99 %, ТУ 6-09-08-1255-78.

3.3.44 Метиловый эфир пропионовой кислоты (метилпропионат), массовая доля основного вещества 98.5 %, ТУ 6-09-08-1264-78.

3.3.45 Этиловый эфир масляной кислоты (этилбутаноат), массовая доля основного вещества более 98 %, (Fluka, каталожный №19230).

3.3.46 Этиловый эфир пропионовой кислоты (этилпропионат), массовая доля основного вещества 99.7%, (Fluka, каталожный №96727).

3.3.47 1-Метоксипропан-2-ол, массовая доля основного вещества 99.0 %, (импортный, Shell Chemicals).

3.3.48 1-Этоксипропан-2-ол, массовая доля основного вещества 99.5 %, (импортный, Shell Chemicals).

3.3.49 Термодиффузионные генераторы, укомплектованные источниками микропотока по ТУ ИБЯЛ. 418319.013-2001, например, источником микропотока циклогексана (эталонный материал ВНИИМ № 06.04.047) и/или источником микропотока бутилацетата (эталонный материал ВНИИМ № 06.04.006).

3.3.50 Молекулярные сита NaX фракция 45-60 меш. (поставщик ЗАО СКБ «Хроматэк»).

3.3.51 Хромосорб 102-106, фракция 60-80 меш (Ohio Valley Specialty Chemical, каталожный номер 27403, 67457).

Примечание - Допускается применение других средств измерений с аналогичными или лучшими метрологическими характеристиками или материалов, а также оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4 Метод измерений

Измерения выполняют методом газовой хроматографии.

Улавливание паров органических соединений осуществляется на сорбционные трубки. Поглощенные сорбционной трубкой пары десорбируют в термодесорбере, десорбат поступает в испаритель хроматографа и через тройник - делитель далее попадает непосредственно в две капиллярные колонки.

В колонках происходит разделение десорбированных из сорбционной трубки веществ, с последующим одновременным детектированием на двух пламенно-ионизационных детекторах (ПИД) хроматографа. По окончанию измерений проводят интегрирование хроматографических пиков на хроматограммах.

Качественную идентификацию веществ производят путем сопоставления параметров удерживания (полученных при одинаковых условиях измерения на двух капиллярных колонках с неподвижными фазами различной полярности) для органических веществ на хроматограмме модельного раствора с параметрами удерживания полученными из хроматограмм десорбата анализируемого воздуха.

Количественное определение органических веществ в воздухе выполняют на полярной капиллярной колонке (DB-624) с использованием метода абсолютной градуировки. Градуировоч-

ная характеристика представляет собой зависимость массы определяемого вещества (в мкг) от площади его пика на хроматограмме десорбата (мВ*сек).

Определению могут мешать сложные углеводородные растворители (бензин, керосин, уайт-спирит), а также органические вещества, массовые концентрации которых превышают 100 мг/м^3.

5 Требования безопасности

При выполнении измерений концентраций органических веществ необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности (в соответствии с перечисленными нормативными документами):

– содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ “Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны”;

– работы при анализе проб газа должны выполняться с соблюдением требований техники безопасности, регламентируемых «Основными правилами безопасной работы в лаборатории»;

– при работе с газами в баллонах под давлением должны соблюдаться “Правила устройств и безопасной эксплуатации сосудов под давлением”, утвержденные Госгортехнадзором;

– работы, связанные с отбором проб на высоте, допускается проводить только при наличии прочных и устойчивых площадок, огражденных перилами;

– техники безопасности при работе с химическими реактивами “Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности” ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ и ГОСТ 12.4.021;

– помещение должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004–91 и обеспечено средствами пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83;

– электробезопасности при работе с электроустановками “Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты” по ГОСТ 12.1.019-79 ССБТ;

– безопасной работы на газовом хроматографе, изложенные в разделе “Инструкции по охране труда при эксплуатации всех типов газовых хроматографов”, “Меры предосторожности и техника безопасности”;

– инструкции “Оказание помощи при несчастных случаях”;

Организацию обучения сотрудников безопасности труда осуществлять по ГОСТ 12.0.004-90.

6 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих высшее образование или среднее специальное химическое образование, а также имеющих опыт работ в области газовой хроматографии и в химической лаборатории, ознакомившихся с техническим описанием и инструкцией по эксплуатации газового хроматографа и освоивших метод в процессе тренировки и уложившихся в нормативы оперативного контроля измерений.

7 Условия выполнения измерений

7.1 Условия в лаборатории при выполнении измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены условия СанПиН 2.2.4.548-96 «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений».

Атмосферное давление 101,3 кПа ± 3 кПа;

Температура воздуха рабочего помещения 20 ± 5 °С;

Относительная влажность воздуха не более 80 % при температуре 25 °С;

Напряжение в сети 220 ± 10 В;

Частота переменного тока 50 ± 1 Гц.

Приготовление градуировочных растворов производится при температуре окружающего воздуха 18 – 25 °С.

7.2 Условия отбора проб промышленных выбросов

Отбор проб промышленных выбросов производят при следующих условиях:

- температура газа (в газоходе) от 2 до 60 °С;
- температура (у ротаметра) от 0 до 40 °С;
- давление (в газоходе, у ротаметра) от 82,5 до 106,7 кПа;
- относительная влажность (в газоходе, у ротаметра) до 80 % при 25°С.

7.3 Условия отбора проб атмосферного воздуха

Отбор проб производят при следующих условиях:

- температура воздуха от 2 до 30 °С;
- атмосферное давление 84,0 – 106,7 кПа; (630 – 800 мм. рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при температуре 25°С.

7.4 Условия отбора проб в воздухе рабочей зоны

Отбор проб производят при следующих условиях:

- температура воздуха от 10 до 30 °С;
- атмосферное давление 84,0 – 106,7 кПа; (630 – 800 мм. рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при 25°С;
- скорость движения воздуха от 0,1 до 0,5 м/с.

7.5 Условия газохроматографического анализа

При измерениях используют:

Колонку капиллярную кварцевую типа SE-30, DB-1, HP-1, (полидиметилсилоксановая неподвижная фаза), либо DB-5, ZB-5 (полиметилфенилсилоксановая неподвижная фаза), длиной 30-60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, с толщиной пленки 3 мкм;

Колонку капиллярную кварцевую типа ZB-624 (либо полярную с неподвижной фазой типа полиэтиленгликоль 20М), длиной 30-60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, с толщиной пленки 1-3 мкм;

Устанавливаемые режимы при хроматографировании:

Начальная температура колонок 40°С;

Время изотермического режима 4 мин;

Конечная температура колонок 230°С;

Скорость линейного программирования температуры 20°С/мин;

Расход газа-носителя 5 $см^3$/мин;

Сброс газа-носителя в атмосферу 1 : 1,2;

Расход водорода 60 $см^3$/мин;

Расход воздуха 600 $см^3$/мин;

Температура испарителя 230°С;

Температура детектора 250°С;

Температура термодесорбции 250°С (при использовании сорбционных трубок, заполненных Тенаксом ТА, Тенаксом GR, Полисорбом-10 или Силохромом С-120, Молекулярными ситами NaX) и 170°С (при использовании сорбционных трубок с Хромосорбами 102-106);

Объемный расход газа-носителя через сорбционную трубку во время термодесорбции 10-15 $см^3$/мин

Продолжительности термодесорбции пробы из сорбционной трубки 15 мин;

Продолжительность газохроматографического измерения 20-40 мин;

Отношение высоты пика определяемого вещества к шуму детектора должно быть не менее 5:1.

Ориентировочные времена удерживания определяемых веществ приведены в Приложении 2.

Примечания:

1 Для достижения максимальной эффективности разделения рекомендуется использовать капиллярную колонку длиной 60 метров.

2 Допускается подбор оптимальных условий газохроматографического анализа с целью достижения наиболее полного разделения анализируемых веществ.

3 Для анализа в воздухе некоторых индивидуальных органических соединений допускается использование насадочных колонок. Например, анализ бута-1,3-диена, можно проводить на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором и насадочной колонкой с неполярной неподвижной фазой типа SE-30 (10 % неподвижной фазы, длина колонки 2 метра).

4 Если имеется априорная информация об отсутствии некоторых веществ в пробах, то возможно изменять время анализа и температурный режим термостата колонок (использовать режим программирования температуры либо изотермический режим), который подбирают в зависимости от физико-химических свойств анализируемых веществ.

5 Количественный анализ проводят по данным градуировки, полученным на полярной капиллярной колонке (DB-624), причём при выполнении анализа необходимо использовать капиллярные колонки одинаковой длины (при выполнение анализа необходимо, чтобы длина рабочей и сравнительной капиллярных колонок были одинаковы).

8 Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: подготовка сорбционных трубок, подготовка газохроматографической колонки, подготовка измерительной аппаратуры, приготовление градуировочных растворов, установление градуировочных характеристик, подготовка к отбору проб.

8.1 Подготовка сорбционных трубок

8.1.1 Сорбционные трубки из кварцевого стекла промывают дистиллированной водой и ацетоном, просушивают в токе воздуха. Затем в один конец помещают тампон из стекловолокна, заполняют трубку сорбентом (Тенакс ТА, Тенакс GR или Силохром С-120 или Полисорб-10, Хромосорб 102-106, Молекулярные сита NaX) в количестве около 0,10 - 0,20 г., фиксируют слой сорбента тампоном из стекловолокна (приблизительно на расстоянии 10 мм и 20 мм от концов сорбционной трубки). Сорбент выбирают в соответствии с таблицей Приложения 2.

8.1.2 С целью очистки сорбента от примесей свежезаполненные трубки в течении 10-12 часов вакуумируют при 0,02 кПа, либо кондиционируют при температуре 170-250 °С (но не выше максимальной рабочей температуры адсорбента) в токе гелия скорость продувки 50-150 $см^3$/мин (в течении 10-12 часов). После чего проводится контрольный анализ газовыделений из сорбента при термодесорбции. В случае необходимости проводится дополнительная очистка, по окончании которой подготовленные к отбору проб сорбционные трубки закрывают герметично с двух сторон заглушками и хранят в эксикаторе над активным углем или молекулярными ситами.

После проведения измерения и перед каждым последующим отбором пробы, трубки вакуумируют или кондиционируют при вышеуказанных условиях в течение 4-6 часов.

8.2 Подготовка хроматографических колонок

Кварцевые капиллярные колонки диаметром 0,53 мм устанавливают в термостат хроматографа. Колонки кондиционируют с газом-носителем в режиме программирования температуры со скоростью 5 – 8°С/мин до максимально допустимой рабочей температуры (около 200-230 °С) и еще 0,5 – 1,0 час при конечной температуре, после чего колонки охлаждают и подсоединяют к детектору. Выходной конец колонок должен проходить в горелку ПИДа и обязательно находиться выше точки подвода к горелке водорода (линии поддува).

8.3 Подготовка хроматографа

Подготовка хроматографа к работе проводят согласно инструкции по эксплуатации.

8.4 Предварительное определение значений параметров удерживания органических веществ

Для идентификации органических веществ используют модельные смеси органических веществ в метаноле (либо газовые смеси). Определяют времена удерживания модельных веществ на обеих капиллярных колонках. В процессе работы время удерживания может изменяться не более чем на 5 % от полученного при градуировке хроматографа.

Типичные хроматограммы десорбата модельных смесей органических веществ приведены в Приложении 3.

8.5 Приготовление градуировочных растворов или градуировочных газовых смесей

8.5.1 Растворы готовят из чистых веществ с массовой долей основного компонента не менее 98 % масс. Градуировочные растворы готовят из исходных индивидуальных органических веществ, путем внесения порции вещества в метанол. Метанол предварительно проверяют на наличие мешающих примесей. Содержание мешающих примесей не должно превышать 0,1 мг/дм^3.

Градуировочные растворы бута-1,3-диена готовят разбавлением толуолом (или гексаном) растворов с заданной массовой концентрацией бута-1,3-диена в толуоле (гексане) (например, производства фирмы «Aldrich»). При этом массовую долю с, %, исходного раствора пересчитывают в массовую концентрацию С, мг/см^3, по формуле:

$$C = c \cdot d \cdot 10 \qquad (1)$$

где d – плотность раствора бута-1,3-диена в толуоле (гексане), г/см^3.

Толуол (гексан) для разбавления также предварительно проверяют на наличие мешающих примесей. Содержание мешающих примесей не должно превышать 0,1 мг/дм^3.

Для наиболее полного разделения и интегрирования, целесообразно приготовить пять группы растворов разного состава (с различными компонентами в соответствии с табл. в Приложении 2, включая растворы бута-1,3-диена).

Для каждой группы готовят три раствора различной концентрации.

Градуировочные растворы готовят в мерных колбах с притертой пробкой объемом 10 $см^3$.

Градуировочный раствор № 3 с массовой концентрацией (≈ 10 $мг/см^3$) готовят следующим образом: в колбу вносят примерно 5,0 $см^3$ метанола пипеткой вместимостью 5 $см^3$, закрывают колбу и взвешивают на аналитических весах с погрешностью не более 0,2 мг, фиксируя массу. Затем с помощью пипетки (либо микрошприца) на 0,1 $см^3$ вносят в раствор 0,1 $см^3$ определяемого вещества, снова взвешивают, фиксируя массу. Аналогичные операции проводят для всех определяемых веществ, а затем доводят объем колбы до метки. Набор компонентов в градуировочной смеси определяется составом объекта анализа и условиями их разделения на колонках. Последовательность внесение в колбу органических веществ определяется их летучестью, первым взвешивается наименее летучее вещество.

Результаты взвешиваний заносят в рабочую тетрадь для расчета массовых концентрации веществ.

Градуировочный раствор № 2 с массовой концентрацией (≈ 0,1 $мг/см^3$) готовят следующим образом: в колбу пипеткой вместимостью 5 $см^3$ вносят 5,0 $см^3$ метанола, закрывают колбу. Затем с помощью пипетки (либо микрошприца) на 0,1 $см^3$ вносят 0,1 $см^3$ раствора № 3, а затем доводят объем колбы до метки.

Градуировочный раствор № 1 с массовой концентрацией (≈ 0,005 $мг/см^3$) готовят следующим образом: в колбу на 10 $см^3$ вносят 5,0 $см^3$ метанола пипеткой вместимостью 5 $см^3$, закрывают колбу. Затем с помощью пипетки на 0,5 $см^3$ вносят 0,5 $см^3$ раствора № 2, а затем доводят объем колбы до метки.

Градуировочные растворы бута-1,3-диена готовят с теми же концентрациями.

Срок хранения исходного раствора № 3 с концентрацией $c \approx 10$ $мг/см^3$ составляет один месяц при температуре от 2 до 6 ^{0}С.

Срок хранения раствора № 2 – не более недели в холодильнике.

Срок хранения раствора № 1– не более суток в холодильнике.

8.5.2 Градуировочные газовые смеси можно приготовить в динамической установке типа "Микрогаз".

Массовую концентрацию дозируемого i-го вещества в j-ой градуировочной смеси, полученной в динамической установке "Микрогаз" рассчитывают по формуле:

$$X_{ij} = \frac{G_i}{W_j} \qquad (2),$$

где X_{ij} – массовая концентрация дозируемого i-ого вещества при приготовлении j-ой смеси, $мг/м^3$;

G_i – производительность источника микропотока в соответствии с паспортом, мкг/мин;

W_j – объемный расход газа-разбавителя при приготовлении j-ой смеси, дм^3/мин.

8.6 Построение градуировочной характеристики

8.6.1 Градуировку пламенно-ионизационного детектора проводят, используя градуировочные растворы органических веществ или по газовым смесям, полученным на динамической установке типа «Микрогаз».

Для получения градуировочных данных используют не менее пяти градуировочных точек, покрывающих диапазон измерений МВИ.

Для каждой градуировочной точки анализ проводят три раза.

8.6.2 Вариант I (с использованием градуировочных растворов)

8.6.2.1 Для построения градуировочной характеристики в сорбционные трубки, предварительно вынув стекловолокно, на сорбент с помощью микрошприца наносят от 1 до 10 мм^3 одного из градуировочных растворов в соответствии с Таблицей 2. Затем стекловолокно вставляют обратно, и сорбционную трубку продувают очищенным азотом или гелием с объемной скоростью 30 см^3/мин в течение трех минут для отдувки избытка растворителя, учитывая при этом, что направление газового потока должно вносить нанесенную пробу в объем сорбционной трубки.

Таблица 2 Порядок подготовки сорбционных трубок при градуировке по растворам

Номер градуировочной точки, №	1	2	3	4	5
Номер раствора для градуировки, №	1	1	2	2	3
Вместимость микрошприца, мм^3	1	10	1	10	1
Объем раствора, внесенного на сорбционную трубку, мм^3	2	10	1	10	1
Масса компонента, мкг	0,01	0,05	0,1	1	10

Массу дозируемого целевого вещества в n- ой градуировочной точке Q_{in}, мкг, рассчитывают по формуле:

$$Q_{in} = C_{ij} \cdot v_k \qquad (3)$$

где:

C_{ij} – массовая концентрация i-ого вещества в j-ом растворе, мг/см^3;

v_K - объем раствора, внесенного на трубку, мм^3.

8.6.2.2 Затем трубку помещают в термодесорбер для проведения ГХ анализа и регистрируют хроматограмму. По хроматограмме определяют площадь пика дозируемого вещества. Затем процедуру повторяют для той же градуировочной точки ещё 2 раза. Рассчитывают среднее значение площади пика для градуировочной точки.

8.6.2.2.1 Устанавливают времена удерживания каждого вещества по хроматограммам каждой из капиллярных колонок различной полярности, как среднее арифметическое пяти измерений или по хроматограмме насадочной колонки.

8.6.2.3 Проверяют приемлемость значений площади пика для каждой градуировочной точки. Результат проверки считают удовлетворительным, если для каждой градуировочной точки выполняется условие:

$$\frac{S_{in}^{max} - S_{in}^{min}}{S_{in}} \cdot 100 \le d_l \qquad (4),$$

где $S_{in}^{max}; S_{in}^{min}; S_{in}$ - максимальное, минимальное и среднее значение площади пика i-ого вещества в n-ой градуировочной точке, мВ·сек;

d_l – норматив контроля, соответствующий вероятности 0,95; d_l =40 %

8.6.2.4 Применяя метод наименьших квадратов (используя программу Curve Expert, версия 1.3) с весами, равными Q^2 получают линейную градуировочную характеристику в виде :

$$S_{in} = A_i Q_{in} + B_i \qquad (5)$$

где A_i и B_i– параметры линейного уравнения для i-го вещества.

8.6.2.5 Каждый раз при установлении градуировочной характеристики проводят проверку её приемлемости. Градуировочную характеристику считают приемлемой, если для каждой градуировочной точки выполняется условие (5)

$$\frac{\left|S_{in} - S_{in}^{zp}\right|}{S_{in}^{zp}} \cdot 100 \le g \qquad (6),$$

где S_{in}^{zp} - площадь пика определяемого i-го компонента для n-ой градуировочной точки, рассчитанная по градуировочной характеристике, мВ·с;

g - норматив приемлемости градуировочной характеристики,

g = 15 % при P=0,95.

При несоблюдении условия (6) для какой-либо из градуировочных точек проводят дополнительные измерения для этой градуировочной точки и вновь устанавливают градуировочную характеристику, используя полученное значение, и затем повторяют проверку приемлемости по (6). Если градуировка по прежнему не удовлетворяет условию приемлемости, то её строят заново.

Хроматограммы модельных смесей определяемых органических веществ приведены в Приложении 3.

8.6.3 Вариант II (с использованием газовых смесей)

Для построения градуировочной характеристики сорбционную трубку, предварительно вынув стекловолокно, подсоединяют к месту отбора пробы из динамической установки типа

«Микрогаз» (либо непосредственно к баллону, содержащему газовую смесь), другой конец подсоединяют к медицинскому шприцу или другому аспирационному устройству. Скорость аспирации не должна превышать 50 см^3/мин

Для того чтобы покрыть весь градуировочный диапазон, готовят смеси с разной массовой концентрацией компонента (варьируя расход газа-разбавителя на динамической установке или используя газовые смеси в баллонах с разными массовыми концентрациями компонентов), а также отбирают различные объемы градуировочной смеси.

Массу дозируемого вещества в n-ой градуировочной точке (Q_{in}, мкг) рассчитывают по формуле:

$$Q_{in} = X_{ij} \cdot V_k \quad (7),$$

где:

X_{ij} – массовая концентрация i-ого вещества в j-ой газовой смеси, мг/м^3;

V_K - объем отобранной газовой смеси, дм^3.

Затем повторяют процедуры по 8.6.2.2 – 8.6.2.5.

9 Отбор проб

В зависимости от ожидаемой концентрации органических веществ в воздухе отбирают пробы различного объема и количества данные табл.3.

Таблица 3 Зависимость объема отбираемой пробы от предполагаемых концентраций компонентов в газовых пробах

	Диапазон массовой концентрации компонента, мг/м^3	**Объем отбираемой пробы, дм^3**	**Масса компонента в пробе, мкг**
промышленные выбросы и воздух рабочей зоны	**от 0,005 до 1**	**2 - 1 (со скоростью 0,2-0,1 дм^3/мин)**	**0,01 - 1**
	более 1 до 100	**1-0,1 (со скоростью 0,1-0,05 дм^3/мин)**	**1-10**
атмосферный воздух	**от 0,005 до 1**	**9 (со скоростью 0,3 дм^3/мин в течение 30 мин)**	**0,045-9**
	более 1	**0,25-1 (со скоростью 0,05-0,1 дм^3/мин в течение 5-10 мин)**	**от 0,25**

*Для получения осредненных результатов требуется отбирать пробы на протяжении установленного временного промежутка (для промышленных выбросов – 20 минут, для атмосферного воздуха – 30 мин, для воздуха рабочей зоны - 15 мин.). Отбирают одну или несколько проб последовательно в зависимости от ожидаемой массовой концентрации веществ.

Для отбора проб газа объёмом от 0,1 до 0,5 $дм^3$ рекомендуется использовать предварительно проверенный на герметичность шприц медицинский стеклянный вместимостью 100 $см^3$ с ценой деления 1 $см^3$ (минимальная цена деления для шприцев 100 $см^3$ фирмы Hamilton) или сильфонный аспиратор АМ-5М.

Для отбора объёма газа св. 0,5 $дм^3$ рекомендуется использовать электроаспиратор, например, аспиратор ПУ 4Эп, либо марки УОП8 с газовыми счетчиками.

9.1 Отбор проб в воздухе промышленных выбросов предприятий

Отбор проб в выбросах промышленных предприятиях на содержание органических веществ проводят на прямолинейном участке воздуховода через отверстие, в которое плотно вставляется сорбционная трубка с присоединённым к ней встык наконечником (см. Приложение 4), чтобы не было подсоса воздуха извне. Проба отбирается из центра воздуховода. Другой конец сорбционной трубки присоединяется к аспиратору с газовым счетчиком.

Собирают две установки для отбора в соответствии с рис.5 (Приложение 4).

Отбор проб проводят с объёмным расходом 0,05-0,2 $дм^3$/мин, в зависимости от ожидаемой массовой концентрации веществ, рекомендуемый объём газовой пробы указаны в табл. 3. Производят от 1 до 3 последовательных отборов проб (по две параллельных пробы для каждого отбора) в течение 20 минут.

В каждой партии отобранных проб оставляют не менее двух сорбционных трубок (холостых) для контроля фоновых значений концентраций на сорбенте. После отбора сорбционную трубку отсоединяют, концы ее герметично закрывают фторопластовыми заглушками и помещают в водонепроницаемый пакет.

В процессе отбора измеряют температуру, разряжение газа у аспиратора и атмосферное давление.

Срок хранения отобранных проб – не более 7 дней в холодильнике.

9.2 Отбор проб в атмосферном воздухе

При отборе проб должны быть соблюдены условия РД 52.04.186-89 п. 4.4. «Руководство по контролю загрязнения атмосферы».

При определении приземной концентрации вещества в атмосфере отбор проб проводятся на высоте 1,0 – 3,5 м от поверхности земли.

Каждую пробу отбирают на 2 последовательно соединенные (встык) сорбционные трубки, установленные вертикально, входным отверстием вниз.

При ожидаемых массовых концентрациях, не превышающих 1 $мг/м^3$, отбор проб осуществляют с объемным расходом 0,3 $дм^3$/мин в течение 30 минут. Если ожидаемые массовые концентрации превышают 1 $мг/м^3$, отбирают несколько проб (2-3) с меньшим объёмным расходом в течение этого временного промежутка.

Сорбционные трубки с отобранными пробами закрывают заглушками и транспортируют в лабораторию. В каждой партии отобранных проб оставляют не менее двух сорбционных трубок (холостых) для контроля фоновых значений концентраций на сорбенте. Срок хранения отобранных проб – не более двух суток в холодильнике.

При отборе измеряют температуру окружающего воздуха и атмосферное давление.

9.3 Отбор проб в воздухе рабочей зоны

При отборе проб должны быть соблюдены условия ГОСТ 12.1.005-88 «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны».

Отбор проб должен проводиться в зоне дыхания при характерных производственных условиях. При наличии идентичного оборудования или выполнении одинаковых операций отбор проб проводится выборочно на отдельных рабочих местах, расположенных в центре и по периферии помещения.

Отбор проб проводят с объёмным расходом 0,05-0,2 дм^3/мин, в зависимости от ожидаемой массовой концентрации веществ, рекомендуемый объём газовой пробы указаны в табл. 3. Производят от 1 до 3 последовательных отборов проб в течение 15 минут.

Сорбционные трубки с отобранными пробами закрывают заглушками и транспортируют в лабораторию. Отобранные пробы можно хранить в холодильнике в течение 7 дней.

В каждой партии отобранных проб оставляют не менее двух сорбционных трубок (холостых) для контроля фоновых значений концентраций на сорбенте.

При отборе измеряют температуру окружающего воздуха и атмосферное давление.

10 Выполнение измерений

10.1 Хроматограф и термодесорбер выводят на рабочий режим согласно п. 7.5. Предварительно получают контрольную хроматограмму для градуировочного раствора в метаноле (либо по газовым смесям), по которой проверяют только времена удерживания определяемых соединений.

10.2 Перед измерением из сорбционной трубки, в случае необходимости, извлекают тампон из стекловолокна и заменяют его на тампон с откондиционированным стекловолоном. Данную операцию выполняют, если на тампоне из стекловолокна, после отбора пробы, визуально наблюдаются крупные частиц пыли и/или смол, мешающие проведению газохроматографического анализа.

10.3 Для проведения измерения сначала снимают байонет с термодесорбера, затем устанавливают сорбционную трубку в канал термодесорбера, надевают на верхний конец байонет, герметично прижимают (для пропускания газа-носителя через сорбционную трубку). Проводят термодесорбцию сконцентрированных веществ непосредственно в испаритель хроматографа и

далее в колонки (при этом проба-десорбат через тройник-делитель поступает в две капиллярные колонки).

В результате измерения получают две хроматограммы десорбата (на полярной и неполярной колонке). По временам удерживания проверяют наличие на хроматограммах десорбата пика определяемых веществ. Сопоставляют параметры удерживания (времена удерживания) для каждого вещества, содержащегося в реальных пробах и модельной смеси. Для капиллярных колонок, если время удерживания вещества совпадает (отклонение не более ± 5 %) со временем удерживания только на одной из колонок, а на другой колонке отсутствует или не совпадает (отклонение более ± 5 %), то вещество считается отсутствующим в пробе.

10.4 Хроматограммы пригодны для дальнейшей обработки, если коэффициент разделения пика определяемого вещества (R) с пиками других веществ, присутствующих в пробе, не менее 0,9.

Коэффициент разделения рассчитывают по формуле:

$$R = \frac{L}{w_1^{0,5} + w_2^{0,5}} \qquad (8),$$

где L – расстояние между вершинами пиков на хроматограмме, с;

$w_1^{0,5}$ и $w_2^{0,5}$ – ширины соседних пиков на половине высоты, с.

Если требования к разделению пиков не выполняются, изменяют условия хроматографического анализа или заменяют колонку.

10.5 При наличии на хроматограммах пиков определяемых веществ, рассчитывают их площади с помощью программного обеспечения.

10.6 Аналогично проводят все операции с параллельно отобранной пробой (для проб промышленных выбросов) и с пробой отобранной последовательно (при соединении двух концентраторов последовательно при отборе проб атмосферного воздуха)

10.7 После проведения измерений (термодесорбции) сорбционную трубку извлекают из термодесорбера и регенерируют в токе гелия для следующего анализа см. п.п. 8.1.2.

10.8 Аналогично проводят операции с холостыми трубками. Если выходные сигналы хроматографа от холостых сорбционных трубок не превышают ½ значения сигнала первого градуировочного образца, этими сигналами пренебрегают, в противном случае партия отобранных проб бракуется.

11 Обработка результатов измерений

11.1 Для проб промышленных выбросов

11.1.1 Массовую концентрацию определяемого компонента в газовой пробе, отобранной на 1 сорбционную трубку, вычисляют по формуле:

$$X'_i = \frac{S'_i - B_i}{A_i \cdot V_0} \quad (9)$$

где: X'_i - массовая концентрация определяемого i-ого компонента для 1 сорбционной трубки, мг/м^3;

A_i, B_i - параметры линейного уравнения для i-го вещества;

S'_i - площадь пика i-ого компонента, мВ·с;

V_0- объем исследуемой газовой пробы, приведенный к нормальным условиям (0 °С, 101,33 кПа), дм^3.

$$V_0 = \frac{V \cdot 273 \cdot (P \pm \Delta P)}{(273 + t) \cdot 101{,}33} \quad (10),$$

V- объем пробы газовых выбросов при условиях отбора пробы, дм^3 ;

P- атмосферное давление во время отбора пробы, кПа;

ΔP – разрежение (-), давление (+) у аспиратора, кПа;

t – температура газа у аспиратора во время отбора пробы, °С.

Аналогично вычисляют массовую концентрацию определяемого компонента в параллельно отобранной газовой пробе X''_i ,мг/м^3.

11.1.2 За результат измерения массовой концентрации в промышленных выбросах принимают среднее значение массовой концентрации, удовлетворяющее условию приемлемости

$$\frac{\left|X_i' - X_i''\right|}{X_i} \times 100 \le d_2 \quad (11)$$

где d_2 - норматив проверки приемлемости результатов двух параллельных определений;

d_2= 30 % при Р=0,95.

11.2 Для проб воздуха рабочей зоны

11.2.1 Результат измерения массовой концентрации определяемого компонента в воздухе рабочей зоны вычисляют по формуле:

$$X_i = \frac{S_i - B_i}{A_i \cdot V_0} \quad (12)$$

где: X_i - массовая концентрация определяемого i-ого компонента, мг/м^3;

S_i - площадь пика i-ого компонента, мВ·с;

V_0- объем исследуемой газовой пробы, приведенный к стандартным условиям (20°С, 101,33 кПа), дм^3.

$$V_0 = \frac{V \cdot 293 \cdot P}{(273+t) \cdot 101{,}33} \quad (13),$$

V- объем газовой пробы при условиях отбора пробы, дм^3 ;

P- атмосферное давление во время отбора пробы, кПа;

t – температура окружающего воздуха во время отбора пробы, °С.

11.3 Для проб атмосферного воздуха

11.3.1 Массу определяемого компонента, отобранную на 1 сорбционную трубку (из последовательно соединённых), вычисляют по формуле:

$$Q_{i1} = \frac{S_{i1} - B_i}{A_i} \quad (14),$$

где: Q_{i1} - масса i-ого компонента на 1 сорбционной трубке, мкг;

S_{i1} - площадь пика i-ого компонента на хроматограмме с 1 сорбционной трубки, мВ·с.

Аналогично вычисляют массу определяемого компонента во 2 сорбционной трубке (последовательно соединённой) Q_{i2}, мкг.

11.3.2 Результат измерения массовой концентрации определяемого компонента в атмосферном воздухе вычисляют по формуле:

$$X_i = \frac{Q_{i1} + Q_{i2}}{V_0} \quad (15),$$

где V_0- объем исследуемой газовой пробы, приведенный к нормальным условиям (0 °С, 101,33 кПа), дм^3.

$$V_0 = \frac{V \cdot 273 \cdot P}{(273+t) \cdot 101{,}33} \quad (16),$$

V- объем газовой пробы при условиях отбора пробы, дм^3 ;

P- атмосферное давление во время отбора пробы, кПа;

t – температура окружающего воздуха во время отбора пробы, °С.

12 Контроль погрешности результатов измерений

12.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Частота проведения контроля должна соответствовать плану внутрилабораторного контроля. Рекомендуемая частота – 1 раз в 2 месяца. Контроль также проводится при смене реактивов, ремонте хроматографа. Контроль проводят по растворам, приготовленным в соответствии с п. 8.5. Проверяют две градуировочные точки (№3, №5 см. таблицу 1). Измерения проводят в соответствии с п. 8.6 настоящей МВИ.

Результаты контроля считают положительными при выполнении условия:

$$\left|\frac{Q_{in} - Q_{in}^{з}}{Q_{in}^{з}}\right| \cdot 100 \le \lambda \qquad (17),$$

где $Q_{in}; Q_{in}^{з}$ – измеренное и заданное значение массы i-го компонента в одной (n-ой) градуировочной точке;

λ - норматив контроля; λ =17 %.

При получении неудовлетворительного результата контроль повторяют. При повторном неудовлетворительном результате контроля градуировку проводят заново.

12.2 Контроль точности

Для варианта градуировки по растворам контроль осуществляется на этапе освоения методики, либо по требованию организации, которая контролирует лабораторию, применяющую настоящую методику.

Для варианта градуировки по градуировочным смесям контроль проводится систематически, и в этом случае контроль стабильности градуировочного коэффициента (п.12.1) проводить не нужно.

Контроль осуществляется путем анализа модельной смеси, приготовленной на термодиффузионном генераторе, укомплектованном источниками микропотока по ТУ ИБЯЛ. 418319.013-2001, например, по источнику микропотока циклогексана (эталонный материал ВНИИМ № 06.04.047) или по источнику микропотока бутилацетата (эталонный материал ВНИИМ № 06.04.006). Массовая концентрация определяемых веществ в смеси должна находиться в диапазоне МВИ и устанавливаться с относительной погрешностью не более ± 8 %.

Выполнение измерений и обработка их результатов проводятся в соответствии с п.п. 10, 11 методики. Отбирают две пробы. Результаты контроля считают положительными при выполнении условий:

$$\frac{\left|X_i' - X_i''\right|}{X_i} \times 100 \le d_2 \qquad (18)$$

$$\frac{\left|X_i - X_i^{з}\right|}{X_i^{з}} \cdot 100 \le N \qquad (19)$$

где: X_i и $X_i^{з}$ – измеренное и заданное значение массовой концентрации вещества в контрольной смеси, мг/м^3;

N – норматив контроля, N=22 %.

При отрицательных результатах контроля выясняют причины получения неудовлетворительного результата и повторяют контроль.

13 Оформление результатов измерений

Результат измерения записывают в виде: $(X_i \pm U_i)$ мг/м^3,

где $U_i=0,25 \cdot X_i$, мг/м^3.

Примеры записи результата измерений:

$X_i= (1,05 \pm 0,25) \cdot 10^{-2}$ мг/м^3, P=0,95;

$X_i= (10,3 \pm 2,5)$ мг/м^3, P=0,95;

$X_i= (81 \pm 20)$ мг/м^3, P=0,95.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

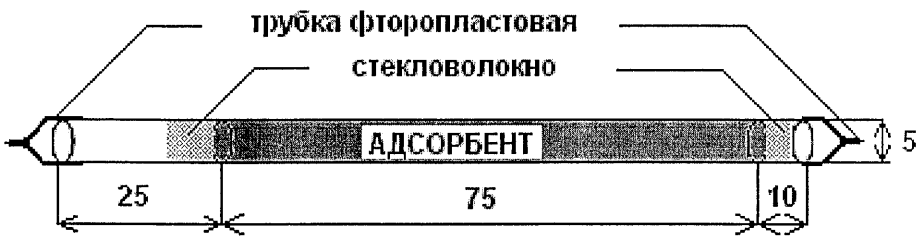


Рис.1. Схема кварцевой сорбционной трубки для отбора проб воздуха

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Абсолютные времена удерживания полученные на хроматографе «КРИСТАЛЛ-2000М», оснащенном двумя пламенно-ионизационными детекторами и двумя кварцевыми капиллярными колонками длиной 30 м, внутренним диаметром 0.53 мм, толщиной пленки 3 мкм (DB-1, ZB-624).

Температурная программа 40^0С-240 сек-20^0С/мин-230^0С-1290 сек.

№	Определяемое вещество	Сорбент*	Группа растворов при выполнении градуировки	Абсолютные времена удерживания (± 5 %), мин	
				DB-1	ZB-624
1	Бута-1,3-диен (дивинил)	5	V (отдельно)	1,68	1,69
2	2-Метилбута-1,3-диен (изопрен)	5	II	2,64	2,72
3	Метилацетат	3,6	I	2,78	3,38
4	2-Метоксиэтанол (метилцеллозольв)	3,6	II	4,71	5,98
5	Метилпропионат	1,3	I	4,68	5,49
6	Циклогексан	1, 3	III	5,35	5,43
7	1-метилэтилацетат (изопропилацетат)	1,6	I	5,37	5,98
8	1-Метоксипропан-2-ол (альфа-метиловый эфир пропиленгликоля)	1,3	II	5,59	6,54
9	Этан-1,2-диол (этиленгликоль)	1, 4	III	6,00	7,93
10	Этилпропионат	1	II	6,25	6,83
11	Пропилацетат	1, 2, 3	I	6,25	6,86
12	Метилбутаноат	1, 3	I	6,40	6,97
13	Пропионовая кислота	1, 4	III	6,12	7,91
14	4-Метилпентан-2-он (метилизобутилкетон)	1	I	6,67	7,48
15	1-Этоксипропан-2-ол	1,3	II	6,97	7,65
16	Пропан-1,2-диол (пропиленгликоль)	1, 4	III	6,89	8,42
17	2-(1-метилэтокси)этанол (изопропилцеллозольв)	1, 2	II	7,19	7,94
18	Изобутилацетат	1, 2	I	7,26	8,00
19	Этилбутаноат	1, 2	II	7,70	8,12
20	н-Бутилацетат	1, 2	I	7,82	8,28
21	Гексан-1-ол	1, 2	I	8,59	9,25
22	Пентановая кислота	1, 4	IV	8,68	9,95
23	2-Этоксиэтиловый эфир уксусной кислоты	1, 2, 3	I	8,90	9,47
24	2-Бутоксиэтанол (бутилцеллозольв)	1, 2, 3	II	9,11	9,75
25	Пентилацетат (амилацетат)	1, 3	II	9,10	9,60
26	Бензальдегид	1, 3	I	9,67	10,51
27	1,3,5-триметилбензол (мезитилен)	1, 2	I	9,92	10,12
28	Гексановая кислота (капроновая)	1, 4	IV	9,81	10,85
29	2-Этилгексан-1-ол	1, 2	III	10,14	10,58
30	Бензилкарбинол (бензиловый спирт)	1, 2	III	10,54	11,52
31	Октан-1-ол	1, 2	I	10,83	11,30
32	1,2,4,5-тетраметилбензол (дурол)	1, 2	II	11,52	11,71
33	Оксидибензол (дифениловый эфир)	1, 2	III	13,85	14,40

*1 – Тенакс ТА; 2 – Тенакс GR; 3 – Полисорб-10; 4 – Силохром С-120, 5- молекулярные сита NaX, 6- Хромосорб 102 (106);

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

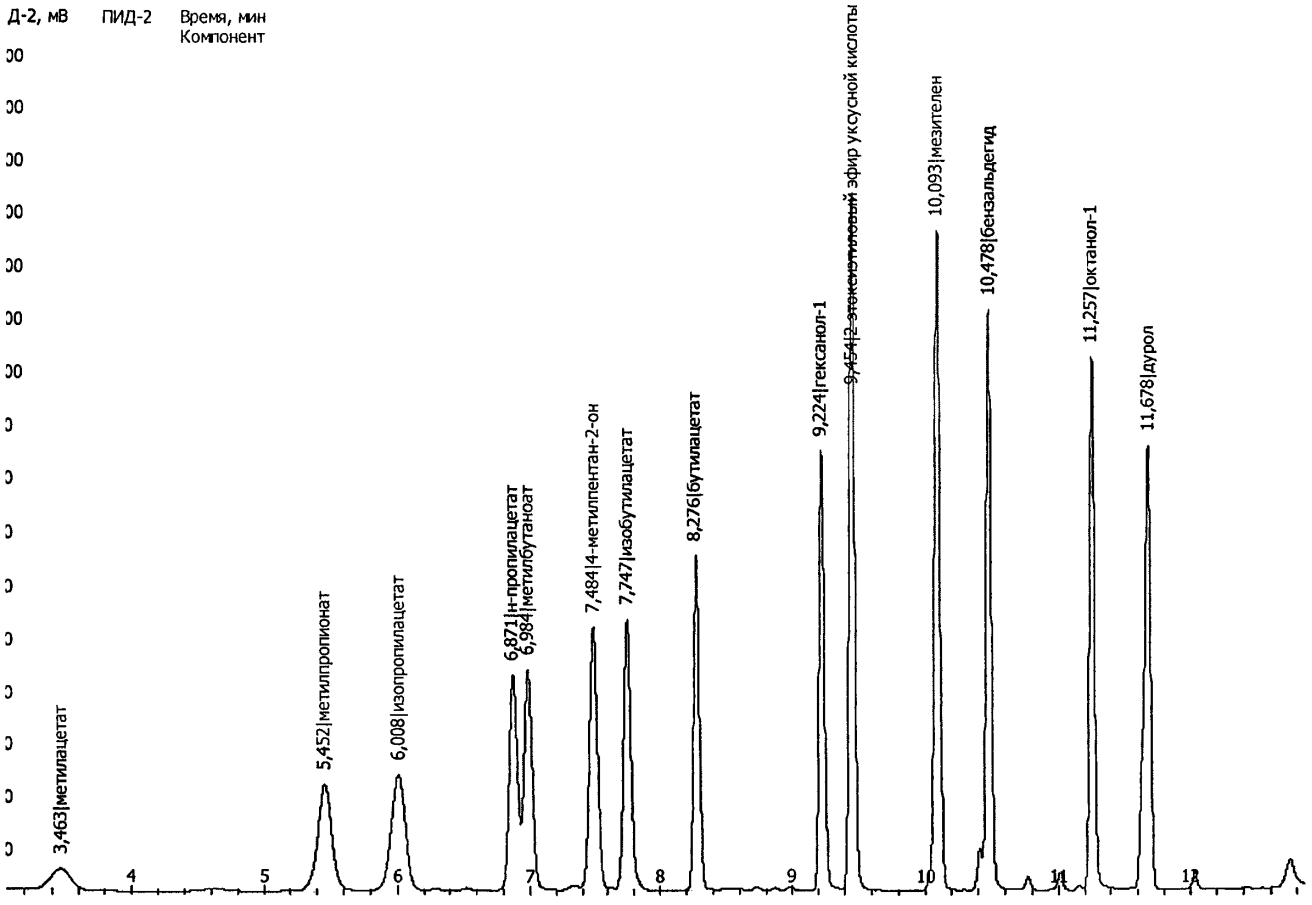


Рис.3а. Типичная хроматограмма десорбата модельных смеси органических соединений (метилацетата, метилпропионата, изопропилацетата, метилбутирата, н-пропилацетата, 4-метилпентан-2-она, изобутилацетата, н-бутилацетата, н-гексанола, 2-этоксиэтилового эфира уксусной кислоты, мезителена, бензальдегида, октан-1-ола, дурола). Капиллярная колонка ZB-624 (30 м, 0.53 мм внутренний диаметр, толщина пленки 3 мкм). Программирование температуры (начальная 40 ^{0}C, 4 мин., конечная 230 ^{0}C, нагрев 20 ^{0}C/мин). Модельный раствор нанесен на кончик концентратора. Далее на все хроматограммах температурная программа аналогична.

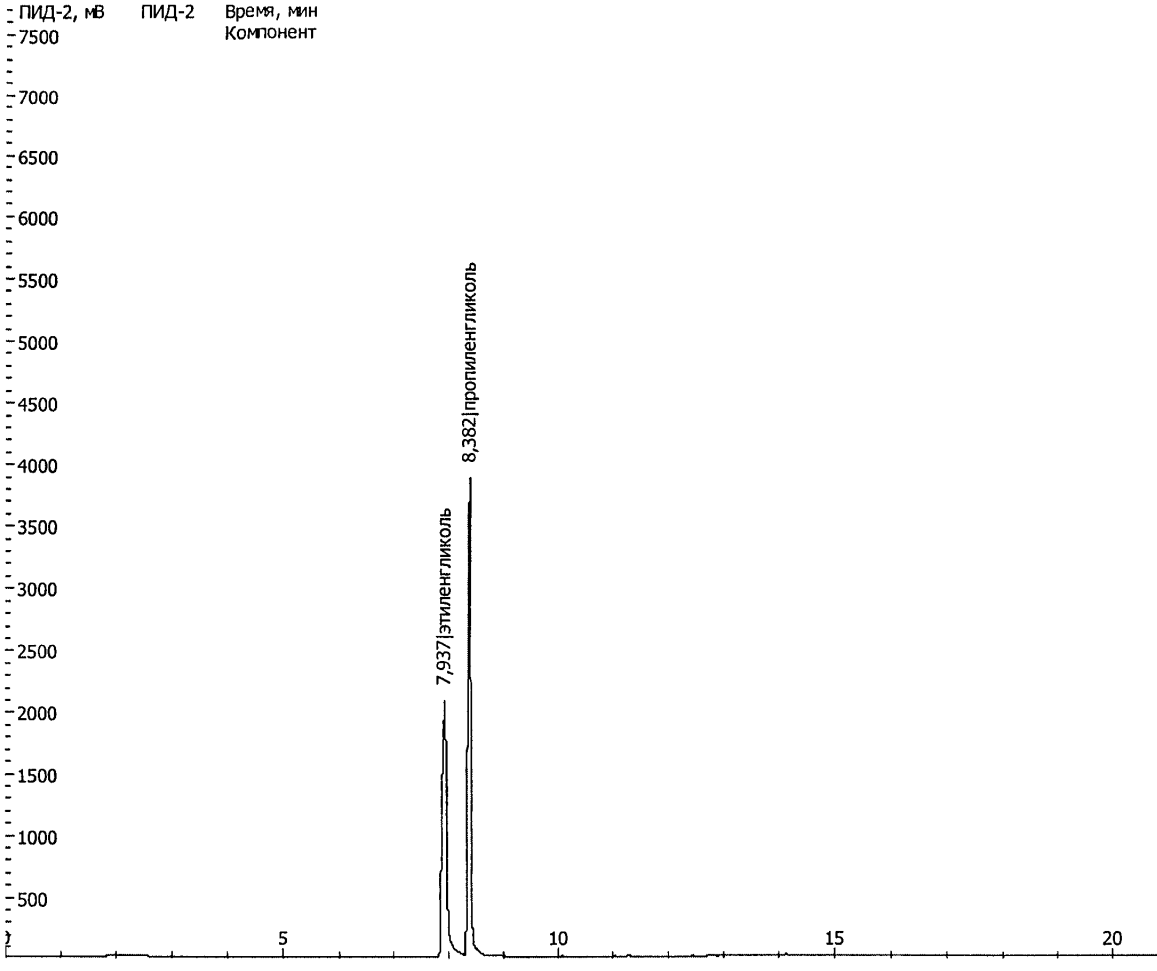


Рис.3б. Типичная хроматограмма десорбата модельных смеси органических соединений (1,2-этандиола, 1,2-пропандиола).
Капиллярная колонка ZB-624 (30 м, 0.53 мм внутренний диаметр, толщина пленки 3 мкм).

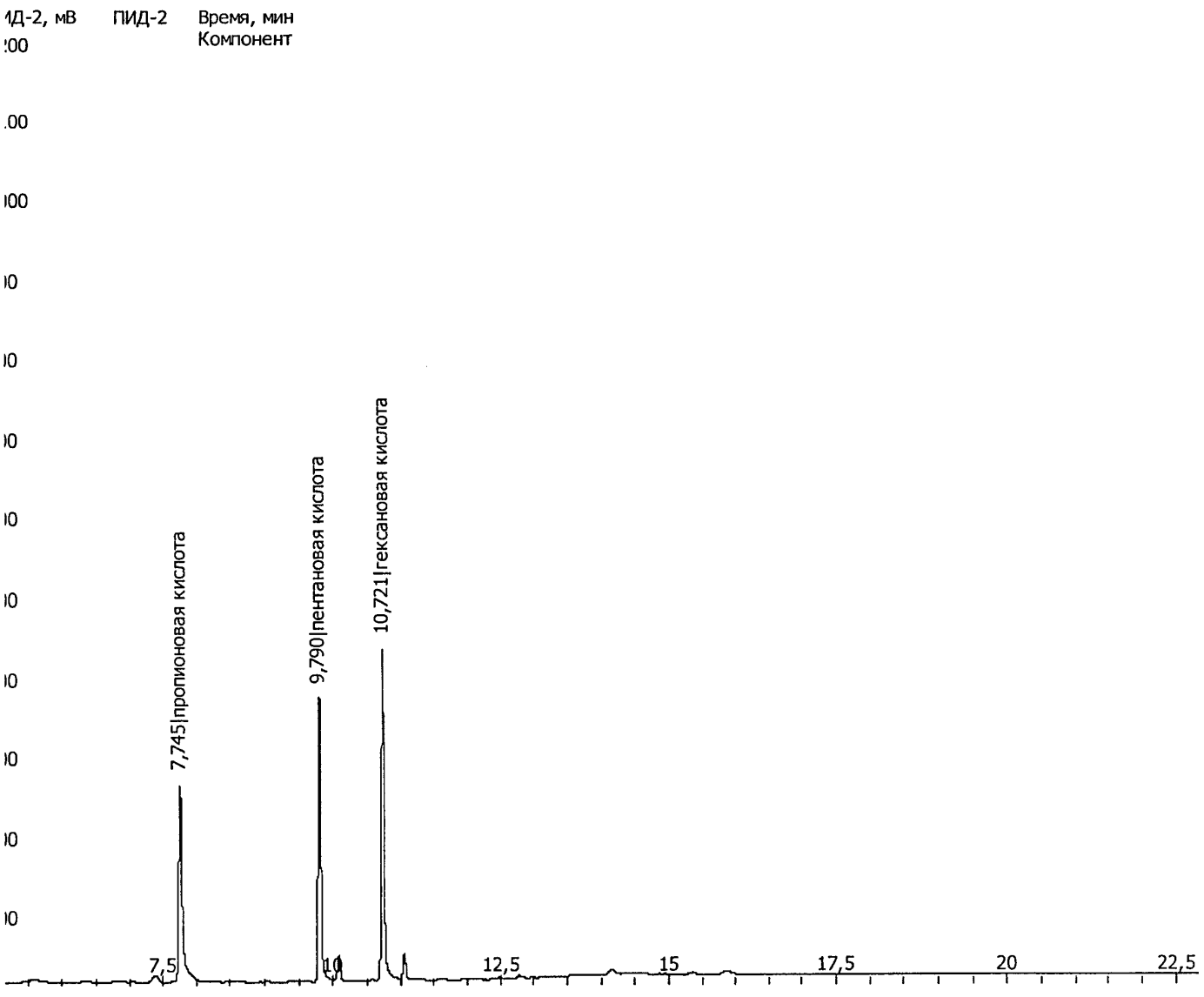


Рис.3в. Типичная хроматограмма десорбата модельных смеси органических соединений (пропионовой, пентановой и гексановой кислот).
Капиллярная колонка ZB-624 (30 м, 0.53 мм внутренний диаметр, толщина пленки 3 мкм).

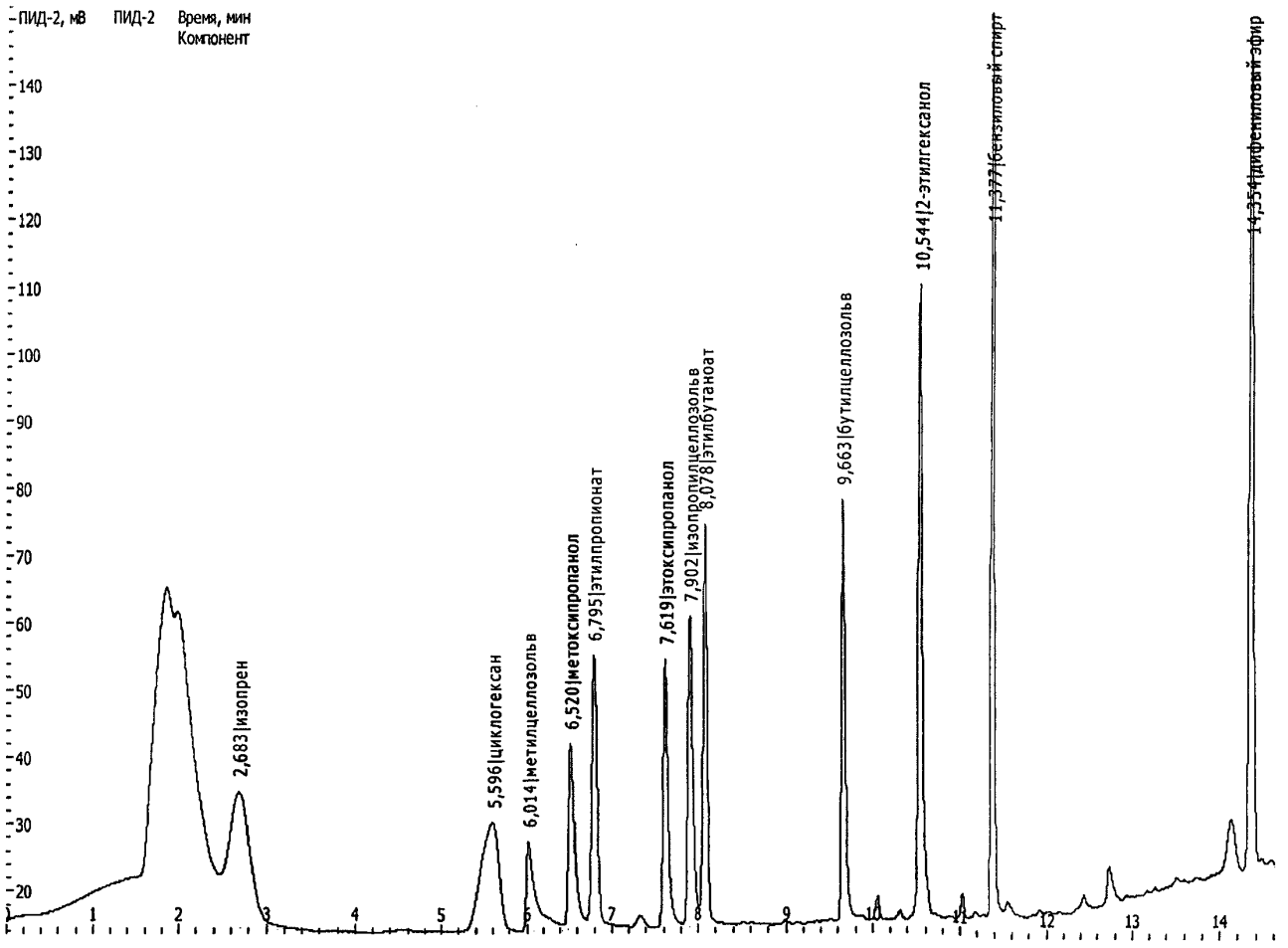


Рис.3г. Типичная хроматограмма десорбата модельных смеси органических соединений (изопрена, циклогексана, метилцеллозольва, метоксипропанола, этилпропионата, этоксипропанола, изопропилцеллозольва, этилбутирата,бутилцеллозольва, 2-этилгексанола, бензилового спирта, дифенилового эфира).

Капиллярная колонка ZB-624 (30 м, 0.53 мм внутренний диаметр, толщина пленки 3 мкм).

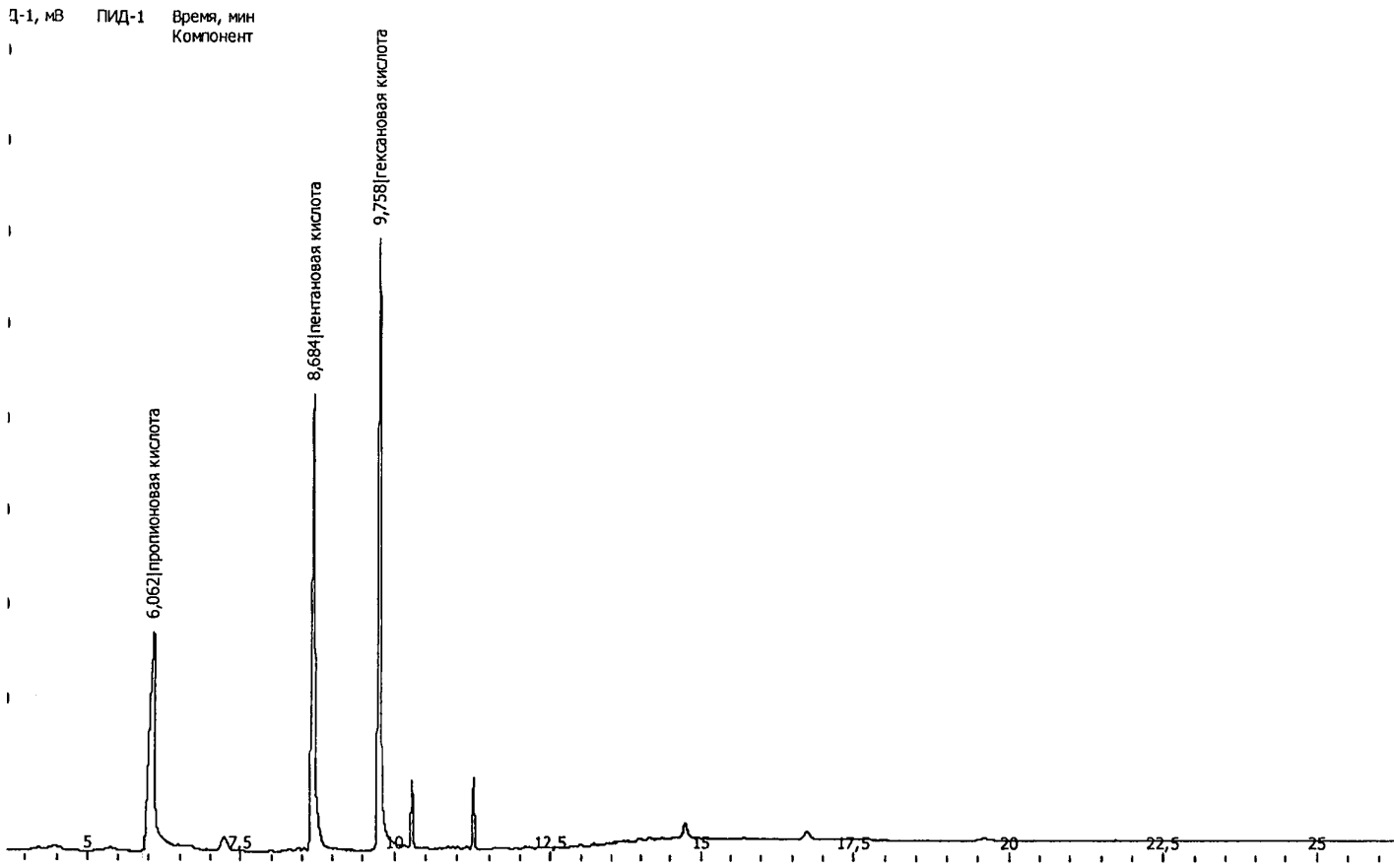


Рис.3д. Типичная хроматограмма десорбата модельных смеси органических соединений (пропионовой, пентановой и гексановой кислот).
Капиллярная колонка DB-1 (30 м, 0.53 мм внутренний диаметр, толщина пленки 3 мкм).

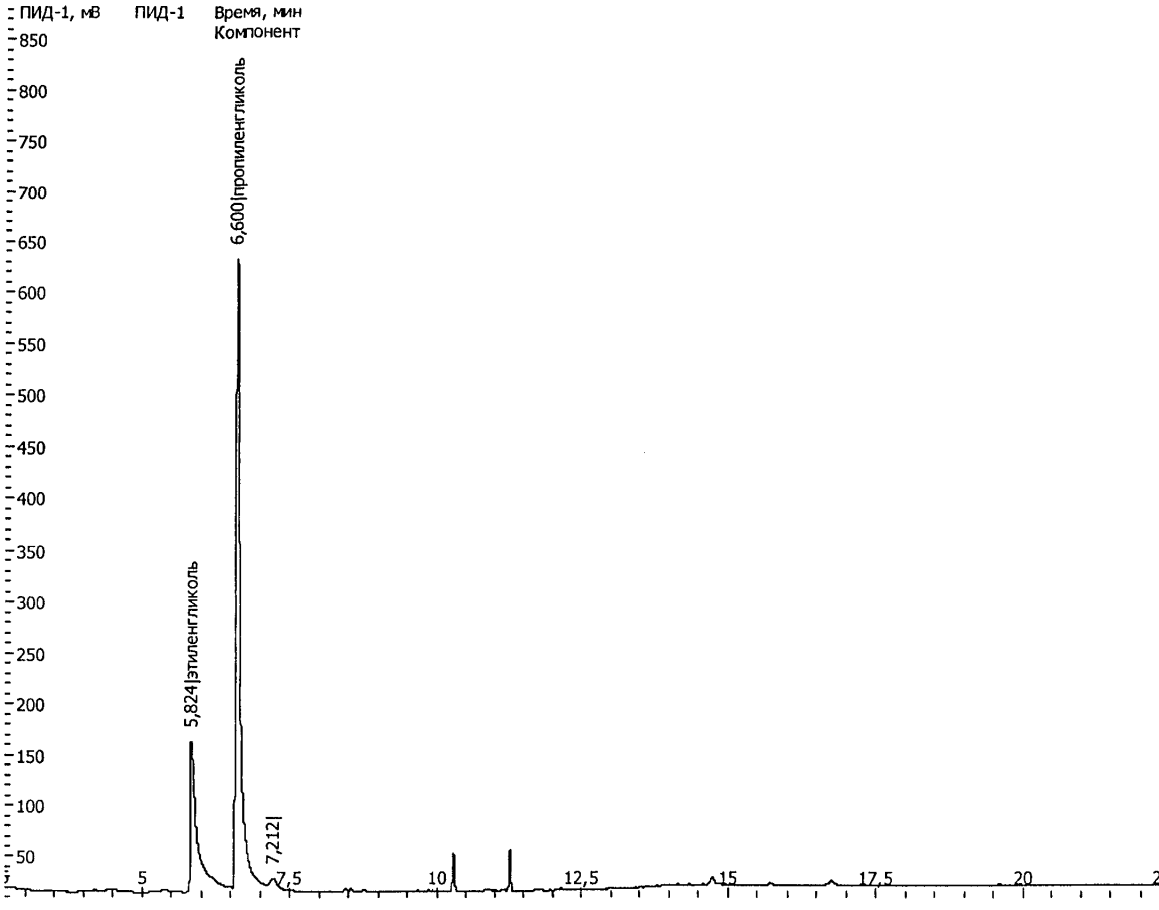


Рис.3е. Типичная хроматограмма десорбата модельных смеси органических соединений (этан-1,2-диола, пропан-1,2-диола).

Капиллярная колонка DB-1 (30 м, 0.53 мм внутренний диаметр, толщина пленки 3 мкм).

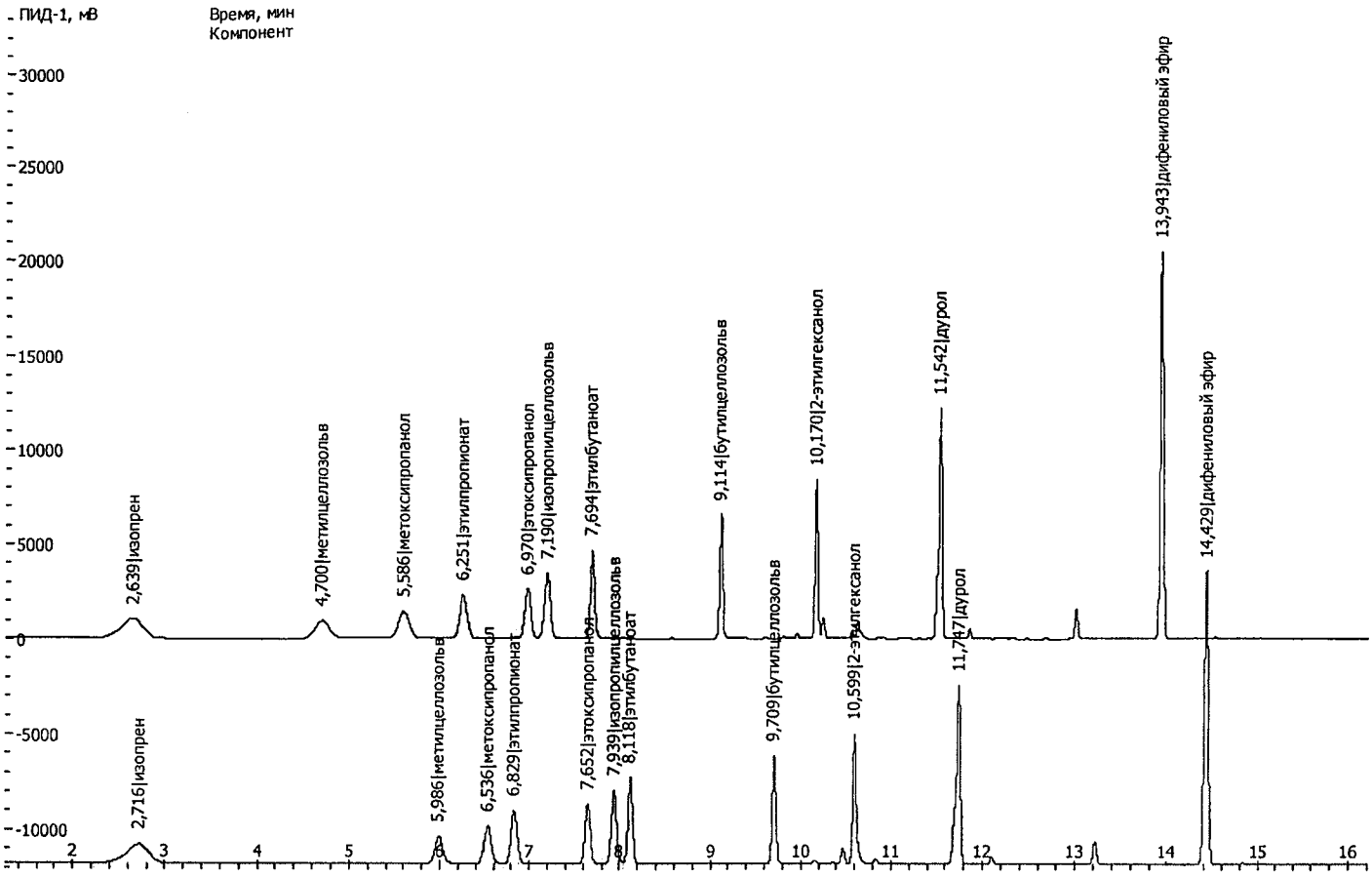


Рис.3ж. Типичные хроматограмма десорбата модельных смеси органических соединений (изопрена, метилцеллозольва, метоксипропанола, этилпропионата, этоксипропанола, изопропилцеллозольва, этилбутирата, бутилцеллозольва, 2-этилгексанола, дурола, дифенилового эфира).

Капиллярная колонка DB-1 (верхняя), ZB-624 (нижняя хроматограмма).

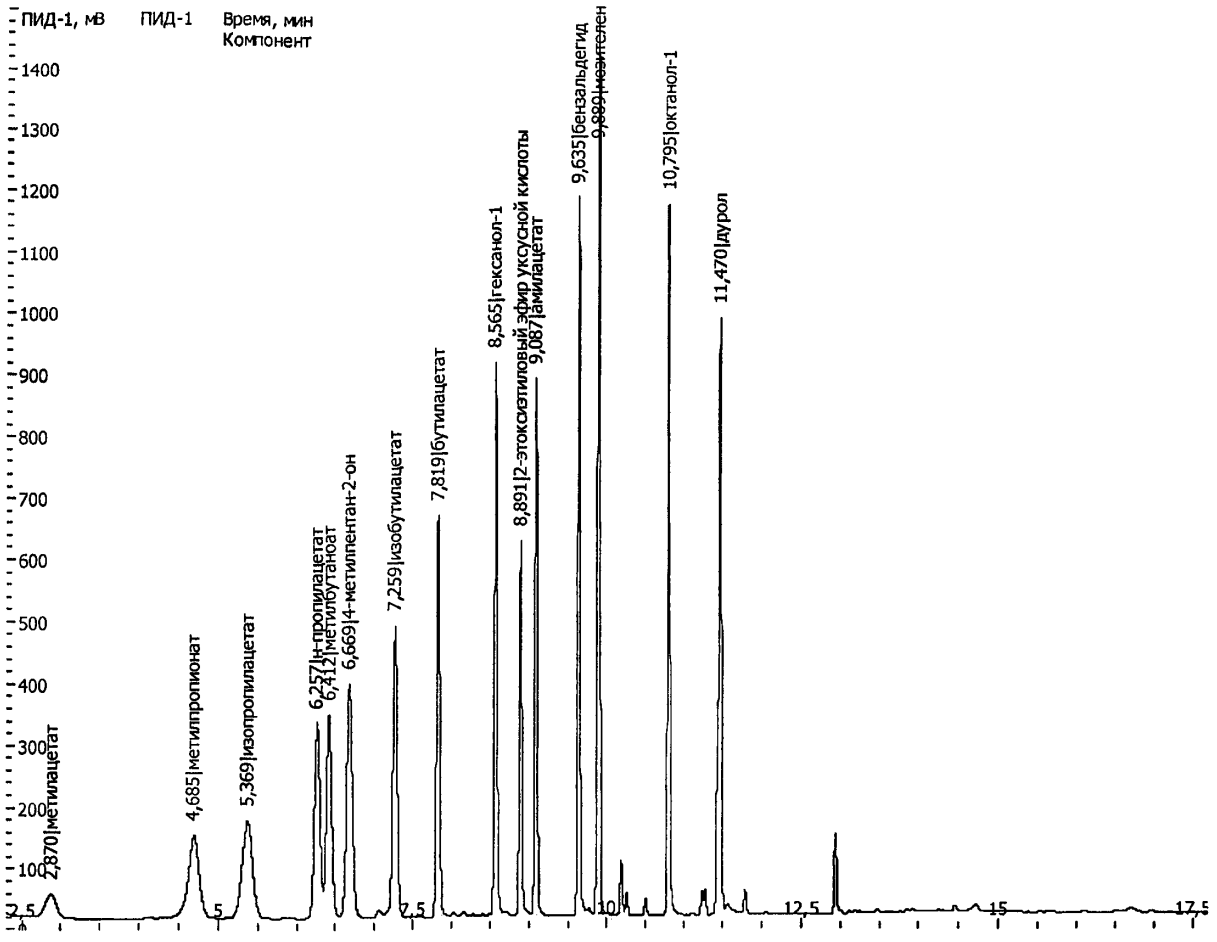


Рис.3з. Типичные хроматограмма десорбата модельных смеси органических соединений (метилацетата, метилпропионата, изопропилацетата, н-пропилацетата, метилбутирата, 4-метилпентан-2-она, изобутилацетата, н-бутилацетата, н-гексанола, 2-этоксиэтилового эфира уксусной кислоты, амилацетат, мезителена, бензальдегида, мезителен, октан-1-ола, дурола).

Капиллярная колонка DB-1 (30 м, 0.53 мм внутренний диаметр, толщина пленки 3 мкм).

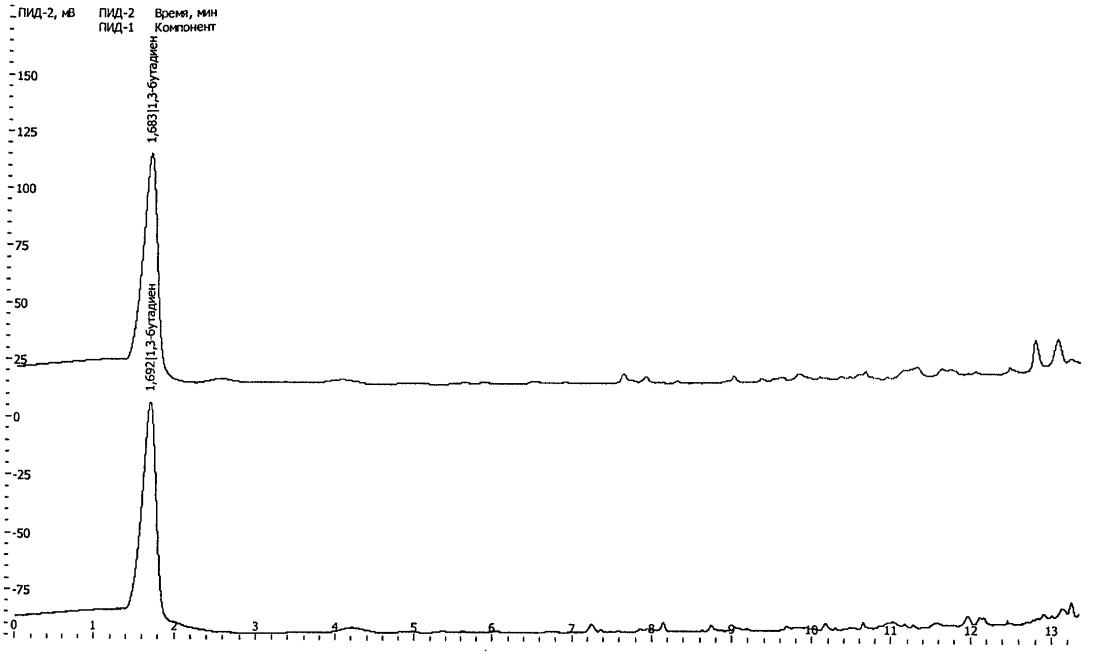


Рис.3и. Типичные хроматограмма десорбата модельных смеси органических соединений (1,3-бутадиена).

Капиллярная колонка DB-1 (нижняя) ZB-624 (верхняя хроматограмма)

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

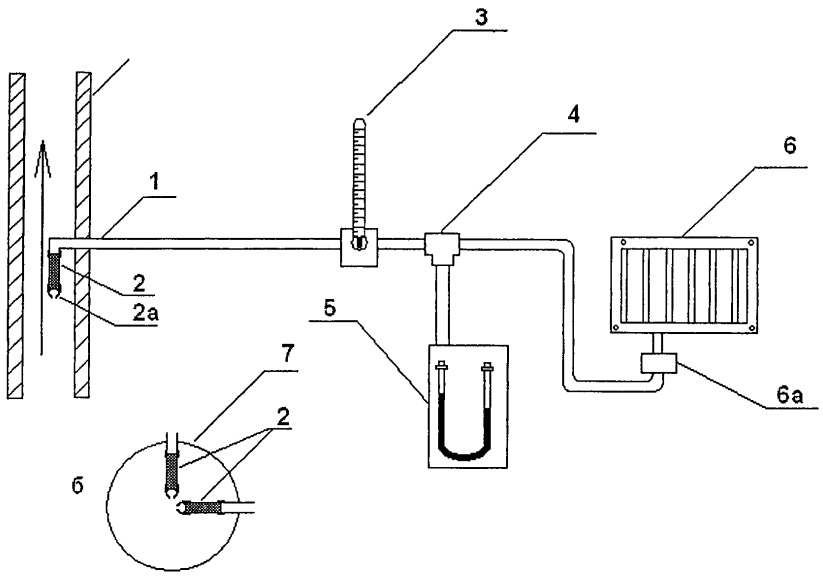


Рис.5 Схема отбора проб промышленных выбросов на сорбционные трубки; ***б*** – схематическое положение пробоотборных трубок в газоходе при отборе проб в промышленных выбросах (1-пробоотборная трубка, 2- сорбционная трубка; 2а- наконечник; 3-термометр; 4-тройник; 5-ртутный манометр; 6-аспиратор; 6а-газовый счетчик; 7-газоход).

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

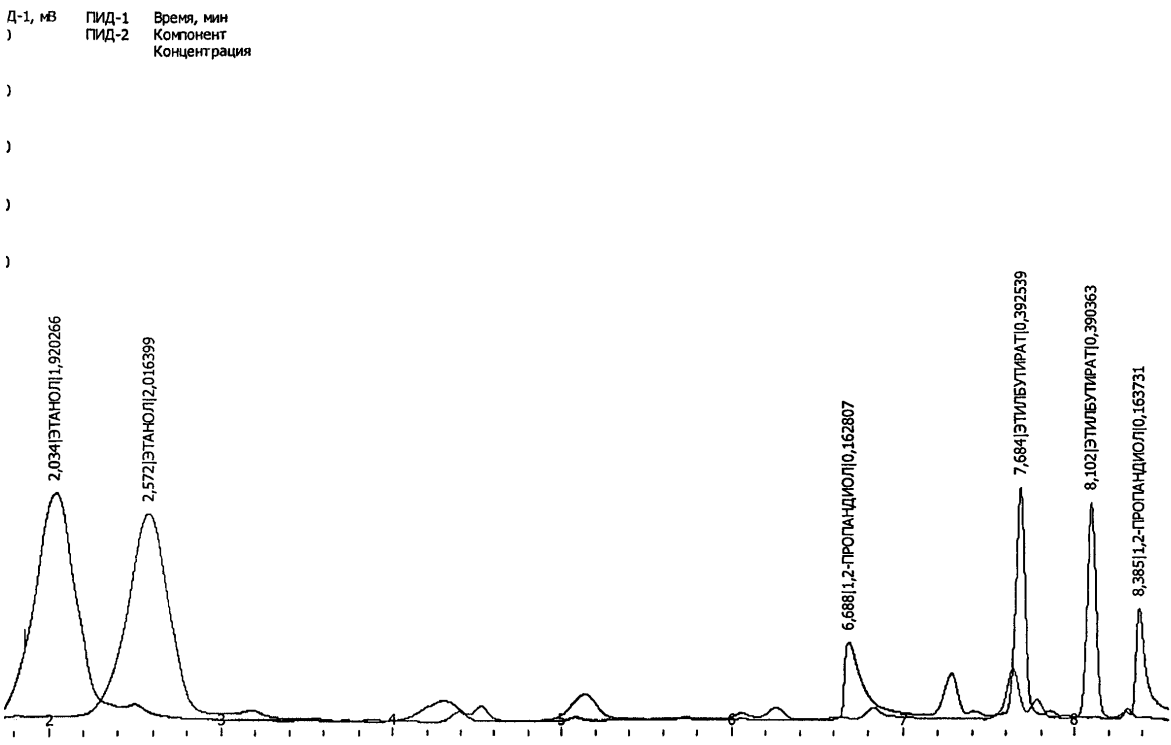


Рис.5а. Типичная хроматограмма десорбата компонентов из пробы воздуха (промышленные выбросы ОАО «Комбинат химико-пищевой ароматики», участок приготовления жидких ароматизаторов, общеобменная вытяжка из участка).
Капиллярные колонки DB-1 и ZB-624 (30 м, 0.53 мм внутр.диаметр., 3 мкм). Программирование температуры (начальная 40 ^{0}C, 4 мин., конечная 230 ^{0}C, нагрев 20 ^{0}C/мин).
Объем пробы воздуха 200 см^3.

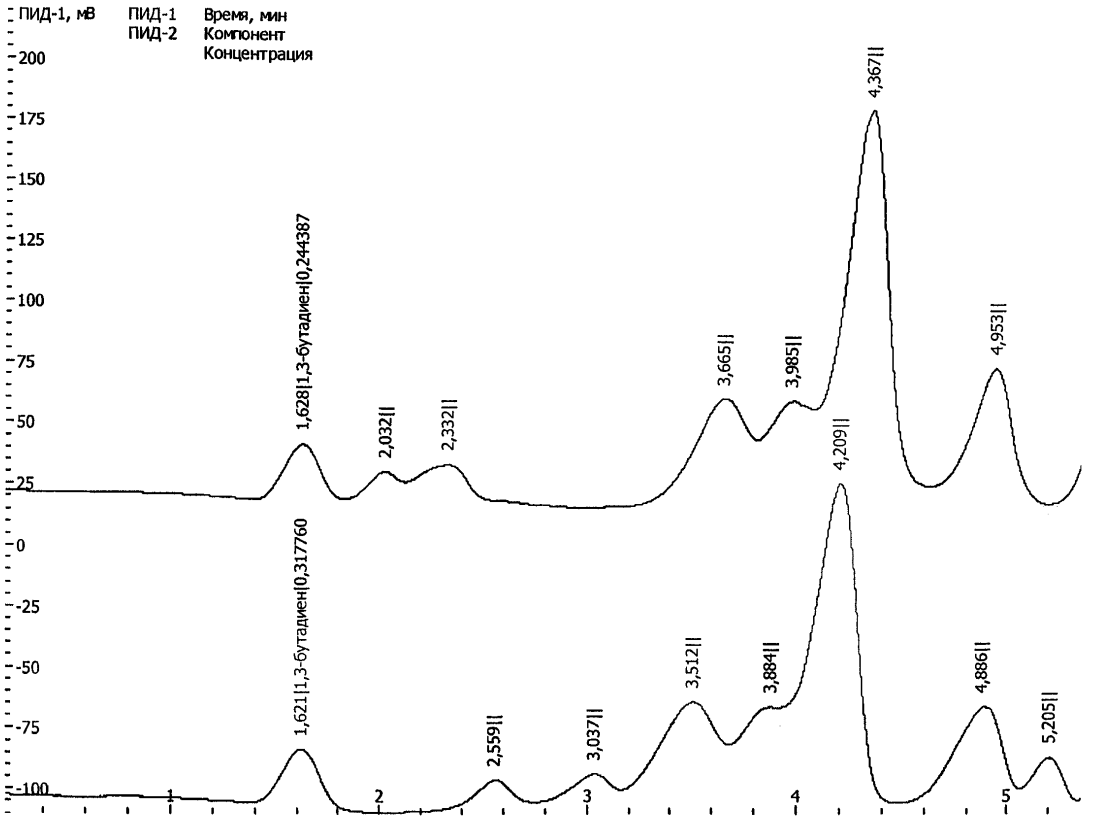


Рис.5б. Типичная хроматограмма десорбата компонентов из пробы воздуха (рабочая зона «НИИСК им.Лебедева»).

Капиллярные колонки DB-1 и ZB-624 (30 м, 0.53 мм внутр.диаметр, 3 мкм). Программирование температуры (начальная 40 ^{0}C, 4 мин., конечная 230 ^{0}C, нагрев 20 ^{0}C/мин). Концентратор с Полисорбом-1. Объем пробы воздуха 500 см^3.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
"ВНИИМ им.Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА"
190005, Россия; г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19
Факс: 7 (812) 713-01-14, телефон: 7 (812) 251-76-01, e-mail: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 242/120-08

11135

Методика выполнения измерений массовой концентрации органических веществ, разработанная ООО "Научно-производственная и проектная фирма ЭКОСИСТЕМА" (197342, г. Санкт-Петербург, наб. Чёрной речки, 41) и регламентированная в документе М 22 «Методика выполнения измерений массовой концентрации органических веществ (33-х соединений) в промышленных выбросах в атмосферу, в воздухе рабочей зоны и в атмосферном воздухе газохроматографическим методом» (Санкт-Петербург, 2008, 38 стр.), аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ.

В результате аттестации МВИ установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на обратной стороне свидетельства.

Дата выдачи свидетельства 26 декабря 2008 г.

Руководитель научно-исследовательского отдела государственных эталонов в области физико-химических измерений Л.А.Конопелько

Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственная и проектная фирма «ЭКОСИСТЕМА» Санкт-Петербург

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Диапазон измерений массовой концентрации бензальдегида, метилацетата, 1-метилэтилацетата, пропилацетата, изобутилацетата, н-бутилацетата, пентилацетата, 2-метилбута-1,3-диена, гексан-1-ола, 2-этилгексан-1-ола, октан-1-ола, бензилкарбинола, пентановой кислоты, 2-этоксиэтилового эфира уксусной кислоты, 2-метоксиэтанола, 2-(1-метилэтокси)этанола, 2-бутоксиэтанола, 1,3,5-триметилбензола, 1,2,4,5-тетраметилбензола, оксидибензола, 1-метоксипропан-2-ола, 1-этоксипропан-2-ола, 4-метилпентан-2-она, циклогексана, метилбутаноата, этилбутаноата, метилпропионата, этилпропионата, этан-1,2-диола, пропан-1,2-диола бута-1,3-диена от 0,010 до 100 мг/м^3.

Диапазон измерений массовой концентрации пропионовой и гексановой кислот от 0,005 до 100 мг/м^3.

Расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата k=2)

Пром. выбросы	Атмосферный воздух	Воздух рабочей зоны	
$U_i=0,25\cdot X_i$, мг/м^3	$U_i=0,25\cdot X_i$, мг/м^3	от 0,005 до 0,10 мг/м^3	св.0,10 до 100 мг/м^3
		$U_i=0,30\cdot X_i$, мг/м^3	$U_i=0,25\cdot X_i$, мг/м^3
где X_i - массовая концентрация i-ого вещества, мг/м^3			
Указанная неопределенность соответствует границам относительной погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.			

Бюджет неопределённости приведён в приложении к свидетельству.

НОРМАТИВЫ КОНТРОЛЯ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Наименование операции	№ пункта в документе на МВИ	Контролируемая характеристика	Норматив контроля, % P=0,95
Проверка приемлемости выходных сигналов хроматографа (площадей пиков)	8.6.2.3	Модуль разности выходных сигналов хроматографа при 3-х вводах градуирочной смеси, отнесенный к среднему арифметическому	40
Проверка приемлемости градуировочной характеристики	8.6.2.5	Модуль отклонения площади пика определяемого вещества от значения, рассчитанного по градуировочной характеристике, отнесённый к этому значению	15
Контроль градуировочной характеристики	12.1	Модуль отклонения результата измерения массы определяемого вещества, нанесённого на сорбционную трубку, от заданного значения, отнесённый к этому значению (для двух контрольных точек)	17
Проверка приемлемости результатов параллельных определений	11.1	Модуль разности результатов параллельных определений массовой концентрации компонента, отнесенный к среднему арифметическому	30
Контроль точности	12.2.	Модуль относительного отклонения результата измерений массовой концентрации органического вещества в контрольной газовой смеси от приписанного значения.	22

Ведущий инженер О.В. Ефремова

Приложение к свидетельству об аттестации № 242/120-08 от 26.12.2008

Основные расчетные формулы для измерений массовой концентрации органических соединений в промышленных выбросах:

$$\overline{X_i} = \frac{X_i' + X_i''}{2}; \; X_i' = \frac{S'_i - B_i}{A_i \cdot V_0} \cdot f_{пр} \cdot f_{извл};$$

$S_i = A_i Q_i + B_i$;

$Q_i = C_i \cdot v$;

$f_{пр}$ - *фактор, учитывающий возможный проскок;*

$f_{извл}$ - *фактор, учитывающий возможную неполную десорбцию;*

$$V_0 = \frac{V \cdot 273 \cdot (P \pm \Delta P)}{(273 + t) \cdot 101{,}33}$$

Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации органических соединений в промышленных выбросах

№	Источник неопределенности		Тип оценки	Относительная стандартная неопределенность, %
1	Градуировочная характеристика	Чистота исходного вещества	B	1,2
		Приготовление градуировочных растворов	B	0,8
		Дозирование градуировочного раствора	B	2,9
		Экспериментальная оценка градуировочных коэффициентов	B	7,5
2	Объём пробы	Измерение расхода	B	2,9
		Измерение времени	B	0,02
		Измерение температуры	B	0,2
		Измерение давления	B	0,1
3	Возможный проскок		B	3,5
4	Неполная десорбция (извлечение)		B	0,6
5	Сходимость результатов измерений		A	$11/\sqrt{2} = 7{,}8$
Суммарная стандартная неопределенность				12,2
Расширенная неопределенность (k=2)				24,4 **Принято 25**

Примечание - Оценка типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений; Оценка типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
Научно-производственная и проектная фирма «ЭКОСИСТЕМА»
САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

Основные расчетные формулы для измерений массовой концентрации органических соединений в воздухе рабочей зоны:

$$X_i = \frac{S_i - B_i}{A_i \cdot V_0} \cdot f_{пр} \cdot f_{изал};$$

$S_i = A_i Q_i + B_i$;

$Q_i = C_i \cdot v$;

$f_{пр}$ - *фактор, учитывающий возможный проскок;*

$f_{изал}$ - *фактор, учитывающий возможную неполную десорбцию;*

$$V_0 = \frac{V \cdot 293 \cdot P}{(273 + t) \cdot 101{,}33}$$

Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации органических соединений в воздухе рабочей зоны:

№	Источник неопределенности		Тип оценки	Относительная стандартная неопределенность, %	
				от 0,005 до 0,10 мг/м^3	св.0,10 до 100 мг/м^3
1	Градуировочная характеристика	Чистота исходного вещества	B	1,2	
		Приготовление градуировочных растворов	B	0,8	
		Дозирование градуировочного раствора	B	2,9	
		Экспериментальная оценка градуировочных коэффициентов	B	7,5	
2	Объём пробы	Измерение расхода	B	2,9	
		Измерение времени	B	0,02	
		Измерение температуры	B	0,2	
		Измерение давления	B	0,1	
3	Возможный проскок		B	3,5	
4	Неполная десорбция (извлечение)		B	0,6	
5	Сходимость результатов измерений		A	11	7,9
Суммарная стандартная неопределенность				**14,5**	**12,3**
Расширенная неопределенность (k=2)				**29 Принято 30**	**24,6 Принято 25**

Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственная и проектная фирма «ЭКОСИСТЕМА» * САНКТ-ПЕТЕРБУРГ *

Основные расчетные формулы для измерений массовой концентрации органических соединений в атмосферном воздухе

$$X_i = \frac{Q_{i1} + Q_{i2}}{V_0};\ Q_{i1} = \frac{S_{i1} - B_i}{A_i} \cdot f_{извл};$$

$S_i = A_i Q_i + B_i$;

$Q_i = C_i \cdot v$;

$f_{извл}$ - *фактор, учитывающий возможную неполную десорбцию;*

$$V_0 = \frac{V \cdot 273 \cdot P}{(273 + t) \cdot 101{,}33}$$

Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации органических соединений в атмосферном воздухе

№	Источник неопределенности		Тип оценки	Относительная стандартная неопределенность, %
1	Градуировочная характеристика	Чистота исходного вещества	B	1,2
		Приготовление градуировочных растворов	B	0,8
		Дозирование градуировочного раствора	B	2,9
		Экспериментальная оценка градуировочных коэффициентов	B	7,5
2	Объём пробы	Измерение расхода	B	2,9
		Измерение времени	B	0,02
		Измерение температуры	B	0,2
		Измерение давления	B	0,1
3	Неполная десорбция (извлечение)		B	0,6
4	Сходимость результатов измерений		A	9,0
Суммарная стандартная неопределенность				**12,5**
Расширенная неопределенность (k=2)				**25** **Принято 25**

Ведущий инженер Ефремова О.В

Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственная и проектная фирма «ЭКОСИСТЕМА» Санкт-Петербург

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

Федеральное государственное унитарное предприятие "Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха" ФГУП "НИИ Атмосфера"

Federal State Unitary Enterprise "Scientific Research Institute of Atmospheric Air Protection" FSUE "SRI Atmosphere"

194021, г.Санкт-Петербург,
ул.Карбышева, 7
тел.: (812) 297-8662
факс: (812) 297-8662
E-mail: gost.e-ecolog.ru
ОКПО: 23126426 ОКОГУ: 13376
ОГРН: 1027801575724 ИНН: 7802038234

194021, St.Petersburg, Russia,
Karbyshev st, 7
Phone.: (812) 297-8662
Fax: (812) 297-8662
E-mail: gost.e-ecolog.ru

ЭКСПЕРТНОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

№ 09-2/261
от 03.07.2008 г.

В ФГУП «НИИ Атмосфера» рассмотрена «Методика выполнения измерений массовой концентрации органических веществ (**33 соединений**) в промышленных выбросах в атмосферу, в воздухе рабочей зоны и в атмосферном воздухе газохроматографическим методом. М22», разработанная ООО " ЭКОСИСТЕМА".

По результатам экспертизы методика соответствует требованиям действующих государственных стандартов и других нормативных документов в области охраны атмосферного воздуха и может быть использована для измерения массовой концентрации 33 органических веществ в диапазонах, перечисленных ниже.

№ п/п	Определяемое вещество	Диапазон измеряемых концентраций, мг/м^3
1.	Бензальдегид	0,010-100
2.	Метилацетат	0,010-100
3.	1-Метилэтилацетат (изопропилацетат)	0,010-100
4.	н-Пропилацетат	0,010-100
5.	Изобутилацетат	0,010-100
6.	н-Бутилацетат	0,010-100
7.	Пентилацетат (н-Амилацетат)	0,010-100
8.	2-Метилбута-1,3-диен (изопрен)	0,010-100
9.	н-Гексанол	0,010-100
10.	2-Этилгексанол	0,010-100
11.	Октан-1-ол	0,010-100
12.	Бензилкарбинол (бензиловый спирт)	0,010-100
13.	Пропионовая кислота	0,005-100
14.	Пентановая кислота (валериановая)	0,010-100
15.	Гексановая кислота (капроновая)	0,005-100



16.	2-Этоксиэтиловый эфир уксусной кислоты (2-этоксиэтилацетат)	0,010-100
17.	2-Метоксиэтанол (метилцеллозольв)	0,010-100
18.	2-(1-Метилэтокси)этанол (изопропилцеллозольв)	0,010-100
19.	2-Бутоксиэтанол (бутилцеллозольв)	0,010-100
20.	1,3,5-триметилбензол (мезитилен)	0,010-100
21.	1,2,4,5-тетраметилбензол (дурол)	0,010-100
22.	Оксидибензол (дифениловый эфир)	0,010-100
23.	1-Метоксипропан-2-ол (альфа-метиловый эфир пропиленгликоля)	0,010-100
24.	1-Этоксипропан-2-ол	0,010-100
25.	4-Метилпентан-2-он (метилизобутилкетон)	0,010-100
26.	Циклогексан	0,010-100
27.	Метилбутаноат	0,010-100
28.	Этилбутаноат	0,010-100
29.	Метилпропионат	0,010-100
30.	Этилпропионат	0,010-100
31.	(Этан-1,2-диол) этиленгликоль	0,010-100
32.	Пропан-1,2-диол (пропиленгликоль)	0,010-100
33.	Бута-1,3-диен (дивинил)	0,010-100

Срок действия методики 5 лет.

И.о. директора А.Ю. Недре

Цибульский В.В.
т/ф (812) 3331225

gost.e-ecolog.ru

Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственная и проектная фирма «ЭКОСИСТЕМА» Санкт-Петербург