ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 16017-2— 2007

ВОЗДУХ АТМОСФЕРНЫЙ, РАБОЧЕЙ ЗОНЫ И ЗАМКНУТЫХ ПОМЕЩЕНИЙ

Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках

Часть 2

Диффузионный метод отбора проб

ISO 16017-2:2003
Indoor, ambient and workplace air — Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography — Part 2: Diffusive sampling
(IDT)

Издание официальное

БЗ 8—2007/240

Москва
Стандартинформ
2008

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0 — 2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Открытым акционерным обществом «Научно-исследовательский центр контроля и диагностики технических систем» (ОАО «НИЦ КД») на основе собственного аутентичного перевода стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 457 «Качество воздуха»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 28 ноября 2007 г. № 335-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 16017-2:2003 «Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках. Часть 2. Диффузионный метод отбора проб» (ISO 16017-2:2003 «Indoor, ambient and workplace air. Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography. Part 2: Diffusive sampling»).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении F

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

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

© Стандартинформ, 2008

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОЗДУХ АТМОСФЕРНЫЙ, РАБОЧЕЙ ЗОНЫ И ЗАМКНУТЫХ ПОМЕЩЕНИЙ

Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках
Часть 2
Диффузионный метод отбора проб

Indoor, ambient and workplace air. Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography. Part 2. Diffusive sampling

Дата введения — 2008—09—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает общие положения по отбору и анализу проб летучих органических соединений (ЛОС) в воздухе. Стандарт применяют для анализа атмосферного воздуха, воздуха рабочей зоны и замкнутых помещений.

Настоящий стандарт применяют для разнообразных ЛОС, включая углеводороды, галоидзамещенные углеводороды, эфиры, эфиры гликолей, кетоны и спирты. Для отбора проб указанных ЛОС рекомендуется использовать ряд сорбентов[1)], при этом каждый сорбент имеет свою область применения. Для сильно полярных соединений может потребоваться получение их производных (дериватизация). Очень низкокипящие соединения будут задерживаться сорбентами частично, поэтому могут быть оценены лишь качественно. Среднелетучие соединения задерживаются сорбентами полностью, однако могут быть десорбированы лишь частично.

Настоящий стандарт применяют при измерении содержания находящихся в воздухе паров ЛОС в диапазоне значений массовой концентрации индивидуального органического соединения приблизительно от 0,002 до 100 мг/м^3 при времени экспонирования 8 ч либо в диапазоне значений массовой концентрации от 0,3 до 300 мкг/м^3 при времени экспонирования четыре недели.

Верхний предел диапазона измерений обусловлен сорбционной способностью используемого сорбента, линейным динамическим диапазоном детектора и пределом насыщения колонки или возможностями сплит-системы используемого хроматографа. Нижний предел диапазона измерений зависит от уровня шумов детектора и уровня холостых показаний для аналита и(или) от мешающих веществ в сорбционных трубках. Содержание мешающих веществ обычно оценивается на уровне долей нанограмма в сорбентах, таких как правильно подготовленные Tenax GR, углеродные сорбенты типа Carbopack/Carbotrap, карбонизированные молекулярные сита типа Spherocarb или чистый уголь; на уровне нанограммов — в Tenax TA; на уровне от 5 до 50 нг — в других пористых полимерах типа Chromosorb и Porapak.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использована нормативная ссылка на следующий международный стандарт:

ИСО 16000-1:2004 Воздух замкнутых помещений. Часть 1. Отбор проб. Общие положения

[1)] Сорбенты, перечисленные в приложении В и упомянутые в тексте стандарта, применяются согласно настоящему стандарту. Каждый сорбент или иная продукция с указанной торговой маркой считается уникальным(ой) и имеет единственного производителя. Однако эти сорбенты можно приобрести у различных поставщиков. Данная информация приведена для удобства пользователей стандарта и не является рекламой данной продукции. Допускается использовать другую продукцию, если с ее помощью можно получить аналогичные результаты.

Издание официальное

3 Основные положения

Диффузионные пробоотборные устройства экспонируют на воздухе в течение определенного периода времени. Скорость отбора проб определяют путем предварительной калибровки[1)] пробоотборного устройства по градуировочным газовым смесям (см. 8.6). ЛОС в результате диффузии попадает в сорбционную трубку и накапливается на сорбенте (см. приложение А). Собранное ЛОС из каждой трубки десорбируется нагреванием, затем переносится потоком инертного газа-носителя на вход в газовый хроматограф с капиллярной колонкой и пламенно-ионизационным или другим подходящим детектором для анализа. Калибровку аналитической системы проводят введением жидкости или паров ЛОС в сорбционную трубку.

В приложении А приведена информация о возможном насыщении слоя сорбента, влиянии переходного состояния и скорости набегающего потока. В приложении А также объясняется зависимость эффективной скорости поглощения от уровня содержания загрязняющих веществ и времени диффузионного отбора проб для неидеальных сорбентов, которая проявляется в различных значениях, приведенных в таблицах 1 и 2. Более подробная информация по теоретическим основам характеристик диффузионных пробоотборных устройств приведена в [1].

4 Реактивы и материалы

При проведении анализа используют только химические реактивы, имеющие квалификацию «чистый для анализа».

Градуировочные растворы смесей веществ следует приготавливать еженедельно или чаще в случае обнаружения признаков ухудшения качества, например реакций конденсации между спиртами и кетонами.

4.1 Летучие органические соединения для градуировки

ЛОС в виде жидкости (см. 4.7 и 4.8) или паров (см. 4.4 – 4.6) вводят в качестве реактивов в сорбционную трубку для калибровки.

4.2 Растворитель для разбавления

Растворитель для приготовления градуировочных растворов смесей (см. 4.7).

Растворитель должен быть хроматографически чистым. Растворитель не должен содержать соединений, которые элюируются вместе с определяемыми соединениями (см. 4.1).

Примечание — Часто для этих целей используют метанол. Также могут быть использованы растворители, такие как этилацетат или циклогексан, если они не будут вступать в химическую реакцию с ЛОС или давать пиков, сливающихся на хроматограмме с пиками анализируемых компонентов пробы.

4.3 Сорбенты, рекомендуемый размер частиц которых от 0,18 до 0,25 мм (от 60 до 80 меш)

Перед заполнением сорбционных трубок каждый сорбент следует предварительно нагреть в инертной атмосфере в течение всей ночи при температуре не менее чем на 25 °С ниже максимальной рекомендуемой для данного сорбента температуры. Для предотвращения повторного загрязнения охлаждение сорбентов до комнатной температуры, хранение и последующую их загрузку в трубки проводят в чистой атмосфере. По возможности температуру десорбции при анализе поддерживают ниже температуры, используемой для подготовки трубок. Для серийно выпускаемых сорбционных трубок обычно требуется только предварительная подготовка. Следует соблюдать осторожность при удалении использованного сорбента в соответствии с принятыми в лаборатории правилами.

Примечание — Рекомендации по выбору сорбента приведены в приложении С. Возможно использование сорбентов с аналогичными характеристиками. Рекомендации по предварительной подготовке сорбентов и параметрам проведения десорбции приведены в приложении D. В большинстве случаев сорбенты могут использоваться при измерении содержания ЛОС как в воздухе замкнутых помещений, так и в окружающем воздухе и воздухе рабочей зоны.

4.4 Сорбционные трубки для градуировки

Сорбционные трубки для градуировки предпочтительно готовят путем введения требуемых количеств анализируемых соединений в сорбционные трубки из градуировочных газовых смесей (см. 4.5 и 4.6), поскольку данная процедура наиболее полно соответствует реальному отбору проб.

[1)] В Российской Федерации калибровку в данном случае принято называть градуировкой.

Если такой способ получения градуировочных газовых смесей практически недоступен, то сорбционные трубки для градуировки могут быть подготовлены путем введения жидкости с помощью шприца (см. 4.7 и 4.8) при условии, что точность данной методики соответствует одному из требований:

a) устанавливается с использованием методик, которые при введении шприцем позволяют получить значения массовой концентрации, прослеживаемые к первичным эталонам массы и/или объема;

b) может быть подтверждена сличением с образцами сравнения (при наличии);

c) может быть подтверждена сличением с сорбционными трубками для градуировки, подготовленными с использованием градуировочных газовых смесей;

d) может быть подтверждена сличением с результатами, полученными с помощью стандартных методик выполнения измерений.

4.5 Градуировочные газовые смеси с известными значениями массовой концентрации анализируемого(ых) соединения(й)

Градуировочные газовые смеси приготавливают стандартизованными методами. Для этого подходят методы, приведенные в [2] и [3] — [7]. Если методика приготовления не применяется в условиях, которые позволяют установить непрерывную прослеживаемость получаемых значений массовой концентрации к первичным эталонам массы и/или объема или если не может быть гарантирована химическая инертность созданной системы, то значения массовой концентрации должны быть подтверждены независимым методом.

4.6 Сорбционные трубки для градуировки, подготовленные путем прокачивания градуировочной газовой смеси

Сорбционные трубки для градуировки подготавливают путем прокачивания через них точно известного объема градуировочной газовой смеси, например с помощью насоса. При этом объем отобранного воздуха не должен превышать «объем до проскока» для системы аналит — сорбент. После прокачивания градуировочной газовой смеси сорбционную трубку отсоединяют от насоса и герметично закрывают. Для каждой серии проб готовят новые трубки для градуировки. Подготавливают градуировочные газовые смеси массовой концентрации, эквивалентной 10 мг/м^3 и 100 мкг/м^3. При анализе воздуха рабочей зоны сорбционные трубки подготавливают путем прокачивания, например 100, 200, 400 мл, 1, 2 или 4 л градуировочной газовой смеси с массовой концентрацией 10 мг/м^3. Для окружающего воздуха и воздуха замкнутых помещений трубки подготавливают путем прокачивания, например 100, 200, 400 мл, 1, 2, 4 или 10 л градуировочной газовой смеси с массовой концентрацией 100 мкг/м^3.

4.7 Растворы для введения с помощью шприца

4.7.1 Раствор, содержащий приблизительно 10 мг/мл каждого жидкого компонента

1 г точно взвешенного определяемого вещества или веществ помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, начиная с наименее летучего, доводят растворителем для разбавления (см. 4.2) до метки 100 мл, закрывают и встряхивают для перемешивания.

4.7.2 Раствор, содержащий приблизительно 1 мг/мл жидких компонентов

50 мл растворителя для разбавления помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл. В эту же колбу добавляют 10 мл раствора (см. 4.7.1), доводят растворителем для разбавления до метки 100 мл, закрывают и встряхивают для перемешивания.

4.7.3 Раствор, содержащий приблизительно 100 мкг/мл каждого жидкого компонента

10 мг точно взвешенного определяемого вещества или веществ помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, начиная с наименее летучего, доводят растворителем для разбавления (см. 4.2) до метки 100 мл, закрывают и встряхивают для перемешивания.

4.7.4 Раствор, содержащий приблизительно 10 мкг/мл жидких компонентов

50 мл растворителя для разбавления помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл. В эту же колбу добавляют 10 мл раствора (см. 4.7.3), доводят растворителем для разбавления до метки 100 мл, закрывают и встряхивают для перемешивания.

4.7.5 Раствор, содержащий приблизительно 1 мг/мл газообразных компонентов

Для газов, например этиленоксида, градуировочный раствор с высоким значением массовой концентрации может быть приготовлен следующим образом. При атмосферном давлении заполняют небольшой пластиковый мешок чистым газом из баллона. Газонепроницаемым шприцем отбирают 1 мл чистого газа и закрывают клапан шприца. В виалу подходящей вместимости вводят 2 мл растворителя для разбавления и закрывают крышку. Конец иглы шприца вводят через мембранную крышку в растворитель. Открывают клапан и слегка перемещают поршень, чтобы ввести растворитель для разбавления в шприц. При растворении газа в виале с растворителем для разбавления создается вакуум, и шприц заполняется растворите-

лем. Раствор сливают в колбу. Шприц промывают полученным раствором дважды, и смывы сливают в колбу. Массу добавленного газа вычисляют с использованием газовых законов, т.е. 1 моль газа при нормальных условиях (температура и давление: 273,15 К и 1013,25 гПа) занимает объем 22,4 л.

4.7.6 Раствор, содержащий приблизительно 10 мкг/мл газовых компонентов

Для газов, например этиленоксида, градуировочный раствор с низким значением массовой концентрации может быть приготовлен следующим образом. При атмосферном давлении заполняют небольшой пластиковый мешок чистым газом из баллона. Газонепроницаемым шприцем отбирают 10 мкл чистого газа и закрывают клапан шприца. В виалу подходящей вместимости вводят 2 мл растворителя для разбавления и закрывают крышку. Конец иглы шприца вводят через мембранную крышку в растворитель, открывают клапан и слегка перемещают поршень, чтобы ввести растворитель для разбавления в шприц. При растворении газа в виале с растворителем для разбавления создается вакуум, и шприц заполняется растворителем. Раствор сливают в колбу. Шприц промывают полученным раствором дважды, и смывы сливают в колбу. Массу добавленного газа вычисляют с использованием газовых законов, т. е. 1 моль газа при нормальных условиях (температура и давление: 273,15 К и 1013,25 гПа) занимает объем 22,4 л.

4.8 Сорбционные трубки для градуировки, подготовленные путем введения жидкости с помощью шприца

Сорбционные трубки для градуировки подготавливают путем введения с помощью шприца аликвот градуировочных растворов в чистые сорбционные трубки. Сорбционную трубку подсоединяют к устройству ввода газового хроматографа (см. 5.7), через который пропускают инертный газ со скоростью 100 мл/мин, а затем через мембрану с помощью шприца для хроматографии вводят от 1 до 4 мкл соответствующего градуировочного раствора. По истечении 5 мин трубку отсоединяют и герметично закрывают. Для каждой серии проб подготавливают свежие сорбционные трубки для градуировки. При анализе воздуха рабочей зоны в сорбционные трубки вводят от 1 до 5 мкл растворов 4.7.1, 4.7.2 или 4.7.5. При анализе окружающего воздуха и воздуха замкнутых помещений в сорбционные трубки вводят от 1 до 5 мкл растворов 4.7.3, 4.7.4 или 4.7.6.

5 Аппаратура

Кроме обычного лабораторного оборудования, используют следующую аппаратуру.

5.1 Сорбционные трубки

Сорбционные трубки должны быть совместимы с используемым устройством для термической десорбции (см. 5.6). Обычно, но не исключительно сорбционные трубки изготовляют из нержавеющей стальной трубки внешним диаметром 6,3 мм, внутренним диаметром 5 мм и длиной 90 мм. Значения скорости поглощения, приведенные в таблице 1, соответствуют приведенным размерам, однако возможно использование трубок других размеров. При анализе нестабильных веществ, таких как серосодержащие соединения, следует использовать остеклованные или стеклянные трубки обычно внутренним диаметром 4 мм. Один конец трубки маркируют на уровне 10 мм от входного (диффузионного) отверстия для пробы. Трубки должны быть заполнены предварительно обработанными сорбентами таким образом, чтобы сорбент был расположен в зоне нагревания и отстоял от маркированного (диффузионного) конца трубки не менее чем на 14 мм.

Скорости поглощения, приведенные в таблице 1, соответствуют трубкам с номинальной воздушной прослойкой (между слоем сорбента и крышкой на диффузионном конце трубки) не менее 14 мм. На практике используют заполненные трубки различного размера [8], и если воздушная прослойка (между сеткой из нержавеющей стали, удерживающей слой сорбента, и концом трубки) превышает интервал от 14,0 до 14,6 мм, то такую трубку не используют.

Трубки содержат от 200 до 1000 мг сорбента в зависимости от плотности сорбента (обычно около 250 мг пористого полимера, или 500 мг углеродного молекулярного сита или графитированного углерода). Для удержания сорбента в трубке используют сетку из нержавеющей стали на диффузионном конце трубки и пробку из несиланизированного стекловолокна и/или вторую сетку из нержавеющей стали на другом конце трубки.

5.2 Крышки для сорбционных трубок

Сорбционные трубки должны быть герметично закрыты при помощи металлических навинчивающихся крышек с покрытием из политетрафторэтилена (ПТФЭ).

5.3 Крышки для сорбционных трубок, используемые при отборе проб

Диффузионная крышка аналогична указанным в 5.2, однако при ее использовании возможно попадание паров ЛОС через металлическую сетку, эффективная площадь которой будет такой же, что и поперечное сечение трубки.

В некоторых моделях крышек после сетки установлена силиконовая мембрана.

5.4 Прецизионные шприцы

Шприц вместимостью 10 мкл с ценой деления 0,1 мкл, газонепроницаемый шприц вместимостью 10 мкл с ценой деления 0,1 мкл и газонепроницаемый шприц вместимостью 1 мл с ценой деления 0,01 мл.

5.5 Газовый хроматограф

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным (ПИД), фотоионизационным, масс-спектрометрическим или другим подходящим детектором, позволяющим обнаружить введение 0,5 нг толуола при отношении сигнал — шум не менее 5:1. Капиллярная колонка должна обеспечивать разделение аналитов от других соединений.

5.6 Устройство для термической десорбции

Устройство для термической десорбции, предназначенное для проведения двухстадийной термической десорбции сорбционных трубок и переноса десорбированных паров в потоке инертного газа в газохроматографическую систему.

В состав типичного устройства входит держатель для фиксации сорбционных трубок во время их нагрева и одновременной отдувки с помощью инертного газа-носителя. Температура и время десорбции, а также расход газа-носителя регулируются. Устройство должно также включать в себя дополнительные элементы, такие как устройства автоматической загрузки трубок для отбора проб и проверки утечек, охлаждаемую ловушку в линии передачи для концентрирования десорбированной пробы (см. 8.2). Десорбированную пробу с потоком газа-носителя направляют в капиллярную колонку газового хроматографа через подогреваемую газовую магистраль.

5.7 Устройство для приготовления сорбционных трубок для градуировки методом введения в них жидкостей

Для подготовки сорбционных трубок для градуировки допускается использовать обычное устройство ввода газового хроматографа, которое может быть составной частью газового хроматографа или может быть смонтировано отдельно. Линия газа-носителя должна оставаться подсоединенной к устройству ввода. Конструкция устройства ввода должна иметь возможность подсоединения к нему при необходимости трубки для отбора проб, и уплотнение этого соединения осуществляется с помощью кольцевого зажима.

6 Подготовка сорбционных трубок

Перед каждым отбором проб сорбционные трубки выдерживают при температуре, равной температуре десорбции, или немного превышающей ее (см. приложение D), как правило, в течение 10 мин при расходе газа-носителя не менее 100 мл/мин. Поток газа-носителя должен быть направлен в сторону диффузионного конца трубки для предотвращения повторного загрязнения сорбентов. Анализируют подготовленные трубки, установив обычный режим хроматографического анализа, для получения холостого показания с целью подтверждения того, что термическая десорбция при холостом опыте незначительна. Если уровень холостых показаний неприемлем, то повторяют процедуру подготовки трубок. После проведения анализа пробы трубку можно использовать повторно для отбора другой пробы. Однако если перед повторным использованием трубок проходит достаточный период времени или трубки намечается использовать для отбора других веществ, рекомендуется проверить значение холостого опыта. Трубки герметично закрывают с помощью металлических завинчивающихся крышек с прокладками из ПТФЭ и хранят в герметичном контейнере.

Примечание — Уровень холостых показаний для сорбционной трубки считают приемлемым, если площади мешающих пиков составляют не более 10 % площадей пиков для аналитов.

7 Отбор проб

Выбирают сорбционную трубку(и), подходящую(ие) для отбираемого соединения или смеси соединений. Информация о соответствующих требованиям настоящего стандарта сорбентах приведена в таблицах 1 и 2 и приложении В.

Непосредственно перед началом отбора проб с маркированного конца трубки снимают крышку, используемую для хранения, и заменяют ее диффузионной крышкой. Убеждаются, что диффузионная крышка вставлена как следует и что на другом конце тоже имеется крышка.

При отборе проб на рабочем месте трубку(и) размещают в зоне дыхания. При отборе проб в производственном помещении выбирают соответствующее фиксированное место для установки трубки; при отборе

проб воздуха замкнутых помещений место — в соответствии с ИСО 16000-1. Рекомендации по выбору места отбора проб атмосферного воздуха и защите проб от неблагоприятных погодных условий приведены в приложении А и [1]. При этом учитывают три основных параметра: скорость потока воздуха, защиту от осадков и безопасность. Более подробная информация приведена далее по тексту, а также в А.5 (приложение А) и [1].

Трубки для отбора проб экспонируют в контролируемой воздушной среде при условии, что скорость набегающего потока соответствует установленному требованию. В случае использования трубок, указанных в 5.1, с крышками по 5.3 скорость потока не оказывает влияния. При использовании других устройств возможны отличные от вышеперечисленных требования, включая требование к минимальной скорости ветра.

Скорость ветра можно измерять косвенно, т.к. средства измерений скорости ветра менее 0,007 м/с редко используются на практике. Пользователь стандарта также должен учитывать возможное влияние больших скоростей ветра (более 12 м/с), по характеристикам которых не имеется информации.

Рекомендуемое время экспонирования для ЛОС, включенных в область применения настоящего стандарта, составляет 8 ч при мониторинге воздуха рабочей зоны и четыре недели при мониторинге атмосферного воздуха и воздуха замкнутых помещений. Возможен отбор проб в течение меньших периодов времени: менее 30 мин — для мониторинга воздуха рабочей зоны и менее одной недели — для мониторинга воздуха замкнутых помещений и атмосферного воздуха с соответствующим изменением полученного диапазона значений массовой концентрации. Например, для продолжительности отбора проб 4 ч диапазон значений массовой концентрации составляет приблизительно от 0,004 до 200 мг/м^3.

Примечание — Диапазоны значений массовой концентрации, приведенные в разделе 1, для времени экспонирования 8 ч и четыре недели, не являются однозначными, т.к. они зависят от типа сорбента, различных скоростей поглощения при отборе проб диффузионным методом и условий применения.

В начале отбора проб фиксируют время, температуру и атмосферное давление. По окончании отбора проб повторно фиксируют значения времени, температуры и атмосферного давления.

Диффузионную крышку на трубке заменяют крышкой, используемой для хранения, и трубку герметично закрывают. Трубки маркируют (каждой трубке присваивают индивидуальный номер). При маркировке трубок не используют краски и маркеры, содержащие растворители, а также приклеивающиеся бирки.

Если анализ проб не будет произведен в течение ближайших 8 ч после отбора проб, то их помещают в чистый без покрытия охлаждаемый герметичный контейнер из стекла или металла.

Если необходимо привести содержание аналита к определенным условиям (см. 9.1), то в ходе отбора проб периодически регистрируют значения температуры воздуха и атмосферного давления.

Для подготовки холостых проб используют трубки, идентичные трубкам, используемым для отбора проб ЛОС. На месте отбора с этими трубками обращаются так же, как с трубками для отбора проб, за исключением самого процесса отбора проб. При отборе холостых проб вместо диффузионных крышек используют крышки для хранения. Эти трубки маркируют как холостые пробы.

8 Методика

8.1 Меры безопасности

В настоящем стандарте не приведены требования безопасности, которые следует соблюдать при его применении. Пользователь стандарта несет ответственность за разработку соответствующих мер безопасности и охраны здоровья с учетом требований законодательных актов.

8.2 Десорбция и анализ

8.2.1 Десорбция

Сорбционную трубку помещают в устройство для термической десорбции. Из трубки удаляют воздух во избежание получения неверных показаний хроматографа, возникающих вследствие термического окисления сорбента или неподвижной фазы, используемой при газовой хроматографии. Затем трубку нагревают для десорбции паров органических соединений, попадающих в газовый хроматограф в потоке газа-носителя. Поток газа-носителя должен быть направлен в сторону диффузионного конца трубки, т.е. маркированный конец трубки должен быть расположен у входа в колонку газового хроматографа. Обычно для достижения оптимальной эффективности десорбции расход газа, проходящего через трубку, должен составлять от 30 до 50 мл/мин. Во время продувки стараются снизить до минимума нагревание трубки.

Примечание 1 — При первоначальной продувке сорбционной трубки (вместимостью от 2 до 3 мл) для полного удаления из нее воздуха используют объем инертного газа, в 10 раз превышающий вместимость трубки (т.е. от 20 до 30 мл). Однако при применении сильно гидрофильных сорбентов возникает необходимость использования бóльшего объема инертного газа с целью снижения содержания сорбированного воздуха и воды во избежание образования льда, который может привести к блокированию охлаждаемой ловушки.

После десорбирования газообразная проба занимает объем в несколько миллилитров, поэтому перед анализом на капиллярном газовом хроматографе важно провести предварительное концентрирование. Это достигается использованием небольшой вторичной охлаждаемой ловушки с сорбентом, процесс десорбции в которой можно провести достаточно быстро при низком расходе (менее 5 мл/мин) для сведения к минимуму уширения хроматографического пика и получения пиков, сравнимых с пиками, получаемыми на капиллярной колонке. Альтернативой предварительному концентрированию может быть использование пустой вторичной ловушки либо ловушки, содержащей инертный материал, такой как стеклянные шарики, однако такие ловушки необходимо охлаждать до температуры ниже минус 100 °С. Также возможно введение десорбированной пробы напрямую на вход хроматографа (одноэтапная десорбция), где она будет расфокусирована. В последнем случае необходимо наличие колонки с высоким фазовым отношением (например, толщина пленки — 5 мкм, внутренний диаметр — от 0,2 до 0,32 мм) и установление начальной температуры ниже окружающей.

При невозможности установки вторичной охлаждаемой ловушки с сорбентом и, если для предварительного концентрирования аналита использована температура криофокусирующего капилляра ниже нуля, то перед проведением десорбции добиваются полного удаления воды из трубки с пробой во избежание образования льда, блокирующего капиллярные трубки и останавливающего процесс термической десорбции.

Примечание 2 — При невозможности установки вторичной охлаждаемой ловушки и при использовании оптимального расхода от 30 до 50 мл/мин необходимо при работе с капиллярными колонками высокого разрешения иметь коэффициент деления потока от 30:1 до 50:1. Таким образом, одноэтапная термическая десорбция может привести к снижению чувствительности.

Условия десорбции выбирают таким образом, чтобы провести полную десорбцию из трубки с пробой и чтобы при использовании вторичной ловушки не наблюдалось потерь пробы. Далее приведены типичные условия десорбции:

- температура десорбции — от 250 °С до 325 °С;
- время десорбции — от 5 до 15 мин;
- расход при проведении десорбции — от 30 до 50 мл/мин;
- минимальная температура охлаждаемой ловушки — от 20 °С до минус 180 °С, в зависимости от типа охлаждаемой ловушки;
- максимальная температура охлаждаемой ловушки — от 250 °С до 350 °С;
- сорбент, используемый в охлаждаемой ловушке, — обычно такой же, как и в трубках, массой от 40 до 100 мг;
- газ-носитель — гелий;
- коэффициенты разделения — коэффициенты разделения потока между трубкой с пробой и вторичной ловушкой и между вторичной ловушкой и аналитической колонкой (если таковая применяется) должны выбираться в зависимости от ожидаемого содержания ЛОС в воздухе (в соответствии с инструкцией изготовителя устройства для термической десорбции).

Примечание 3 — Температура десорбции зависит от конкретного аналита и используемого сорбента. Максимальные значения температуры десорбции для отдельных сорбентов приведены в приложениях А и С. Вторичные и третичные летучие амины и некоторые полигалогенированные соединения с одним или двумя атомами углерода, в особенности бромистые соединения, в силу своей потенциальной термической нестабильности могут разрушаться под воздействием температуры.

8.2.2 Анализ

Устанавливают температуру потока пробы (температуру линии передачи) достаточно высокой, чтобы не допустить конденсации аналита, но не слишком высокой, чтобы не вызвать разложение. Для аналитов, которые летучие настолько, что при температуре окружающей среды находятся в воздухе в паровой фазе, обычно требуется температура потока не выше 150 °С. Однако для некоторых типов приборов может потребоваться более высокая температура.

Газовый хроматограф готовят к анализу ЛОС. При этом могут применяться различные хроматографические колонки. Выбор колонки зависит от присутствия различных мешающих веществ в анализируемом

воздухе. Обычно используют колонки из кварцевого стекла размерами 50 м × 0,22 мм с толщиной пленки неподвижной фазы из диметилсилоксана от 1 до 5 мкм либо колонкой длиной 50 м со стационарной фазой следующего состава: 7 % цианопропила, 7 % фенола, 86 % метилсилоксана. Условиями хроматографирования на этих колонках является режим программирования температуры от 50 °С до 250 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин с первоначальной выдержкой при температуре 50 °С в течение 10 мин.

Капиллярная колонка или, предпочтительнее, длинный непокрытый силанизированный капилляр из кварцевого стекла должна проходить через линию передачи от устройства для термической десорбции до газового хроматографа таким образом, чтобы она располагалась как можно ближе к сорбенту охлаждаемой ловушки либо как можно ближе к трубке в случае одноэтапной десорбции. Внутренняя трубка должна быть инертной и ее «мертвые» объемы должны быть минимальны. На входном и/или выходном отверстии вторичной ловушки располагают разделяющий клапан сброса. На выходном отверстии ловушки его располагают либо у входа, либо у выхода линии подачи пробы. Коэффициенты деления потоков зависят от условий применения.

Примечание — Низкие значения коэффициентов разделения применяют для измерений в атмосферном воздухе (обычно от 1:1 до 10:1) и воздухе замкнутых помещений (обычно от 1:1 до 20:1); высокие значения коэффициентов разделения используют для измерений в воздухе рабочей зоны (обычно от 100:1 до 1000:1).

Соответствие времени удерживания, полученного на отдельной колонке, не должно быть единственным критерием идентификации конкретного ЛОС.

8.3 Градуировка

Анализируют каждую сорбционную трубку для градуировки (см.4.6 или 4.8) после термической десорбции с последующим газохроматографическим анализом.

Строят градуировочный график, откладывая по оси ординат логарифмы площадей пиков аналитов с учетом поправки на уровень холостых показаний в зависимости от десятичного логарифма массы аналита в микрограммах в сорбционной трубке для градуировки с введенным градуировочным раствором (см. 4.7) или градуировочной газовой смесью (см. 4.5).

8.4 Определение содержания аналита в пробе

Анализ реальных и холостых проб проводят согласно методике, приведенной в 8.3 для сорбционных трубок для градуировки. Определяют площадь пика и по градуировочному графику определяют массу аналита в десорбированной пробе [9].

8.5 Определение эффективности десорбции

Эффективность десорбции проверяют путем сравнения хроматографического сигнала от сорбционной трубки для градуировки (см. 8.3) с сигналом, полученным при введении шприцем аликвот градуировочных растворов или градуировочных газовых смесей непосредственно в хроматограф. На основании полученных данных строят второй градуировочный график (зависимость площади пика от массы аналита) аналогично 8.3, но для растворов (см. 4.7) либо смесей (см. 4.5). Градуировочный график должен быть таким же, как полученный в 8.3. Эффективность десорбции определяют как частное от деления отклика, полученного при анализе сорбционной трубки для градуировки, на отклик, полученный при введении градуировочного раствора непосредственно в хроматограф. Если эффективность десорбции составляет менее 95 %, то необходимо соответствующее изменение параметров десорбции.

Некоторые модели устройств термической десорбции (термодесорберов) не имеют приспособления для непосредственного ввода жидкости с помощью шприца. В этом случае, а также в случае, когда в трубки вводят градуировочную газовую смесь, эффективность десорбции проверяют путем сравнения градуировочного графика анализируемого вещества (см. 4.1) с графиком *н*-гексана. Отношение тангенса угла наклона градуировочного графика анализируемого вещества к тангенсу угла наклона графика для *н*-гексана должно равняться коэффициенту отклика для данного вещества. Коэффициенты откликов других веществ могут быть приближенно вычислены в зависимости от числа эффективных атомов углерода [1]. Если отношение тангенсов углов наклона градуировочных графиков отличается от коэффициента отклика больше чем на 10 %, необходимо соответствующее изменение параметров десорбции.

8.6 Скорость поглощения

Значения скоростей поглощения, приведенные в таблицах 1 и 2, соответствуют трубкам с размерами, установленными в 5.1, при условии использования диффузионной крышки без мембраны (см. 5.3). В случае использования трубок с другими параметрами скорость поглощения определяют в соответствии с требованиями [10] и [11].

Примечание — Скорость диффузионного поглощения иногда зависит от типа сорбента (см. [1]).

9 Вычисление результатов

9.1 Массовая концентрация аналита

Массовую концентрацию аналита в отобранном воздухе ρ, мкг/м^3, вычисляют по формуле

$$\rho = \frac{m_a - m_b}{q_V t} 10^6, \quad (1)$$

где m_a — масса аналита в реальной пробе, определенная в соответствии с 8.4, мкг;

m_b — масса аналита в холостой пробе, мкг;

q_V — скорость диффузионного поглощения, см^3/мин (см. таблицу 1 или 8.6);

t — время экспонирования, мин.

Примечания

1 Если m_a и m_b выражены в миллиграммах, то результирующая массовая концентрация ρ будет выражена в миллиграммах на кубический метр.

2 Если необходимо привести значения массовой концентрации к определенным условиям, например к 25 °С и 101 кПа, то применяют формулу

$$\rho_c = \rho \frac{101}{p} \cdot \frac{T + 273}{298}, \quad (2)$$

где ρ_c — массовая концентрация аналита в отобранном воздухе, приведенная к определенным условиям, мкг/м^3;

p — давление отбираемого воздуха, кПа;

T — температура отбираемого воздуха, °С.

9.2 Объемная доля аналита

Объемную долю аналита в воздухе φ, мкл/м^3 [1)], вычисляют по формуле

$$\varphi = \frac{m_a - m_b}{q_V t} 10^6, \quad (3)$$

где q_V — скорость диффузионного поглощения, нг (мкл/л)$^{-1}$ мин$^{-1}$ (см. таблицу 1 или 8.5)[2)];

t — время экспонирования, мин.

Примечание — Если m_a и m_b выражены в миллиграммах, то результирующая концентрация φ будет выражена в мл/м^3 [3)].

9.3 Скорости поглощения

Скорости поглощения q_V, см^3/мин, и q_V, нг (мкл/л)$^{-1}$ мин$^{-1}$, вычисляют по формуле

$$q_V = \frac{q_V M 293 p}{24{,}0 T 101}, \quad (4)$$

где M — молярная масса аналита, г/моль;

24,0 — молярный объем при температуре 20 °С и давлении 101 кПа, дм^3/моль.

10 Мешающие вещества

Органические соединения, которые имеют такое же или почти такое же время удерживания, как и анализируемое соединение, будут влиять на результат газохроматографического анализа. Мешающие влияния могут быть сведены к минимуму путем правильного выбора газохроматографических колонок и условий анализа, а также строгим соблюдением условий подготовки сорбционных трубок и аналитической системы перед использованием.

[1)] В системе СИ эта единица — безразмерная, имеющая специальное наименование — миллиардная доля, и обозначение — млрд$^{-1}$.

[2)] Часто единицу измерения мкл/л заменяют на единицу измерения ppm (млн$^{-1}$), не принятую в ИСО.

[3)] В системе СИ эта единица — безразмерная, имеющая специальное наименование — миллионная доля, и обозначение — млн$^{-1}$.

Настоящий стандарт применяют при анализе воздуха с относительной влажностью не более 95 % для всех гидрофобных сорбентов, таких как пористые полимеры и Carbopack/Carbotrap.

Менее гидрофобные высокоэффективные сорбенты, такие как чистый древесный уголь или карбонизированные молекулярные сита, применяют в воздухе с относительной влажностью более 65 %, при этом должны быть приняты меры, исключающие попадание воды в процессе анализа.

Примечание — Меры по предотвращению или уменьшению попадания воды включают в себя деление пробы, удаление влаги из вторичной ловушки методом «сухой продувки», использование диффузионной крышки (см. 5.3) с силиконовой мембраной, а также уменьшение времени отбора пробы.

При использовании сорбционной трубки, показание холостого опыта которой вначале мало́, в дальнейшем могут появляться посторонние пики. Озон [12] и оксиды азота в присутствии воды [13] могут разрушать Tenax TA с образованием бензальдегида и ацетофенона.

Необходимо учитывать тот факт, что озон и оксиды азота могут вступать в реакцию с анализируемыми соединениями, и выбирать наименьшие объемы пробы в случае возможного присутствия больших количеств этих газов в отбираемом воздухе. Если стабильность Tenax TA снижается из-за присутствия агрессивных газов, то в качестве сорбента используют Carbopack [14], [15], [16].

В случае анализа окружающего воздуха (см. таблицу 2) методика была проверена в отношении стабильных соединений. Образование мешающих веществ либо разрушение паров чувствительных ЛОС происходит в теплую погоду и при высоком содержании в воздухе озона [10]. В подобном случае следует проводить отбор проб в соответствии с альтернативной методикой, например методом прокачки в сорбционную трубку с предварительной ловушкой с окислителем.

11 Характеристики

Примеры характеристик, включающих расширенную неопределенность, прецизионность, эффективность извлечения после хранения и уровни холостых показаний, полученные при проверке методики, установленной в настоящем стандарте, приведены в приложении D и таблицах 3 — 8.

12 Протокол измерений

Протокол измерений должен содержать следующую информацию:

a) полную идентификацию пробы;

b) ссылку на настоящий стандарт или другой дополнительный стандарт;

c) описание места и продолжительности отбора проб;

d) атмосферное давление и температуру, если это необходимо в соответствии с разделом 9;

e) результат анализа;

f) описание любых необычных обстоятельств, замеченных во время анализа;

g) описание любых действий, не установленных настоящим стандартом, или указание стандарта, ссылка на который приведена как необязательная.

13 Контроль качества результатов измерений

Следует соблюдать соответствующий уровень контроля качества результатов измерений (см. [17] либо аналогичный).

Уровень холостых показаний для сорбционной трубки является приемлемым, если уровень побочных пиков не превышает 10 % типичных площадей пиков аналитов.

Ожидается, что скорости поглощения, приведенные в таблицах 1 и 2, остаются постоянными в течение всего срока использования трубок для отбора проб. Однако повышенная вибрация может привести к разгерметизации трубок или разрушению сорбента. По этой причине трубки необходимо проверять визуально с достаточной частотой, а также наполнять свежим сорбентом приблизительно после 100 процедур отбора проб или двух лет использования (в зависимости от того, что наступает раньше).

Таблица 1 — Скорости диффузионного поглощения сорбционной трубкой (без мембраны) согласно 5.1. Отбор проб воздуха рабочей зоны

Соединение	Сорбент	Уровень[a)]	Скорость поглощения[b)]	
			$см^3$/мин	нг (мкл/л)$^{-1}$ мин$^{-1}$
Углеводороды				
1,3-Бутадиен	Молекулярное сито 13X	A	0,59	1,30
н-Пентан	Chromosorb106	A	0,50	1,46
	Carbopack B[c)]	B	0,60	1,77
н-Гексан	Chromosorb 106	A	0,50	1,77
Бензол	Tenax TA[d)]	A	0,41	1,3
	Porapak Q	A	0,42	1,37
	Tenax GR	B	0,57	1,81
	Chromosorb 106[e)]	B	0,54	1,72
н-Гептан	Chromosorb 106	A	0,48	1,95
	Tenax TA[e)]	A	0,43	1,77
	Carbotrap B	B	0,47	1,94
Толуол	Tenax TA[e)]	B	0,44	1,67
	Tenax GR	B	0,56	2,12
	Chromosorb 106	B	0,52	1,94
	Carbopack B	B	0,55	2,06
н-Октан	Chromosorb 106	A	0,46	2,13
	Tenax TA[e)]	A	0,43	2,00
Ксилол	Tenax TA[e)]	B	0,42	1,82
	Chromosorb 106	B	0,48	2,10
	Tenax GR	B	0,57	2,48
Этилбензол	Tenax TA[e)]	B	0,46	2,0
	Tenax GR	B	0,56	2,43
	Chromosorb 106	B	0,44	1,9
	Porapak Q	D	0,55	2,38
Стирол	Tenax TA[e)]	A	0,47	2,0
	Chromosorb 106	B	0,51	2,15
н-Нонан	Chromosorb 106	A	0,46	2,40
	Tenax TA[e)]	A	0,40	2,12
Изопропилбензол	Chromosorb 106	C	0,46	2,26
	Tenax TA[e)]	C	0,46	2,26
	Porapak Q	D	0,51	2,5
Триметилбензол	Chromosorb 106	C	0,48	2,37
	Tenax TA[e)]	C	0,48	2,37
н-Декан	Tenax TA	A	0,40	2,3

Продолжение таблицы 1

Соединение	Сорбент	Уровень[a)]	Скорость поглощения[b)]	
			$см^3$/мин	нг (мкл/л)$^{-1}$ мин$^{-1}$
Галогенированные углеводороды				
Метилхлорид	Spherocarb	B	0,63	1,3
Винилхлорид	Spherocarb	B	0,78	2,0
1,1-Дихлорэтилен	Spherocarb	B	0,63	2,5
Трихлортрифторэтан	Chromosorb 102	B	0,46	3,5
Хлортрифторметан	Chromosorb 102	B	0,42	1,8
Дихлорметан	Chromosorb 106	B	0,43	1,56
	Chromosorb 102	B	0,45	1,56
1,2-Дихлорэтан	Chromosorb 102	B	0,47	1,9
Галотан	Tenax TA	B	0,32	2,59
	Chromosorb 102	B	0,45	3,6
Энфлюран	Tenax TA	B	0,33	2,29
Изофлюран	Tenax TA	B	0,32	2,20
Бромэтан	Chromosorb 106	E	0,55	2,45
Трихлорметан (хлороформ)	Tenax GR	B	0,45	2,18
	Chromosorb 102	B	0,48	2,35
Тетрахлорметан (четыреххлористый углерод)	Tenax GR	B	0,59	3,72
	Chromosorb 102	B	0,48	2,87
Трихлорэтилен	Chromosorb 106	B	0,47	2,66
	Chromosorb 102	B	0,43	2,3
1,1,1-Трихлорэтан	Chromosorb 106	B	0,42	2,3
	Chromosorb 102	B	0,42	2,3
	Tenax GR	B	0,54	2,92
Тетрахлорэтилен	Chromosorb 106	B	0,46	3,1
	Tenax TA	B	0,41	2,8
	Chromosorb 102	B	0,38	2,6
Эпихлоргидрин	Chromosorb 106	E	0,65	2,45
Перфтордиметил-циклобутан[d)]	Carbotrap	B	0,25	
Перфторметилцикло-пентан[d)]	Carbotrap	B	0,25	
Перфторметилцикло-гексан[d)]	Carbotrap	B	0,25	
Сложные эфиры и эфиры гликолей				
Этилацетат	Chromosorb 106[e)]	B	0,49	2,00
	Tenax TA	B	0,40	1,60

Окончание таблицы 1

Соединение	Сорбент	Уровень[a]	Скорость поглощения[b]	
			$см^3$/мин	нг (мкл/л)$^{-1}$ мин$^{-1}$
н-Бутилацетат	Tenax TA	B	0,61	2,26
Метилметакрилат	Porapak Q	B	0,49	2,0
Бутилакрилат	Tenax TA	B	0,51	2,6
2-Метоксиэтанол	Porapak Q	A	0,48	1,5
	Chromosorb 106	B	0,51	2,1
2-Этоксиэтанол	Tenax	A	0,44	1,8
2-Метоксиэтилацетат	Porapak Q	A	0,58	2,8
2-Этоксиэтилацетат	Chromosorb 106	B	0,39	2,3
	Tenax TA	B	0,36	2,10
2-Бутоксиэтанол	Chromosorb 106	B	0,35	2,1
	Tenax TA	B	0,31	1,9
2-Метоксипропанол	Chromosorb 106[e]	B	0,45	1,85
	Tenax TA	B	0,37	1,52
2-Бутоксиэтилацетат	Tenax	A	0,38	2,8
Альдегиды и кетоны				
Метилизобутилкетон	Tenax TA	B	0,42	1,71
(2-метил-4-пентанон)	Chromosorb 106[e]	B	0,49	2,01
Циклогексанон	Tenax TA	D	0,57	2,3
Фурфурол	Tenax TA	A	0,63	2,5
Спирты				
Пропан-2-ол (изопропанол)	Spherocarb	C	0,81	2,0
Смешанный класс веществ				
Акрилонитрил	Porapak N	A	0,62	1,35
Ацетонитрил	Porapak N	A	0,60	1,0 (2 ч)
	Porapak N	A	0,48	0,8 (8 ч)
Пропионитрил	Porapak N	A	0,53	1,4 (2 ч)
	Porapak N	A	0,49	1,3 (8 ч)
Сероуглерод	Spherocarb	A	0,83	2,6
Оксид азота (I)	Molecular sieve 5A	B	0,70	1,25
Этиленоксид	Spherocarb	B	0,88	1,6
1,4 - Диоксан	Spherocarb	C	0,84	3,0

[a] Уровень A = валидация в соответствии с [10] уровень 1A.
Уровень B = частичная валидация в соответствии с [18].
Уровень C = расчетный: идеальное значение.
Уровень D = расчетный на основе динамического объема «проскока».
Уровень E = расчетный на основе изотермы сорбции.

[b] Если не указано иное, то значения приведены для времени экспонирования 4 и 8 ч при анализе воздуха рабочей зоны.

[c] Данный тип сорбента не рекомендуется использовать из-за изменения скорости поглощения.

[d] Используют сетку из никеля вместо сетки из нержавеющей стали.

[e] Предпочтительный тип сорбента.

Таблица 2 — Коэффициенты диффузионного поглощения сорбционными трубками (без мембраны) (5.1) — Отбор проб атмосферного воздуха и воздуха замкнутых помещений

Соединение	Сорбент	Время экспонирования, недель	Скорость поглощения (стандартное отклонение), $см^3$/мин	Скорость поглощения (стандартное отклонение), нг $(мкл/л)^{-1}$ $мин^{-1}$	Число независимых оценок	Примечание	Ссылка
Бензол	Tenax TA	1	0,46	1,45	1	лабораторное сличение	[19]
Бензол	Tenax TA	2	0,32 (0,01)	1,03 (0,04)	2	1 лабораторное/ 1 сличение «на месте»	[19], [20]
Бензол	Tenax TA	4	0,22 (0,03)	0,70 (0,09)	3	2 лабораторных/ 1 сличение «на месте»	[19], [20], [21]
Бензол	Carbograph TD-1 или Carbopack B	1	0,67 (0,06)	2,14 (0,21)	2	1 лабораторное/ 1 сличение «на месте»	[22], [23]
Бензол	Carbograph TD-1 или Carbopack B	2	0,63 (0,07)	2,02 (0,22)	4	1 лабораторное/ 3 сличения «на месте»	[20], [22], [23]
Бензол	Carbograph TD-1 или Carbopack B	4	0,58 (0,05)	1,85 (0,15)	4	1 лабораторное/ 3 сличения «на месте»	[20], [22], [23]
Бензол	Chromosorb 106	1	0,48 (0,03)	1,52 (0,08)	2	1 лабораторное/ 1 сличение «на месте»	[22], [23]
Бензол	Chromosorb 106	2	0,47 (0,06)	1,47 (0,22)	5	1 лабораторное/ 4 сличения «на месте»	[20], [22], [23], [24], [25]
Бензол	Chromosorb 106	4	0,40 (0,08)	1,28 (0,25)	4	1 лабораторное/ 4 сличения «на месте»	[20], [22], [23], [25]
Бензол	Ambersorb XAD-4	1	0,38	1,21	1	1 лабораторное сличение	[26]
Толуол	Tenax TA	2	0,32	1,22	1	1 сличение «на месте»	[20]
Толуол	Tenax TA	4	0,27 (0,07)	1,03 (0,26)	2	1 лабораторное/ 1 сличение «на месте»	[20], [21]
Толуол	Carbograph TD-1 или Carbopack B	1	0,57 (0,15)	2,16 (0,58)	2	1 лабораторное/ 1 сличение «на месте»	[22], [23]

Продолжение таблицы 2

Соединение	Сорбент	Время экспонирования, недель	Скорость поглощения (стандартное отклонение), $см^3$/мин	Скорость поглощения (стандартное отклонение), нг (мкл/л)$^{-1}$ мин$^{-1}$	Число независимых оценок	Примечание	Ссылка
Толуол	Carbograph TD-1 или Carbopack B	2	0,56 (0,06)	2,13 (0,24)	4	1 лабораторное/ 3 сличения «на месте»	[20], [22] [23]
Толуол	Carbograph TD-1 или Carbopack B	4	0,55 (0,07)	2,07 (0,26)	4	1 лабораторное/ 3 сличения «на месте»	[20], [22], [23]
Толуол	Chromosorb 106	1	0,54 (0,15)	2,05 (0,57)	2	1 лабораторное/ 1 сличение «на месте»	[22], [23]
Толуол	Chromosorb 106	2	0,51 (0,05)	1,91 (0,18)	5	1 лабораторное/ 4 сличения «на месте»	[20], [22], [23], [24], [25]
Толуол	Chromosorb 106	4	0,48 (0,06)	1,82 (0,24)	4	1 лабораторное/ 3 сличения «на месте»	[20], [22], [23], [25]
Толуол	Ambersorb XAD-4	1	0,43	1,62	1	1 лабораторное сличение	[26]
Ксилол	Tenax TA	2	0,34	1,49	2	1 лабораторное/ 1 сличение «на месте»	[19], [20]
Ксилол	Tenax TA	4	0,33 (0,15)	1,46 (0,67)	3	2 лабораторных/ 1 сличение «на месте»	[19] , [20], [21]
Ксилол	Carbograph TD-1 или Carbopack B	1	0,54 (0,06)	2,37 (0,29)	2	1 лабораторное/ 1 сличение «на месте»	[22], [23]
Ксилол	Carbograph TD-1 или Carbopack B	2	0,47 (0,04)	2,07 (0,21)	4	1 лабораторное/ 3 сличения «на месте»	[20], [22], [23]
Ксилол	Carbograph TD-1 или Carbopack B	4	0,44 (0,07)	1,94 (0,29)	4	1 лабораторное/ 3 сличения «на месте»	[20], [22], [23]
Ксилол	Chromosorb 106	1	0,55 (0,07)	2,42 (0,30)	2	1 лабораторное/ 1 сличение «на месте»	[22], [23]
Ксилол	Chromosorb 106	2	0,47 (0,07)	2,09 (0,29)	5	1 лабораторное/ 4 сличения «на месте»	[20], [22], [23], [24], [25]

Окончание таблицы 2

Соединение	Сорбент	Время экспонирования, недель	Скорость поглощения (стандартное отклонение), $см^3$/мин	Скорость поглощения (стандартное отклонение), нг $(мкл/л)^{-1}$ $мин^{-1}$	Число независимых оценок	Примечание	Ссылка
Ксилол	Chromosorb 106	4	0,43 (0,08)	1,91 (0,35)	4	1 лабораторное/ 3 сличения «на месте»	[20], [22], [23], [25]
Этибензол	Chromosorb 106	2	0,53 (0,02)	2,31 (0,07)	2	2 сличения «на месте»	[24], [25]
Этибензол	Chromosorb 106	4	0,52	2,24	1	1 сличение «на месте»	[25]
Этибензол	Carbopack B	2	0,50	2,19	1	1 сличение «на месте»	[26]
Этибензол	Carbopack B	4	0,52	2,30	1	1 сличение «на месте»	[26]
Триметил-бензол	Tenax TA	4	0,54	2,67	1	1 лабораторное сличение	[21]
Триметил-бензол	Carbopack B	2	0,44	2,20	1	1 сличение «на месте»	[26]
Триметил-бензол	Carbopack B	4	0,47	2,30	1	1 сличение «на месте»	[26]
Декан	Tenax TA	4	0,51	2,93	1	1 лабораторное сличение	[21]
Ундекан	Tenax TA	4	0,53	3,34	1	1 лабораторное сличение	[21]

В большинстве случаев скорости поглощения в атмосферном воздухе были определены при значениях массовой концентрации, типичных для фонового уровня загрязнения в городе, т.е. несколько микрограммов бензола, толуола или ксилола на один кубический метр. Скорости были определены либо в лаборатории с помощью образцов воздуха, которые проверяли независимым методом (обычно методом прокачки через сорбционную трубку), либо независимым методом непосредственно «на месте» по сравнению с одним или более пробоотборными устройствами. В [19] приведены значения скоростей поглощения при отборе проб воздуха замкнутых помещений, когда значения массовой концентрации создаваемой контрольной воздушной смеси были типичными для замкнутых помещений, т.е. приблизительно 1 $мг/м^3$ бензола и приблизительно 2 $мг/м^3$ общего количества ЛОС.

В приложении А показано, что скорости диффузионного поглощения при отборе проб воздуха рабочей зоны, замкнутых помещений и атмосферного воздуха могут не быть одинаковыми, т.к. скорости поглощения зависят от времени экспонирования и массовой концентрации. Этот эффект сильнее проявляется в случае использования неидеальных сорбентов, например Tenax TA.

Таблица 3 — Эффективность извлечения бензола, толуола и ксилола из трубок после введения жидкости с помощью шприца

Номер и место исследования		Эффективность извлечения, %					
		Chromosorb 106			Carbograph TD-1		
		Бензол	Толуол	Ксилол	Бензол	Толуол	Ксилол
1) Исследования в Великобритании	Средняя эффективность извлечения, %	82,7	87,5	95,9	95,1	100,1	100,6
	Стандартное отклонение (±)	8,3	6,7	10,4	12,1	4,4	10,0
	n	20	19	19	19	20	20
2) Сличение содержания ЛОС в воздухе	Средняя эффективность извлечения, %	93,1	99,1	100,5	98,7	100,3	98,5
	Стандартное отклонение (±)	11,9	7,9	5,0	3,0	2,7	2,0
	n	13	13	13	13	13	13
3) Международные сличения	Средняя эффективность извлечения, (%)	104,8	105,9	98,7	103,7	100,7	100,1
	Стандартное отклонение (±)	11,3	10,1	7,8	4,6	3,2	2,3
	n	16	16	16	16	16	16
Среднее по результатам исследований 1 — 3	Средняя эффективность извлечения, %	93,5	97,5	98,3	99,2	100,4	99,7
	Стандартное отклонение (±)	11,1	9,3	2,3	4,3	0,3	1,1
	n	3	3	3	3	3	3

Примечание — В исследовании 1 введенные с помощью шприца количества каждого углеводорода составляли приблизительно 80 нг, в исследованиях 2 и 3 — приблизительно 200 нг. Трубки (в закрытом состоянии) для отбора холостых проб поместили в место отбора проб (в одном исследовании, по всему миру) и экспонировали рядом с трубками, в которые отбирали пробы, в течение месяца и затем вернули в лабораторию для анализа.

Таблица 4 — Сличение с результатами анализа проб воздуха на содержание ЛОС, полученными лабораториями Великобритании

Место отбора проб	Результаты анализа проб воздуха на содержание ЛОС, мкг/м^3					
	Бензол		Толуол		Ксилол	
	Диффузия	Содержание ЛОС в воздухе	Диффузия	Содержание ЛОС в воздухе	Диффузия	Содержание ЛОС в воздухе
Лидс	2,27 ± 0,07	3,33	5,30 ± 0,01	6,75	3,44 ± 0,07	3,99
Белфаст	2,10 ± 0,36	2,94	4,44 ± 0,15	6,82	3,34 ± 0,14	3,55

Окончание таблицы 4

Место отбора проб	Результаты анализа проб воздуха на содержание ЛОС, мкг/м^3					
	Бензол		Толуол		Ксилол	
	Диффузия	Содержание ЛОС в воздухе	Диффузия	Содержание ЛОС в воздухе	Диффузия	Содержание ЛОС в воздухе
Бристоль	2,90 ± 0,33	6,11[a)]	6,45 ± 0,86	2,25[a)]	4,70 ± 0,26	2,70
Кардифф	3,70 ± 0,46	9,5	7,90 ± 0,12	8,38	5,67 ± 0,10	5,15
Эльтхам	2,55 ± 0,35	4,65	5,92 ± 0,69	10,36	3,55 ± 0,30	3,10
Ливерпуль	2,12 ± 0,16	1,23	4,55 ± 0,19	0,93	3,86 ± 0,19	0,84
Мидлсбор	2,35 ± 0,27	2,93	4,23 ± 0,22	4,59	2,66 ± 0,14	[b)]
Саутгемптон	3,87 ± 0,73	1,90	8,12 ± 0,68	11,14	5,50 ± 0,20	5,49
Лондон	4,06 ± 0,14	6,05	9,67 ± 0,16	10,87	6,79 ± 0,27	7,79
Эдинбург	1,29 ± 0,20	1,81	3,29 ± 0,42	3,78	2,00 ± 0,27	1,89
Харуэлл	0,66 ± 0,03	0,90	1,46 ± 0,31	0,98	0,60 ± 0,04	[b)]
Бирмингем	1,87 ± 0,27	2,54	4,76 ± 0,31	6,75	4,46 ± 0,27	5,59

Данные по содержанию ЛОС в воздухе являются ориентировочными, т.к. за соответствующий период отбора проб диффузионным методом было получено мало данных.

[a)] Возможна перестановка значений для бензола и толуола в Интернет-архиве.

[b)] Данные отсутствуют.

Таблица 5 — Предварительное международное исследование. Средняя массовая концентрация ЛОС в атмосферном воздухе, полученная путем отбора проб диффузионным методом на оба сорбента

Страна	Массовая концентрация, мкг/м^3 ± стандартное отклонение						*n*
	Бензол		Толуол		Ксилол		
Швеция	1,95	± 0,08	5,63	± 0,77	3,49	± 0,29	4
Дания	0,99	± 0,04	1,44	± 0,03	0,80	± 0,07	4[a)]
США	0,43	± 0,07	0,76	± 0,09	0,47	± 0,09	4
Австралия	1,94	± 0,2	5,23	± 0,69	3,87	± 0,28	4
Венгрия	2,65	± 0,09	4,7	± 0,19	3,27	± 0,18	4
Германия	1,75	± 0,15	5,85	± 0,56	3,74	± 0,33	4
Китай	12,3	± 1,08	23,04	± 2,32	11,64	± 0,51	4
Финляндия	0,84	± 0,16	2,16	± 0,6	1,58	± 0,03	4
Нидерланды	1,55	± 0,14	3,51	± 0,27	2,28	± 0,14	4
Израиль	1,42	± 0,17	3,24	± 0,1	2,79	± 0,08	4
Мексика	3,05	± 0,51	23,43	± 1,28	8,79	± 0,25	4
Италия	1,59	± 0,15	5,39	± 0,11	3,36	± 0,41	4
Бразилия	0,42	± 0,33	2,00	± 0,59	1,81	± 0,15	4[b)]
Франция	1,81	± 0,25	7,32	± 0,31	3,87	± 0,13	4
Северная Ирландия	2,10	± 0,36	4,44	± 0,15	3,34	± 0,14	4
Англия	1,37	± 0,25	4,24	± 0,09	3,36	± 0,11	4

[a)] n = 3 для толуола и ксилола.

[b)] n = 3 для толуола.

Таблица 6 — Прецизионность анализа и эффективность извлечения органических соединений (после хранения в закрытом состоянии при температуре 25° С в течение двух недель) на сорбентах Chromosorb 106 и Carboxen 569 [27] (уровень загрузки 1 мкг)

Органическое соединение	Коэффициент вариации повторяемости, %		Эффективность извлечения после хранения, %	
	Chromosorb	Carboxen	Chromosorb	Carboxen
Пропан		1,8		115
Пентан	1,7		112	
Гексан	2,1; 3,6		104	
Бензол	2,9		100	
Дихлорметан	1,9		114	
1,1,1-Трихлорэтан	2,4		101	
Метанол		1,7		64
Этанол	5,9		96	
Бутанол	1,3		101	
Метилацетат	1,8		113	
Метоксиэтанол	5,7		121	
Метилэтилкетон	2,2		103	
Ацетонитрил	4,1		112	
Бутилацетат	3,4		104	
α-Пинен	4,2; 2,5		104	
Декан	4,2		104	
Этиленоксид				
Пропиленоксид	3,6		103	
Гексаналь	3,5		98	

Таблица 7 — Прецизионность и эффективность извлечения органических растворителей после хранения на сорбенте Tenax TA в трубках

Органическое соединение	Количество вещества, введенного в сорбционную трубку, мг	Без хранения	Время хранения 5 мес		Время хранения 11 мес	
		Коэффициент вариации[a], %	Средняя эффективность извлечения[b]	Коэффициент вариации, %	Средняя эффективность извлечения[b]	Коэффициент вариации[a], %
Углеводороды						
Гексан	7,8	10,7	93,6	17,9	100,8	26,1
Гептан	8,4	2,4	99,5	2,1	100,0	1,3
Октан	8,6	2,4	100,1	1,8	100,0	0,5
Нонан	12,0	0,8	—	—	101,0	0,4
Декан	9,2	2,2	100,4	1,5	100,2	0,5
Ундекан	9,1	2,3	100,7	1,5	100,2	0,2
Додекан	9,9	2,8	101,8	1,5	101,5	0,4
Бензол	11,0	2,5	98,7	2,0	98,6	0,8

Продолжение таблицы 7

Органическое соединение	Количество вещества, введенного в сорбционную трубку, мг	Без хранения	Время хранения 5 мес		Время хранения 11 мес	
		Коэффициент вариации[a], %	Средняя эффективность извлечения[b]	Коэффициент вариации, %	Средняя эффективность извлечения[b]	Коэффициент вариации[a], %
Толуол	10,9	2,6	(100,0)	1,8	(100,0)	0,6
n- Ксилол	5,3	2,5	99,9	1,7	99,8	0,7
o-Ксилол	11,0	2,4	100,0	1,7	98,8	0,7
Этилбензол	10,0	0,5	99,6	0,4	97,9	1,3
Пропилбензол	10,5	2,3	99,7	1,5	98,5	0,7
Изопропилбензол	10,9	2,3	98,9	1,8	97,2	1,3
м-+ *n*-Этилтолуол	10,5	2,3	98,8	1,7	96,9	1,2
o-Этилтолуол	5,4	2,2	100,1	1,6	98,9	0,7
1,2,4-Триметилбензол	10,8	2,2	100,1	1,3	99,1	0,5
1,3,5-Триметилбензол	10,7	2,2	100,0	1,5	99,1	0,5
Триметилбензол	10,2	1,7	101,6	0,5	101,3	0,8
Сложные эфиры и эфиры гликолей						
Этилацетат	10,3	0,6	97,6	1,0	100,0	2,5
Пропилацетат	10,9	2,4	100,5	1,7	99,1	0,8
Изопропилацетат	9,4	1,0	97,0	0,4	100,0	1,4
Бутилацетат	10,8	2,4	100,3	1,6	99,9	0,6
Изобутилацетат	10,7	2,3	100,2	1,4	99,8	0,7
Метоксиэтанол	8,9	5,4	87,3	5,7	93,1	1,6
Этоксиэтанол	10,4	4,2	97,6	2,5	97,2	3,3
Бутоксиэтанол	10,0	2,6	100,6	4,1	100,1	3,0
Метоксипропанол	10,4	2,4	95,3	3,6	99,0	1,2
Метоксиэтилацетат	12,5	2,1	100,6	1,4	98,9	1,4
Этоксиэтилацетат	11,4	0,9	99,8	2,2	98,7	2,6
Бутоксиэтилацетат	11,5	2,3	101,3	1,3	99,9	1,1
Кетоны						
Метилэтилкетон	9,2	0,9	97,4	0,8	99,1	0,6
Метилизобутилкетон	9,3	0,6	100,7	0,6	100,7	0,5
Циклогексанон	10,9	0,8	102,4	1,2	100,7	0,6
2-Метилциклогексанон	10,7	0,7	101,1	0,5	101,1	1,3
3-Метилциклогексанон	10,5	0,8	103,6	1,0	103,0	0,7
4-Метилциклогексанон	10,6	0,9	103,6	1,4	102,7	0,6

Окончание таблицы 7

Органическое соединение	Количество вещества, введенного в сорбционную трубку, мг	Без хранения	Время хранения 5 мес		Время хранения 11 мес	
		Коэффициент вариации[a], %	Средняя эффективность извлечения[b]	Коэффициент вариации, %	Средняя эффективность извлечения[b]	Коэффициент вариации[a], %
3,5,5-Триметилциклогекс-2-енон	10,6	2,3	101,4	0,9	97,7	1,2
Спирты						
Бутанол	9,0	1,1	94,8	3,0	96,9	1,2
Изобутанол	8,9	1,0	93,6	3,5	96,4	1,0

[a] Шесть повторений.

[b] Нормировано по толуолу, средняя эффективность извлечения которого равна 100. Стабильность толуола установлена при взаимном сличении Бюро Сообщества по эталонам [28].

Таблица 8 — Уровни холостых значений для бензола, толуола и ксилола на Chromosorb 106 и Carbograph TD-1

Номер исследования		Chromosorb 106			Carbograph TD-1		
		Бензол, нг	Толуол, нг	Ксилол, нг	Бензол, нг	Толуол, нг	Ксилол, нг
1) Исследования в Великобритании	Среднее значение	7,69	1,39	3,23	7,22	2,04	5,59
	Стандартное отклонение (±)	1,96	0,55	1,64	2,75	0,78	2,28
	n	20	20	20	18	19	19
2) Сличение результатов определения ЛОС в воздухе	Среднее значение	10,38	3,26	1,46	6,88	3,34	2,35
	Стандартное отклонение (±)	2,28	2,55	1,44	2,70	1,3	1,39
	n	14	14	14	14	14	14
3) Международные исследования	Среднее значение	5,63	2,09	0,96	2,61	4,39	1,63
	Стандартное отклонение (±)	3,04	2,36	0,51	1,13	6,19	1,17
	n	16	16	16	16	16	16

Приложение А
(обязательное)

Принципы диффузионного отбора проб

А.1 Основные положения

Общий обзор принципов диффузионного отбора проб приведен в [29].

Массу аналита m_s, который может диффундировать на подходящий сорбент за определенный промежуток времени, вычисляют (на основе первого закона диффузии Фика) по формуле

$$m_s = \frac{AD(\rho_1 - \rho_2)t}{l}, \qquad (A.1)$$

где A — площадь поперечного сечения потока;
D — коэффициент диффузии;
ρ_1 — массовая концентрация аналита в окружающем воздухе вблизи диффузионной крышки;
ρ_2 — массовая концентрация аналита после слоя сорбента;
l — расстояние от диффузионной крышки до поверхности сорбента;
t — время.

Формула А.1 относится к случаю, когда ρ_2 может отличаться от нуля. В идеале ρ_1 равна массовой концентрации аналита в воздухе за пределами диффузионного пробоотборного устройства, а ρ_2 равно нулю (условие «нулевого проскока»). В этом случае скорость диффузионного поглощения равна $A \cdot D/l$ (см. также формулу А.2) и зависит только от коэффициента диффузии данного аналита и от геометрических размеров используемого диффузионного пробоотборного устройства (см. рисунок А.1).

Входное отверстие пробоотборного устройства с поперечным сечением A (см. позицию *1* на рисунке А.1) определяет начало диффузионного пути аналита массовой концентрацией ρ_1. Сорбент S (см. позицию *2* на рисунке А.1) служит движущей силой диффузии по длине l и уменьшает массовую концентрацию аналита ρ_2 до нуля (в идеале) за счет сорбции либо химической реакции.

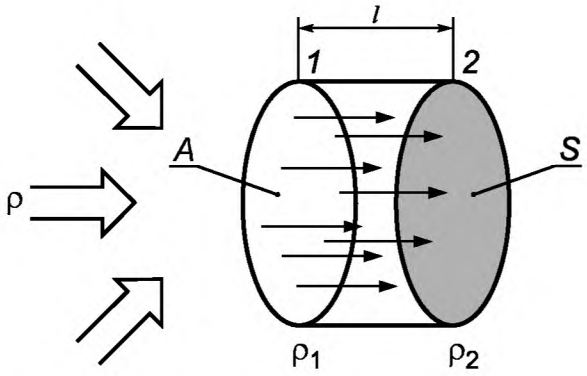


Рисунок А.1 – Схема диффузионного отбора проб

А.2 Единицы измерений скорости диффузионного поглощения

Для заданной массовой концентрации паров ЛОС ρ, мкг/м^3, скорость диффузионного поглощения q_V вычисляют по формуле

$$q_V = \frac{m_s}{\rho t}, \qquad (A.2)$$

где m_s — масса аналита, пикограмм (пг);
t — время экспонирования, мин.

Примечания

1 Хотя скорость поглощения q_V измеряется в кубических сантиметрах в минуту, на практике она может измеряться в пикограммах на микрограмм на кубический метр на минуту, пг(мкг/м^3)$^{-1}$ мин$^{-1}$, что не отражает реальный объемный расход (аналита) в воздухе.

2 Значения скорости диффузионного поглощения на практике часто выражают в пикограммах на миллиардную долю на минуту, пг(млрд$^{-1}$)мин$^{-1}$. Это единица, используемая на практике, т.к. большинство аналитиков для выражения содержания загрязняющих воздух газов и паров используют объемную долю, выражаемую в миллиардных долях (млрд$^{-1}$) [1]. Зависимость скорости поглощения от температуры и давления объяснена ниже (см. А. 4.1). Таким образом, для заданной объемной доли (газа или пара) (в миллиардных долях) скорость поглощения вычисляют по формуле

$$q_{V'} = \frac{m_s}{\varphi_1 t}, \qquad \text{(А. 3)}$$

где φ_1— объемная доля · 10^{-9}.

3 Идеальные и практические значения скорости диффузионного поглощения связаны формулой (А.4) [(см. также формулу (4)].

$$q_{V'} = \frac{q_V m 293 p}{24{,}0 T 101}. \qquad \text{(А. 4)}$$

А.3 Систематическая погрешность, обусловленная выбором неидеального сорбента

Эффективность диффузионного пробоотборного устройства в значительной степени зависит от выбора и применения сорбента либо другого сорбирующего материала, имеющего высокую степень сорбции. Массовая концентрация пара отбираемого соединения ρ_2 на поверхности сорбента будет очень маленькой по сравнению с содержанием в окружающей среде, и наблюдаемая скорость поглощения будет близка к идеальному равновесному значению, которое обычно может быть вычислено исходя из геометрических размеров пробоотборного устройства и коэффициента диффузии аналита в воздухе.

В случае использования сорбента с относительно низкой емкостью ρ_2 в формуле (А.1) не равно нулю, и m_s будет уменьшаться в ходе отбора проб. Следовательно, q_V в формуле (А.2) также будет уменьшаться в ходе отбора проб. Размер этого эффекта зависит от изотермы адсорбции для аналита и используемого сорбента и может быть рассчитана при помощи компьютерных моделей (см. [30], [31]).

Другим проявлением этого же эффекта является обратная диффузия, имеющая место в случае, если через некоторое время после начала отбора пробы давление пара у поверхности ρ_2 будет больше, чем внешняя массовая концентрация ρ_1, например, если пробоотборное устройство вначале экспонируют в контролируемой газовой среде с высоким содержанием аналита, а затем в среде с гораздо более низким или даже нулевым его содержанием. Такой тип экспонирования может иметь место при некоторых применениях, и вклад любой вносимой погрешности будет зависеть от того, в какой момент пробоотборное устройство было экспонировано в среде с высоким содержанием аналита (в начале, середине или конце периода отбора пробы). Данное явление было изучено в [32], [33] и [34], и была предложена простая проверка [35] для оценки максимального отклонения между экспонированием при переменном содержании от экспонирования при постоянном содержании аналита, который обычно дает основание для калибровки пробоотборного устройства. Проверка заключается в экспонировании пробоотборного устройства в среде с высоким содержанием аналита в течение 30 мин, затем в чистом воздухе в течение 7,5 ч и принята в ЕН 838. Однако при отборе проб атмосферного воздуха режим экспонирования в среде с высокой и низкой концентрациями [т.е. 12 ч при двукратном предельном значении концентрации, затем 12 ч при нулевой концентрации попеременно в течение семи дней] считается более типичным, т.к. основан на обычных значениях суточных изменений массовой концентрации. Также возможно построение теоретической модели степени обратной диффузии [31], [36].

А.4 Факторы окружающей среды, влияющие на эффективность пробоотборного устройства

А.4.1 Температура и давление

Согласно уравнению Максвелла коэффициент диффузии D является функцией абсолютных температуры и давления

$$D = f(T^{3/2}, p^{-1}). \qquad \text{(А. 5)}$$

Из общего газового закона следует

$$pV = nRT; \qquad \text{(А. 6)}$$

$$c = n/V = p/RT, \qquad \text{(А. 7)}$$

где n — число молей газа;

R — газовая постоянная.

После подстановки формул (А.5) и (А.6) в формулу (А.1), получаем

$$m_s = f(p/T, T^{3/2}/p) = f(T^{1/2}). \qquad \text{(А. 8)}$$

---

[1] Млрд$^{-1}$ — это единица измерения, не рекомендуемая к применению ИСО. В данном случае единица измерения объемной доли, φ, умноженная на 10^{-9}, где φ выражено в долях единицы.

Таким образом, масса аналита m_s не зависит от давления, но зависит от квадратного корня абсолютной температуры, т.е. увеличивается на 0,2 % при увеличении температуры на один градус.

При использовании слабого сорбента температура может оказывать влияние на сорбционную способность, что может понизить массу собираемого аналита. Например, скорость поглощения бензола, собранного на Tenax, при изменении температуры от 20 °С до 60 °С уменьшается соответственно с 1,33 до 1,23 нг · ppm^{-1} · $мин^{-1}$ [37].

А.4.2 Влажность

Высокая влажность может оказывать воздействие на сорбционную способность гидрофильных сорбентов, таких как древесный уголь и молекулярное сито. Обычно при этом уменьшается время отбора пробы (при данном содержании аналита) до наступления насыщения сорбента, когда из-за значительного увеличения члена ρ_2 зависимость, представленная формулой (А.1), становится нелинейной. Высокая влажность может также изменить сорбционное поведение внутренних стенок пробоотборных устройств в виде трубок, особенно в случае появления конденсата.

А.4.3 Неустойчивые соединения

Простейшие выводы из закона Фика подразумевают равновесные условия, но при практическом применении диффузионных пробоотборных устройств уровень загрязнителей в окружающем воздухе вероятно может меняться в широких пределах. Тогда выясняют, дает ли пробоотборное устройство действительно суммарный отклик (без учета эффектов, приведенных в А.4.1) либо оно может не учитывать короткоживущие неустойчивые соединения, которые могли бы быть уловлены сорбентом. Теория по этой проблеме приведена в [32], [37], [38] и [39], а практика — в [37], [40] и [41]. Согласно данным источникам, это не является проблемой при условии, что общее время отбора проб значительно превосходит (например, в 10 раз) постоянную времени диффузионного пробоотборного устройства, т.е. времени, необходимому молекуле, чтобы диффундировать в пробоотборное устройство в условиях равновесия. Постоянную времени τ, которая для большинства серийных пробоотборных устройств составляет от 1 до 10 с, вычисляют по формуле

$$\tau = l^R / D.$$

А.4.4 Скорость потока воздуха

А.4.4.1 Влияние низкой и высокой скоростей ветра

Скорость и направление потока окружающего воздуха могут влиять на эффективность диффузионного пробоотборного устройства, т.к. эти параметры оказывают влияние на эффективную длину диффузионного пути [42], [43], [44], [45]. Масса аналита, поглощенного диффузионным пробоотборным устройством [см. формулу (А.1)], является функцией длины l и площади поперечного сечения A диффузионного воздушного зазора внутри пробоотборного устройства. Номинальное значение длины диффузионного пути определяется геометрическими размерами пробоотборного устройства и равно расстоянию между поверхностью сорбента и внешним торцом пробоотборного устройства. Площадь поперечного сечения также определяется геометрическими размерами пробоотборного устройства, а если поперечное сечение диффузионного воздушного зазора изменяется вдоль его длины, то она определяется по самой узкой части. Эффективная длина l не всегда равна номинальной длине и при различных обстоятельствах может быть более или менее этой длины.

При низких скоростях ветра эффективная длина диффузионного пути может увеличиваться [44], [45] из-за наличия «граничного слоя» [42], [43], существующего между застойным воздухом внутри пробоотборного устройства и турбулентным потоком воздуха вне пробоотборного устройства, что приводит к увеличению эффективной длины диффузионного пути l. На практике за пределами пробоотборного устройства существует зона, в которой происходит переход от неподвижного воздуха к турбулентному потоку, что эквивалентно дополнительной длине δl зоны статического воздуха, которую включают в значение l. Значение δl зависит от внешних геометрических размеров пробоотборного устройства и примерно пропорционально линейному поперечному сечению его сорбирующей поверхности. Эта величина уменьшается с увеличением скорости потока воздуха. Значимость данной величины зависит от значения номинальной длины диффузионного пути пробоотборного устройства. Следовательно, пробоотборное устройство с небольшим поперечным сечением и длинным внутренним воздушным зазором не будет подвержено влиянию скорости потока воздуха в такой мере, как пробоотборное устройство с большим поперечным сечением и коротким внутренним воздушным зазором. Это было подтверждено на практике с использованием пробоотборных устройств различных размеров [44], [45]. При низких скоростях потока воздуха наблюдают низкие скорости поглощения, при этом влиянием «граничного слоя» можно пренебречь, так как будет незначительное увеличение до значения плато.

При высоких скоростях ветра эффективная длина диффузионного пути может уменьшаться [44], [46], [47], [48], [49], [50]. Это происходит вследствие того, что турбулентный поток воздуха возмущает слой неподвижного воздуха внутри пробоотборного устройства, что снижает эффективный воздушный зазор на δl. Значение δl мало при условии, что отношение длины воздушного зазора к диаметру пробоотборного устройства превышает 2,5 — 3 [44], или им можно пренебречь или значительно уменьшить путем установки защиты от тяги, например, экрана из нержавеющей стали либо мембраны из пластика [49], [50].

Общее влияние описывают синусоидальной зависимостью.

А.4.4.2 Зависимость от конструкции пробоотборного устройства

Пробоотборные устройства в виде трубок обычно не подвержены влиянию низких скоростей ветра [37], [51], [52], а высокие скорости ветра могут оказывать на них влияние при отсутствии экрана, защищающего от тяги.

А.4.5 Транспортирование

В большинстве случаев требуется транспортировать пробоотборные устройства с места отбора проб в аналитическую лабораторию, поэтому важно сохранять целостность пробы во время транспортирования. При этом рекомендуется предпринимать меры предосторожности.

a) Обеспечивать достаточно плотное прилегание любых крышек, чтобы избежать попадание загрязняющих веществ или потери пробы при транспортировании, т.к. плотность прилегания металлопластиковых крышек может уменьшиться, если произойдет большое изменение температуры.

b) Помещать пробоотборные устройства в закрытые контейнеры из инертного материала для сведения к минимуму попадания загрязняющих веществ извне.

c) Не подвергать пробы воздействию отрицательного давления при перевозке их самолетом (например, пробы не допускается размещать в багажном отделении).

d) Избегать воздействия на пробы высоких температур при транспортировании (например, пробы не допускается размещать в багажном отделении автомобиля).

e) По возможности хранить пробы в условиях низких температур вдали от источников загрязняющих веществ (например бензина или авиационного топлива), при этом не допускать появления конденсата на трубках для отбора проб.

Холостые пробы транспортируют вместе с реальными пробами, соблюдая при этом все перечисленные меры предосторожности.

А.5 Защита от неблагоприятных погодных условий

А.5.1 Общие положения

На практике при анализе окружающего воздуха учитывают три основных показателя: скорость потока воздуха, защиту от осадков и безопасность. Рекомендуемые значения расстояний от стен, дверей и окон, а также максимальные и минимальные значения высоты отбора проб приведены в [1].

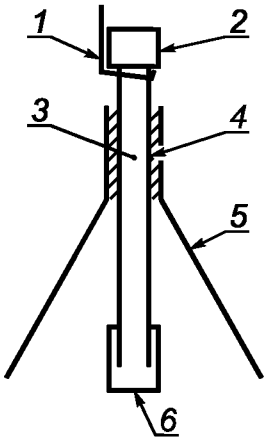
А.5.2 Скорость потока воздуха

Потенциальное влияние скорости потока воздуха описано в А.4.4. Низкие скорости потока воздуха (приблизительно 10 см/с при отсутствии принудительной вентиляции [51], [53]) наблюдаются внутри замкнутых помещений. Среднемесячная скорость ветра в Европе составляет от 1 до 10 м/с [54], но может быть менее 0,5 м/с в случае стабильных метеорологических условий (инверсий) и(или) в низинах горных районов [55], [56]. Кроме того, содержание в воздухе загрязняющих веществ выделяемых местными стационарными источниками выбросов обратно пропорциональны скорости ветра [54], следовательно, любая ошибка при отборе проб в условиях низкой скорости ветра приведет к значительному увеличению усредненного по времени содержания.

В замкнутых помещениях малое движение воздуха (например от 5 до 10 см/с) не влияет на эффективность работы пробоотборного устройства. На открытом воздухе выпадение осадков, попадание прямых солнечных лучей и высокая скорость ветра могут неблагоприятно влиять на эффективность работы пробоотборного устройства, поэтому пробоотборное устройство защищают при помощи укрытия [57], [58].

А.5.3 Защита от осадков

Пробоотборные устройства любых типов важно защищать от попадания на них осадков. Дождь или мокрый снег могут привести к блокированию поверхности пробоотборного устройства [59], особенно пробоотборных устройств в виде трубок, ориентированных вертикально вниз (что является обычным положением для недопущения проникновения твердых частиц). Простое укрытие для пробоотборных устройств в виде трубок состоит из перевернутой пластмассовой воронки, расположенной таким образом, чтобы трубка плотно входила в горлышко воронки (укороченной при необходимости), а открытый конец находился чуть ниже края горловины воронки [60] (см. рисунок А.2). Другим возможным укрытием является изготовленная из инертного материала «коробка в форме гнезда» с просверленными отверстиями внизу. Трубку(и) помещают внутрь коробки таким образом, чтобы открытый конец трубки был чуть ниже уровня стороны коробки с отверстиями.



1 — шнур; *2* — навинчивающаяся крышка; *3* — сорбент; *4* — трубка с пробой; *5* — воронка; *6* — диффузионная крышка с сеткой

Рисунок А.2 – Трубка для отбора проб в защитном колпаке

Вместо обеспечения укрытия возможна модификация конструкции диффузионного пробоотборного устройства. Например, диффузионная крышка пробоотборного устройства в виде трубки может быть модифицирована путем добавления кромки из алюминия для защиты от дождевой воды, блокирующей поверхность диффузии [61]. Однако такое приспособление может привести к изменению характеристик пробоотборного устройства в части требования к минимальной скорости потока воздуха.

А.5.4 Безопасность

Пробоотборные устройства в течение больших периодов времени находятся в общественных местах и, следовательно, могут стать объектом кражи или вандализма. Пробоотборные устройства располагают как можно дальше в недоступном, незаметном месте и (или) их внешний вид необходимо замаскировать под другие предметы, например, под птичье гнездо.

Приложение В
(справочное)

Описание типов сорбентов

Тип сорбента	Описание
Ambersorb XAD-4	Сополимер стирола с дивинилбензолом
Carbotrap B/C	Графитированный уголь
Carbopack B/C	Графитированный уголь
Carbosieve S-III	Углеродное молекулярное сито
Carboxen 569	Углеродное молекулярное сито
Carboxen 1000	Углеродное молекулярное сито
Chromosorb 102	Стирол/дивинилбензол
Chromosorb 106	Полистирол
Carbograph TD-1	Графитированный уголь
Porapak N	Винилпирролидон
Porapak Q	Этилвинилбензол/дивинилбензол
Spherocarb	Углеродное молекулярное сито
Tenax TA	Поли(2,6-дифенил-*п*-фениленоксид)
Tenax GR	Графитированный поли(дифениленоксид)

Примечание — Carbotrap™, Carbopack™, Carbosieve SIII™ и Carboxen™ торговые наименования сорбентов фирмы Supelco, Inc., USA; Tenax™ торговое наименование сорбента фирмы Enka Research Institute, NV, NL; Chromosorb™ торговое наименование сорбента фирмы Manville Corp, USA; Porapak™ торговое наименование сорбента фирмы Waters Associates Inc., USA; Spherocarb™ торговое наименование сорбента фирмы Analabs Inc., USA; Ambersorb™ торговое наименование сорбента фирмы Rohm & Haas Co., USA; Carbograph™ торговое наименование сорбента фирмы Alltech Associated, USA. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой ИСО данной продукции. Допускается использовать другие сорбенты, если можно показать, что их применение приводит к тем же результатам.

Приложение С
(справочное)

Рекомендации по выбору сорбента

Таблица С.1

Сорбент	Приблизительная область летучести аналитов	Максимальная температура, °С	Удельная поверхность, $м^2/г$	Примеры аналитов
Carbotrap ™ C Carbopack ™ C	От *n*-C_8 до *n*-C_{20}	>400	12	Алкилбензолы и алифатические соединения в пределах летучести от *n*-C_8 до *n*-C_{16}
Tenax ™ TA	Температура кипения от 100 °С до 400 °С От *n*-C_6 до *n*-C_{26}	350	35	Ароматические неполярные соединения (с температурой кипения более 100 °С) и менее летучие полярные соединения (с температурой кипения более 150 °С)
Tenax GR	Температура кипения от 100 °С до 450 °С От *n*-C_7 до *n*-C_{30}	350	35	Алкилбензолы, ПАУ и полихлорированные бифенилы в парофазном состоянии, а также соединения, указанные для Tenax TA
Carbotrap B Carbograph TD-1 Carbopack B	От (*n*-C_4) *n*-C_5 до *n*-C_{14}	>400	100	Разнообразные ЛОС, включая кетоны, спирты, альдегиды (с температурой кипения более 75 °С) и все неполярные соединения в указанном интервале летучести и перфторуглеродные газы, присутствующие в следовых количествах
Chromosorb ™ 102	Температура кипения от 50 °С до 200 °С	250	350	Разнообразные ЛОС, включая кислородсодержащие соединения и галоформы, менее летучие, чем метиленхлорид
Chromosorb 106	Температура кипения от 50 °С до 200 °С	250	750	Разнообразные ЛОС, включая углеводороды от *n*-C_5 до *n*-C_{12}, а также летучие кислородсодержащие соединения
Porapak ™ Q	Температура кипения от 50 °С до 200 °С От *n*-C_5 до *n*-C_{12}	250	550	Разнообразные ЛОС, включая кислородсодержащие соединения
Porapak N	Температура кипения от 50 °С до 150 °С От *n*-C_5 до *n*-C_8	180	300	Особенно пригоден для летучих нитрилов: акрилонитрила, ацетонитрила и пропионитрила, а также пригоден для пиридина, летучих спиртов от EtOH, метилэтилкетона и т.п.

Окончание таблицы С.1

Сорбент	Приблизительная область летучести аналитов	Максимальная температура, °С	Удельная поверхность, $м^2/г$	Примеры аналитов
Spherocarb ™ a)	От –30 °С до +150 °С	>400	1200	Применяется для очень летучих соединений, таких как винилхлоридный мономер, этиленоксид, CS_2 и CH_2Cl_2, а также для летучих полярных соединений, таких как MeOH, EtOH и ацетон
Carbosieve ™ SIII a) или Carboxen ™ 1000 a)	От –60 °С до +80 °С	400	800	Применяется для сверхлетучих соединений, таких как углеводороды C_3, C_4, летучие галогенсодержащие соединения и фреоны
Молекулярное сито b)	От –60 °С до +80 °С	350	—	Используется специально для 1,3-бутадиена и оксидов азота

a) Эти сорбенты удерживают некоторое количество влаги. Рекомендуемые объемы проб необходимо уменьшить в 10 раз при отборе проб в условиях высокой относительной влажности (> 90 %).

b) Сорбенты обладают значительной гидрофильностью. В воздухе с высокой влажностью применяются исключительно после принятия особых мер предосторожности.

Примечание — Обозначения торговых марок приведены в приложении В.

Приложение D
(справочное)

Рекомендации по применению сорбента

Таблица D.1

Сорбент	Максимальная температура, °С	Гидрофобность	Температура, °С, и расход газа, мл/мин, при подготовке[a)]	Температура, °С, и минимальный расход газа, мл/мин, при проведении десорбции	Рекомендации по заполнению охлаждаемой ловушки
Carbotrap C Carbopack C	>400	Да	350 100	325 30	Tenax или Carbopack C
Tenax TA	350	Да	330 100	300 30	Tenax
Tenax GR	350	Да	330 100	300 30	Tenax
Carbotrap B Carbopack	>400	Да	350 100	325 30	Tenax или Carbopack B
Chromosorb 102	250	Да	250 100	225 30	Двухслойная ловушка (первый слой — Carbopack B, второй слой — углеродное молекулярное сито) либо Chromosorb 102
Chromosorb 106	250	Да	250 100	250 30	Двухслойная ловушка (первый слой — Carbopack B, второй слой — углеродное молекулярное сито) либо Chromosorb 106
Porapak Q	250	Да	250 100	225 30	Двухслойная ловушка (первый слой — Carbopack B, второй слой — углеродное молекулярное сито) либо Porapak Q
Porapak N	180	Да	180 100	180 30	Двухслойная ловушка (первый слой — Carbopack B, второй слой — углеродное молекулярное сито) либо Porapak N
Spherocarb[b)]	>400	Нет	400 100	390 30	Двухслойная ловушка (первый слой — Carbopack B, второй слой — углеродное молекулярное сито) либо Spherocarb
Углеродные молекулярные сита, такие как Carbosieve S-III [b)] или Carboxen 1000 [b)]	400	Нет	350 100	325 30	Двухслойная ловушка (первый слой — Carbopack B, второй слой — углеродное молекулярное сито) либо одно углеродное молекулярное сито
Молекулярное сито [c)]	350	Нет	330 100	300 30	Двухслойная ловушка (первый слой — Carbopack B, второй слой — углеродное молекулярное сито) либо одно углеродное молекулярное сито

Окончание таблицы D.1

Сорбент	Максимальная температура, °С	Гидрофобность	Температура, °С, и расход газа, мл/мин, при подготовке[a)]	Температура, °С, и минимальный расход газа, мл/мин, при проведении десорбции	Рекомендации по заполнению охлаждаемой ловушки
Tenax/Carbopack B: комбинированный тип трубки	350	Да	330 100	300 30	Tenax
Carbopack B/углеродное молекулярное сито [b)]: комбинированный тип трубки	400	Нет	350 100	325 30	Двухслойная ловушка (первый слой — Carbopack B, второй слой — углеродное молекулярное сито)
Carboxen, серия 1000: комбинированный тип трубки	400	Нет	350 100	325 30	Двухслойная ловушка (первый слой — Carbopack B, второй слой — углеродное молекулярное сито)

[a)] Температура подготовки не равна температуре предварительной подготовки (см. 4.3).

[b)] Эти сорбенты удерживают некоторое количество влаги. Рекомендуемые объемы пробы необходимо уменьшить в 10 раз при отборе проб в условиях высокой относительной влажности (> 90 %).

[c)] Сорбенты обладают значительной гидрофильностью. В воздухе с высокой влажностью применяются исключительно после принятия особых мер предосторожности.

Примечание — Обозначения товарных марок приведены в приложении В.

Приложение Е
(справочное)

Сводка данных по расширенной неопределенности, прецизионности, систематической погрешности измерений и хранению

Е.1 Данные по расширенной неопределенности

Значения скорости диффузионного поглощения индивидуальных органических соединений, полученные в результате лабораторных исследований методики [10] с использованием диффузионных трубок согласно 5.1, заполненных подходящим сорбентом, приведены в таблице 1. Значения скорости диффузионного поглощения индивидуальных органических соединений, полученные в результате лабораторных исследований и «на месте» по [11] с использованием диффузионных трубок согласно 5.1, заполненных подходящим сорбентом, приведены в таблице 2. При проведении исследований в диффузионной крышке не было силиконовой мембраны. При наличии силиконовой мембраны получают значения на 10 % ниже приведенных значений. Во многих случаях при мониторинге воздуха рабочей зоны в течение меньших периодов времени и при мониторинге атмосферного воздуха и воздуха замкнутых помещений в течение больших периодов времени получают различные значения. Результаты исследований основаны на большом количестве источников. Результаты, приведенные в таблице 1, основаны на данных [16], в таблице 2 — ссылочные источники перечислены в самой таблице. Другими производителями диффузионных трубок могут быть приведены отличающиеся значения скоростей поглощения, обусловленные либо наличием мембраны, либо применением другого сорбента, однако ожидается, что общая эффективность другой системы будет аналогичной той, что здесь описана (см. 8.6).

Уровни холостых показаний бензола, толуола и ксилола были определены [22] на непроколотых, подготовленных в соответствии с 5.1 и разделом 6 трубках, которые транспортировались на место отбора пробы (в одном исследовании по всему миру), экспонировались (в закрытом виде) рядом с рабочими трубками в течение одного месяца и затем возвращались в лабораторию для анализа. Результаты для Chromosorb 106 и Carbograph TD-1 приведены в таблице 8. Для обоих сорбентов значения эффективности извлечения составляют несколько нанограмм и слегка превышают установленные в [1] значения для свежеподготовленного Carbograph .

Е.2 Данные по прецизионности и систематической погрешности

Ниже приведена сводка данных по результатам лабораторных исследований трубок согласно 5.1.

Лабораторные исследования [8] показали, что для 14 представительных ЛОС, включая ароматические углеводороды, хлорированные углеводороды, кетоны, эфиры и эфиры гликолей, отобранных на Tenax либо Chromosorb 106, повторяемость внутри партии (выраженная как коэффициент вариации σ_{n-1} при шести повторениях) составила от 0,5 % до 2 %. Пробы отбирались диффузионным методом из градуировочной газо-воздушной смеси, приготовленной с расширенной неопределенностью не более 3 %. Принимая во внимание различие условий: времени экспонирования, изменявшегося от 2 до 4 ч, и содержания, изменявшегося от 0,5 до 2,0 ПДК, изменчивость результатов между партиями составила от 2 % до 12 %. Изменчивость в зависимости от соединения проявляется в небольших изменениях скоростей поглощения при изменении условий экспонирования: более высокие значения были получены, когда комбинация сорбент — аналит была неидеальна. Для разных партий расширенная неопределенность составляет от 6 % до 24 %.

Результаты лабораторных исследований [22] трубок, в которые были введены жидкости, содержащие бензол, толуол и ксилол, при уровне количества, введенного в трубку, 80 или 200 нг, приведены в таблице 3. Трубки (в закрытом состоянии) помещали в место отбора проб (в одном исследовании, по всему миру), рядом с трубками, в которые отбирали пробы, и экспонировали в течение одного месяца с последующим анализом в лаборатории. Эффективность извлечения для трубок, заполненных Chromosorb 106 и Carbograph TD-1, составила от 82,7 % до 105,9 %. Прецизионность, представленная в виде коэффициента вариации, в зависимости от типа сорбента и аналита составила от 3,2 % до 12,1 %.

Результаты исследований в полевых условиях [22] содержания в атмосферном воздухе бензола, толуола и ксилола в диапазоне значений массовой концентрации от 1 до 10 мкг/м^3 с использованием диффузионных трубок, проведенных в нескольких городах Великобритании, показали, что средняя прецизионность диффузионного метода, представленная в виде коэффициента вариации, составила 11 % при определении бензола, 7 % — при определении толуола и 5 % — при определении ксилола (n = 4; две трубки, заполненные Chromosorb 106, и две трубки, заполненные Carbograph, экспонировали в течение четырех недель). Все результаты приведены в таблице 4. Данные по содержанию ЛОС в воздухе являются ориентировочными, т.к. за соответствующий период отбора проб диффузионным методом было получено мало данных. В подобных полевых исследованиях [22] в нескольких странах мира (см. таблицу 5), исключая Бразилию, значение средней прецизионности диффузионного метода, представленное в виде коэффициента вариации, составило 11 % при определении бензола, 8 % — при определении толуола и 6 % — при определении ксилола.

При исследованиях [62] в полевых условиях в одном месте Великобритании, при которых измерялась массовая концентрация бензола в окружающем воздухе в диапазоне от 1 до 2,5 мг/м^3 с помощью диффузионных

трубок и стационарным анализатором углеводорода непрерывного действия, среднее годовое значение, полученное стационарным прибором, составило 1,95 мг/м^3, и оказалось сравнимым с 1,76 мг/м^3, полученным с помощью диффузионных трубок.

Если в таблице 1 приведены результаты оценивания на уровнях А или В, то расширенная неопределенность по [18] была менее 30 %. Для данных таблицы 2 ожидается, что расширенная неопределенность по [63] будет менее 30 %.

Примечание — При анализе воздуха рабочей зоны (см. таблицу 1), оценивание по уровню А является полной валидацией в соответствии с [10]. Оценивание по уровню 1А представляет собой лабораторную оценку метода (уровень 1В позволяет для гомолога полностью оцененного соединения соответствовать настоящему стандарту). Оценивание по уровню В (см. таблицу 1) является частичной валидацией (при проведении не всех установленных в [10] лабораторных исследований), временно разрешенной по [18]. При анализе атмосферного воздуха (см. таблицу 2) для полной валидации по [11] необходимо проведение как лабораторных, так и полевых исследований; полное оценивание данных таблицы 2 не проводилось. Не существует эквивалента уровню оценивания В по [63]. Однако на основе данных, приведенных выше, ожидается, что прецизионность отбора проб в полевых условиях составит от 5 % до 11 %, а воспроизводимость определения скоростей поглощения (см. таблицу 4) — около 10 %. Следовательно, общая прецизионность составит около 15 %, а расширенная неопределенность — 30 %.

Е.3 Данные по хранению

Сводка существующих данных по исследованию хранения трубок в лабораторных условиях согласно 5.1 представлена в таблицах 6 и 7.

Результаты лабораторных исследований [27] с использованием трубок, заполненных Chromosorb 106 либо Carboxen 569, в которые была введена жидкость в количестве приблизительно 1,0 мкг, хранящихся при комнатной температуре в течение двух недель, приведены в таблице 6. Средняя эффективность извлечения (относительно трубок без хранения) для Chromosorb 106 составляет 105,6 %.

Результаты лабораторных исследований [64] трубок, заполненных Tenax TA, в которые была введена жидкость, содержащая более широкий ряд соединений при уровне количества индивидуального вещества, вводимого в трубку, приблизительно 10 мкг, хранящихся при комнатной температуре в течение 5 мес, приведены в таблице 7. За исключением гексана и метоксиэтанола средняя эффективность извлечения (относительно трубок без хранения) составляет 99,7 %, а средний коэффициент вариации σ_{n-1} — 2 %. Аналогичные результаты были получены после хранения трубок в течение 11 мес; за исключением гексана и метоксиэтанола средняя эффективность извлечения (относительно трубок без хранения) составляет 99,4 %, а средний коэффициент вариации — 0,9 %.

При сертификации CRM 112 [28] стабильность партии трубок, содержащих бензол, толуол и *м*-ксилол, была исследована в течение 25 мес при температуре от 0 °С до 40 °С. После 14 мес хранения при температуре от 0 °С до 4 °С эффективность извлечения этих трех соединений составила от 101 % до 103 %. При хранении при температуре окружающего воздуха эффективность извлечения составила от 102 % до 104 %, а при температуре 40 °С — от 100 % до 104 %. После 25 мес хранения не было отмечено снижение стабильности, однако данные по эффективности извлечения отсутствуют.

При хранении в холодильнике может возникнуть некоторая разгерметизация крышек из-за различия в коэффициентах сжатия. Во избежание потери пробы либо ее загрязнения извне герметичность периодически проверяют. Хранение в холодильнике используют для предотвращения любых перекрестных реакций сорбированных ЛОС.

Приложение F
(справочное)

Сведения о соответствии национальных стандартов Российской Федерации ссылочным международным стандартам

Таблица F.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ИСО 16000-1:2004	ГОСТ Р ИСО 16000-1—2007 Воздух замкнутых помещений. Часть 1. Отбор проб. Общие положения

Библиография

[1] prEN 13528-3:2001 Ambient air quality — Diffusive samplers for the determination of gases and vapours — Part 3: Guide to selection, use and maintenance

[2] ISO 6141:2000 Gas analysis — Requirements for certificates for calibration gases and gas mixtures

[3] ISO 6145-1:2003 Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods — Part 1: Methods of calibration

[4] ISO 6145-3:1986 Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Dynamic volumetric methods — Part 3: Periodic injections into a flowing gas stream

[5] ISO 6145-4:2004 Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Dynamic volumetric methods — Part 4: Continuous syringe injection method

[6] ISO 6145-5:2001 Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods — Part 5: Capillary calibration devices

[7] ISO 6145-6:2003 Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods — Part 6: Critical orifices

[8] Wright, M. D. (1993). Diffusive uptake rates for the Perkin Elmer tube — BCR air sampling intercomparison at Vito. Mol, Belgiu Feb 1991 — April 1992. HSE internal report, IR/L/IA/93/3, Health and Safety Laboratory, Broad Lane, Sheffield S3 7HQ, UK

[9] Sternberg, J. C. et al. The mechanism of response of flame ionization detectors. 3rd Intern. Symp. Gas Chromat., (1960), pp. 231 — 267

[10] EN 838 Workplace atmospheres — Diffusive samplers for the determination of gases and vapours — Requirements and test methods

[11] EN 13528-2 Ambient air quality — Diffusive samplers for the determination of concentrations of gases and vapours — Requirements and test methods — Part 2:Specific requirements and test methods

[12] Knoeppel, H., Versino, B., Schlitt, H., Peil, A., Schauenburg, H., Vissers, H. Organics in air. Sampling and identification. Proceedings of the first European Symposium on physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants. ISPRA, 16—18 October 1979, pp. 25 — 40. Commission of the European Communities, Brussels-Luxembourg 1980

[13] Dulson, W. Organisch-chemische Fremdstoffe in atmospharischer Luft. Schriftenreihe des Vereins fur Wasser-, Boden- und Lufthygiene Nr. 47. Stuttgart: Gustav-Fischer-Verlag (1978)

[14] Bertoni, G., Bruner, F., Liberti, A., Perrino, C. Some critical parameters in collection, recovery and chromatographic analysis of organic pollutants in ambient air using light adsorbents. J. Chromat., 203 (1981), pp. 263 — 270

[15] Vidal-madjar, C., Gonnord, M.-F., Benchah, F., Guiochon, G.: Performances of various adsorbents for the trapping and analysis of organohalogenated air pollutants by gas chromatography. J. Chromat. Sci., 16 (1978), pp. 190 — 196

[16] Health and Safety Executive (1995). Methods for the Determination of Hazardous Substances. Volatile organic compounds in air — Laboratory method using diffusive solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography. MDHS 80, HSE: London

[17] Health and Safety Executive (1991). Methods for the Determination of Hazardous Substances. Analytical quality in workplace air monitoring. MDHS 71. HSE: Health and Safety Laboratory, Broad Lane, Sheffield, S3 7HQ, UK

[18] EN 482 Workplace atmospheres — General requirements for performance of procedures for the measurement of chemical agents

[19] Peters, R., Hafkenscheid, T. Testing of tube-type diffusive samplers for monitoring VOC in ambient air. The Diffusive Monitor, 7 (1995), pp. 8 — 9

[20] Erlap data in reference [11]

[21] Brown, V. M., Crump, D. R., Gardiner, D., YU, C. W. F. Long-term diffusive sampling of volatile organic compounds in indoor air. Environ. Technol., 14 (1993), pp. 771 — 777

[22] Plant, N. T., Wright M. D. European Diffusive Sampling Initiative: Project report with status at March 1998. IACS 98/01. Health and Safety Laboratory, Sheffield S3 7HQ, UK

[23] NMI field data in reference [11]

[24] BP data in Downing, C. E. H., Campbell, G. W., Bailey, J. C. A survey of sulphur dioxide, ammonia and hydrocarbon concentrations in the United Kingdom, using diffusion tubes: July to December 1992. UK Environmental Technology Executive Agency, Report LR 964 Contract no PECD/7/12/76 (1994)

[25] Pfeffer H.-U., Breuer L., Ellermann, K. Materialien No. 46. Validation of Passive Samplers for Measurements of Hydrocarbons in Ambient Air. Editor: Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (North-Rhine-Westphalia State Environment Agency), Wallneyer Str. 6, Essen, Germany, p. 92 (1998) (ISSN 0947-5206)

[26] NMI field data in reference [11]

[27] Study of sorbing agents for the sampling of volatile compounds from air. EC Contract MAT1CT92-0038. Final Report (1995)

[28] Vandendriessche, S., Griepink, B., Hollander, J. C. Th., Gielen, J. W. J., Langelaan, F. G. G. M., Saunders, K. J. and Brown, R. H. Certification of a Reference Material for Aromatic Hydrocarbons in Tenax Samplers. Analyst, 116 (1991), pp. 437 — 441

[29] Brown, R. H. Diffusive sampling. Clean Air at Work. Eds. Brown, R.H., Curtis, M., Saunders, K.J. and Vandendriessche, S. EC Publ. no. EUR 14214, Brussels-Luxembourg (1992), pp. 141 — 148

[30] Van Den Hoed, N., Van Asselen, O. L. J. A computer model for calculating effective uptake rates of tube-type diffusive air samplers. Ann. occup. Hyg., 35 (1991), pp. 273 — 285

[31] Nordstrand, E., Kristensson, J. A computer model for simulating the performance of thick-bed diffusive samplers. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 55 (1994), pp. 935 — 941

[32] Bartley, D. L., Doemeny, L. J. and Taylor, D. G. Diffusive monitoring of fluctuating concentrations. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 44 (1983), pp. 241 — 247

[33] Bartley, D. L. Diffusive monitoring of fluctuating concentrations using weak sorbents. Am. Ind. Hyg, Assoc J., 44 (1983), pp. 879 — 885

[34] Bartley, D. L., Woebkenberg, M. L. and Posner, J. C. Performance of thick-sorbent diffusive samplers. Ann. occup. Hyg., 32 (1988), pp. 333 — 343

[35] Bartley, D. L., Deye, G. J. and Woebkenberg, M. L. Diffusive monitor test: performance under transient conditions. Appl. Ind. Hyg. 2 (1987), pp. 119 — 122

[36] Posner, J. S., Moore, G. A thermodynamic treatment of passive monitors. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 46 (1985), pp. 277 — 285

[37] Brown, R. H., Charlton, J., Saunders, K. J. The development of an improved diffusive sampler. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 42 (1981), pp. 865 — 869

[38] Hearl, F. J., Manning, M. P. Transient response of diffusive dosimeters. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 41 (1980), pp. 778 — 783

[39] Underhill, D. W. Unbaised passive sampling. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 44 (1983), pp. 237 — 239

[40] Hori, H., Tanaka, I. Response characteristics of the diffusive sampler at fluctuating vapor concentrations. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 54 (1993), pp. 95 — 101

[41] Compton, J. R., Dwiggins, G. A., Feigley, C. E., Ludwig, D. A. The effect of square-wave exposure profiles upon the performance of passive organic vapor monitoring badges. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 45 (1984), pp. 446 — 450

[42] Tompkins, F. C. and Goldsnith, R. L. A new personal dosimeter for the monitoring of industrial pollutants. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 38 (1977), pp. 371 — 377

[43] Underhill, D. W., Feigley, C. E. Boundary layer effect in diffusive monitoring. Anal. Chem. 63 (1991), pp. 1011 — 1013

[44] Pozzoli, L., Cottica, D. An overview of the effects of temperature, pressure, humidity, storage and face velocity. Diffusive Sampling, an alternative approach to workplace air monitoring. Eds Berlin, A., Brown, R. H. and Saunders, K. J., EC Publ No. 10555 EN, Brussels-Luxembourg (1987), pp. 119 — 130

[45] Zurlo, N., Andreoletti, F. Effect of air turbulence on diffusive sampling. Diffusive Sampling, an alternative approach to workplace air monitoring. Eds Berlin, A., Brown, R. H. and Saunders, K. J., EC Publ. No. 10555 EN, Brussels-Luxembourg (1987), pp. 174 — 176

[46] Coleman, S. R. A tube-type diffusive monitor for sulphur dioxide. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 44 (1983), pp. 929 — 936

[47] Palmes, E. D., Gunnison, A. F., Dimattio, J., Tomczyk, C. Personal sampler for nitrogen dioxide. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 37 (1976), pp. 570 — 577

[48] Gair, A. J., Penkett, S. A. The effects of wind speed and turbulence on the performance of diffusion tube samplers. Atmos. Env. 29 (1995), pp. 2529 — 2533

[49] Downing, C. E. C., Campbell, G. W., Bailey, J. C. A survey of sulphur dioxide, ammonia and hydrocarbon concentrations in the United Kingdom using diffusion tubes: July to December 1992. Warren Spring Laboratory, Stevenage, UK, Report LR 964 (1994)

[50] Ferm, M. A sensitive diffusional sampler. Institutet for Vatten och Luftvardsforskning, Sweden, Report B 1020 (1991)

[51] Pannwitz, K. H. Influence of air currents on the sampling of organic solvent vapours with diffusive samplers. In Diffusive Sampling, an alternative approach to workplace air monitoring. Eds. Berlin, A., Brown, R. H. and Saunders, K. J., EC Publ No. 10555 EN, Brussels, Luxembourg (1987), pp. 157 — 160

[52] Mark, D., Robertson, A., Gibson, H., Borzucki, G., Cherrie, B., Maclaren, W. M. Evaluation of diffusive samplers for monitoring toxic gases and vapours in coalmines. Institute of Occupational Medicine, Edinburgh, Report TM/90/11 (1990)

[53] Matthews, T. W., Thompson, C. V., Wilson, D. L., Hawthorne, A. R., Mage, D. T. Air velocities inside domestic environments: an important parameter for passive monitoring. Indoor air '87 — Proc. 4th Intern. Conf. on Indoor Air Quality and Climate. Eds. B Seifert et al. Inst. for Water, Soil and Air Hygiene, Berlin, 1 (1987), pp. 174 — 178

[54] Plant, N. T., Wright, M. D. European Diffusive Sampling Initiative: Pilot surveys of Sheffield. Health and Safety Laboratory, Sheffield, Report IACS/96/1 (1996)

[55] Troen, I., Petersen, E. L. European-windatlas, RISO National Laboratory, Roskilde, Denmark (1990) ISBN 87-550-1636-7

[56] Christoffer, J., Ulbright-Eissing, M. Die bodennahen Windverhaltnisse in der BR Deutchland, Berichte des Deutschen Wetterdienstes 147, Offenbach-a.-M. (1989)

[57] VDI 2119-4:1997 Measurement of particulate precipitations: microscopic differentiation and size fractioned determination of particle deposition on adhesive collection plates: Sigma-2 sampler (1997)

[58] Rempler, P. und Kosmus, W. Integrale Langzeitmethode zur Bestimmung von Ozon in der Atmosphare. Fresenius Z. Anal. Chem., 329 (1988), pp. 871 — 874

[59] Hafkenscheid, T. L., Mowrer, J. Intercomparison of tube-type diffusive sampling for the determination of volatile hydrocarbons in ambient air. Analyst, 121 (1996), pp. 1249 — 1252

[60] Plant, N. T., Wright, M. D. European Diffusive Sampling Initiative: UK national survey of BTX. Health and Safety Laboratory, Sheffield, Report IACS/97/6 (1997), Health and Safety Laboratory, Broad Lane, Sheffield S3 7HQ, UK

[61] Mowrer, J., Potter, A., Lindberg, A. Diffusive monitoring of C_6-C_9 hydrocarbons in urban air in Sweden. Analyst, 121 (1996), pp. 1295 — 1300

[62] Boyle, W. A. A comparison of benzene data from an automatic monitoring instrument and diffusive samplers. The Diffusive Monitor, 10 (1998), p. 12

[63] EN 13528-1 Ambient air quality — Diffusive samplers for the determination of concentration of gases and vapours — Requirements and test methods — Part 1: General requirements

[64] Health and Safety Executive (1993). Methods for the Determination of Hazardous Substances. Volatile organic compounds in air — Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography. MDHS 72. HSE: London

УДК 504.3:006.354 ОКС 13.040.20 Т58

Ключевые слова: воздух, атмосферный, рабочая зона, замкнутые помещения, летучие органические соединения, отбор проб, диффузионный, сорбционная трубка, термодесорбция, анализ, капиллярные колонки, газовая хроматография

Редактор *В. Н. Копысов*
Технический редактор *В. Н. Прусакова*
Корректор *С. И. Фирсова*
Компьютерная верстка *З. И. Мартыновой*

Сдано в набор 06.12.2007. Подписано в печать 21.01.2008. Формат $60\times84^{1}/_{8}$. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная. Усл. печ. л. 4,65. Уч.-изд. л. 4,30. Тираж 353 экз. Зак. 3286.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано и отпечатано в Калужской типографии стандартов, 248021 Калуга, ул. Московская, 256.

gost.e-ecolog.ru