ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 16017-1— 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 1

Отбор проб методом прокачки

ISO 16017-1:2000
Indoor, ambient and workplace air — Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography — Part 1: Pumped sampling
(IDT)

Издание официальное

БЗ 8—2007/241

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 16017-1:2000 «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 1. Отбор проб методом прокачки» (ISO 16017-1:2000 «Indoor, ambient and workplace air — Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/ capillary gas chromatography — Part 1: Pumped sampling»).

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

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

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 2
3 Термины и определения . . . 2
4 Основные положения . . . 3
5 Реактивы и материалы . . . 3
6 Аппаратура . . . 5
7 Подготовка сорбционных трубок . . . 7
8 Калибровка насоса . . . 7
9 Отбор проб . . . 7
10 Методика . . . 8
10.1 Меры безопасности . . . 8
10.2 Десорбция и анализ . . . 8
10.3 Градуировка . . . 10
10.4 Определение содержания аналита в пробе . . . 10
10.5 Определение эффективности десорбции . . . 10
11 Вычисление результатов . . . 11
11.1 Массовая концентрация аналита . . . 11
11.2 Объемная доля аналита . . . 11
12 Мешающие вещества . . . 11
13 Характеристики . . . 12
14 Протокол измерений . . . 12
15 Контроль качества результатов измерений . . . 12
Приложение A (обязательное) Определение объема «проскока» с использованием градуировочных газовых смесей . . . 22
Приложение B (обязательное) Определение объема «проскока» методом экстраполяции удерживаемого объема . . . 23
Приложение C (справочное) Описание типов сорбентов . . . 24
Приложение D (справочное) Рекомендации по выбору сорбента . . . 25
Приложение E (справочное) Рекомендации по использованию сорбента . . . 27
Приложение F (справочное) Сводка данных по расширенной неопределенности, прецизионности, систематической погрешности измерений и хранению . . . 28
Приложение G (справочное) Сведения о соответствии национальных стандартов Российской Федерации ссылочным международным стандартам . . . 30
Библиография . . . 31

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 1

Отбор проб методом прокачки

Indoor, ambient and workplace air. Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography. Part 1: Pumped 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, а также для оценки выделения ЛОС материалами с использованием испытательных камер и ячеек.

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. При отборе проб сильно полярных ЛОС может потребоваться получение их производных (дериватизация). Очень низкокипящие соединения будут задерживаться сорбентами только частично в зависимости от температуры окружающего воздуха, поэтому могут быть оценены лишь качественно. Среднелетучие соединения задерживаются полностью, однако могут быть десорбированы лишь частично. Соединения, для которых настоящий стандарт был проверен, приведены в таблицах. Настоящий стандарт можно применять для соединений, не приведенных в таблицах, однако в подобных случаях рекомендуют использовать контрольную трубку, содержащую такой же или более высокоэффективный сорбент.

Диапазон значений массовой концентрации, на который распространяется настоящий стандарт при определении содержания паров ЛОС в воздухе, составляет приблизительно от 0,5 мкг/м^3 до 100 мг/м^3 для индивидуального соединения.

Верхний предел диапазона измерений определяется сорбционной способностью используемого сорбента, линейным динамическим диапазоном детектора и пределом насыщения колонки или возможностями сплит-системы используемого хроматографа. Сорбционная способность оценивается как объем « проскока», который определяет максимальный объем воздуха, который не должен быть превышен во время отбора проб.

[1)] Сорбенты, перечисленные в приложении С и упомянутые в тексте стандарта, являются применимыми согласно настоящему стандарту. Каждый сорбент или иная продукция с указанной торговой маркой считается уникальным 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

Нижний предел диапазона измерений зависит от уровня шумов детектора и уровней холостых показаний для аналита и (или) мешающих веществ в сорбционных трубках. Содержание мешающих веществ обычно оценивается на уровне долей нанограмма в сорбентах, таких как правильно подготовленные Tenax GR и углеродные сорбенты типа Carbopack/Carbotrap, карбонизированные молекулярные сита и молекулярные сита типа Spherocarb или чистый уголь; на уровне нанограммов — в Tenax TA; на уровне от 5 до 50 нанограммов — в других пористых полимерах типа Chromosorbs и Porapaks. Для сорбентов последней группы из-за присущего им высокого фона предел обнаружения для проб воздуха объемом 10 л обычно ограничен 0,5 мкг/м^3.

Методика, установленная в настоящем стандарте, применима для ручных насосов с низким расходом и дает усредненные по времени результаты. Методику не применяют для измерений мгновенных или кратковременных флуктуаций содержания аналита.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ИСО 5725-1:1994 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие положения и определения

ИСО 5725-2:1994[1)] Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

ИСО 6141:2000 Анализ газов. Требования к сертификатам на газы и газовые смеси для градуировки

ИСО 6145-1:1986 Анализ газов. Приготовление газовых смесей для градуировки с использованием динамических объемных методов. Часть 1. Методы градуировки

ИСО 6145-3:1986 Анализ газов. Приготовление газовых смесей для градуировки. Динамические объемные методы. Часть 3. Периодические инжекции в газовый поток

ИСО 6145-4:1986 Анализ газов. Приготовление газовых смесей для градуировки с использованием динамических объемных методов. Часть 4. Метод непрерывного впрыскивания с применением шприца

ИСО 6145-5:2001 Анализ газов. Приготовление газовых смесей для градуировки с использованием динамических объемных методов. Часть 5. Капиллярные калибровочные устройства

ИСО 6145-6:2003 Анализ газов. Приготовление газовых смесей для градуировки с использованием динамических объемных методов. Часть 6. Критические диафрагмы

ИСО 6349:1979 Анализ газов. Приготовление газовых смесей для градуировки. Метод проницаемости

ЕН 1076:1997 Воздух рабочей зоны. Сорбционные трубки для определения веществ в газо- и парообразном состояниях методом прокачки. Требования и методы испытаний

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями.

3.1 **объем «проскока»** (breakthrough volume): Объем контрольной паро-воздушной смеси, который может быть пропущен через сорбционную трубку до того, как содержание элюированного пара достигнет уровня 5 % его содержания в контрольной смеси.

Примечания

1 Объем «проскока» зависит от аналита и типа сорбента.

2 См. [1].

3.2 **удерживаемый объем** (retention volume): Объем воздуха или газа-носителя, используемого при хроматографии, необходимый для получения максимального пика при элюировании небольшой аликвоты пара органического соединения из сорбционной трубки.

[1)] Нормативная ссылка приведена для сохранения идентичности текста стандарта.

4 Основные положения

Определенный объем воздуха прокачивают через одну или более сорбционные трубки, соединенные последовательно; подбирают соответствующий сорбент (ы) для определения соединения или смеси соединений. Если выбраны подходящие сорбенты, то ЛОС удерживаются сорбционной трубкой и, таким образом, удаляются из проходящего через трубку воздуха. Собранный из каждой трубки пар десорбируется нагреванием, затем переносится потоком инертного газа-носителя на вход в газовый хроматограф с капиллярной колонкой, пламенно-ионизационным или другим подходящим детектором для анализа. Калибровку[1)] аналитической системы проводят введением жидкости или паров ЛОС в сорбционную трубку.

5 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.

5.1 Летучие органические соединения для градуировки

ЛОС в виде жидкости (см. 5.7 и 5.8) или паров (см. 5.4—5.6) вводят в сорбционную трубку для проведения калибровки.

5.2 Растворитель для разбавления

Растворитель для разбавления используют для приготовления градуировочных растворов смесей (см. 5.7). Растворитель должен быть хроматографически чистым. Растворитель не должен содержать соединений, которые элюируются вместе с определяемыми соединениями (см. 5.1).

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

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

Перед заполнением сорбционных трубок каждый сорбент предварительно нагревают в потоке инертного газа в течение 16 ч при температуре не менее чем на 25 °С ниже максимальной рабочей температуры для данного сорбента, указанной в справочниках. 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.

Примечания

1 Обычно используются сорбенты, размеры частиц которых от 0,18 до 0,25 мм, но могут использоваться сорбенты с другими размерами частиц, однако это может привести к изменению характеристик « проскока» , приведенных в таблицах 1—6. Не рекомендуется использовать сорбенты с частицами меньшего размера из-за повышения давления на входе в трубку.

2 Описание типов сорбентов приведено в приложении С, а руководство по выбору сорбента — в приложении D. Возможно использование сорбентов с аналогичными характеристиками. Рекомендации по предварительной подготовке сорбента и параметрам проведения десорбции приведены в приложении Е.

5.4 Сорбционные трубки для градуировки

Сорбционные трубки для градуировки предпочтительно готовят путем введения требуемых количеств анализируемых соединений в сорбционные трубки из градуировочных газовых смесей (см. 5.5 и 5.6), поскольку данная процедура наиболее полно совпадает с реальным отбором проб.

Если такой способ получения практически невыполним, то сорбционные трубки для градуировки могут быть приготовлены путем введения жидкости с помощью шприца (см. 5.7 и 5.8) при условии, что точность данной методики соответствует одному из следующих требований:

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

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

б) подтверждается сличением с образцами сравнения (при наличии) с сорбционными трубками для градуировки, подготовленными с использованием градуировочных газовых смесей, либо с результатами, полученными с помощью стандартных методик выполнения измерений.

Примечание — Диапазоны значений прокачиваемых объемов и массовой концентрации ЛОС в градуировочных газовых смесях, приведенные в 5.6—5.8, не являются обязательными и приближены к диапазону значений, приведенному в разделе 1, для пробы объемом 2 л. Значения массовой концентрации ЛОС в градуировочных газовых смесях и прокачиваемых объемов могут быть соответствующим образом изменены при анализе проб большего объема для измерения более низких массовых концентраций аналита.

5.5 Градуировочные газовые смеси

Градуировочные газовые смеси с известными значениями массовой концентрации определяемого(ых) соединения(й) приготавливают стандартизованными методами. Для этого подходят методы, приведенные в ИСО 6141, ИСО 6145 и ИСО 6349. Если методика приготовления применяется в условиях, которые не 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.

5.6 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 смеси не должен превышать объема «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 с массовой концентрацией, 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. При анализе атмосферного 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.

5.7 Растворы для введения с помощью шприца

5.7.1 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. 5.2) до метки 100 мл, закрывают и встряхивают для перемешивания.

5.7.2 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. 5.7.1), доводят растворителем для разбавления до метки 100 мл, закрывают и встряхивают для перемешивания.

5.7.3 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. 5.2) до метки 100 мл, закрывают и встряхивают для перемешивания.

5.7.4 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. 5.7.3), доводят растворителем для разбавления до метки 100 мл, закрывают и встряхивают для перемешивания.

5.7.5 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 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 с последующей корректировкой на содержание возможных примесей в чистом газе.

5.7.6 Раствор, содержащий приблизительно 10 мкг/мл газообразных 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 микрошприцем 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 растворителем для разбавления создается вакуум и шприц заполняется растворителем. Раствор помещают в колбу. Шприц промывают полученным раствором дважды и смывы помещают 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 с последующей корректировкой на содержание возможных примесей в чистом газе.

5.8 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. 6.10), через который пропускают инертный газ, а затем через мембрану с помощью шприца для хроматографии вводят от 1 до 4 мкл соответствующего градуировочного раствора. По истечении заданного времени 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 по 5.7.1, 5.7.2 или 5.7.5. При анализе окружающего воздуха и воздуха замкнутых помещений в сорбционные трубки вводят от 1 до 5 мкл растворов по 5.7.3, 5.7.4 или 5.7.6.

Примечание — При использовании метанола для удаления большей части разбавленного растворителя из трубки инертный газ пропускают со скоростью 100 мл/мин в течение 5 мин. При использовании других растворителей для разбавления условия отбора проб определяют экспериментальным путем.

6 Аппаратура

Кроме обычного лабораторного оборудования, используют следующую аппаратуру.

6.1 Сорбционные трубки

Сорбционные трубки, совместимые с используемым устройством для термической десорбции (см. 6.9).

Обычно, но не всегда, сорбционные трубки изготовляют из нержавеющей стальной трубки внешним диаметром 6,3 мм, внутренним диаметром 5 мм и длиной 90 мм. Возможно использование трубок других размеров, однако в таблицах 1—6 приведены рекомендуемые объемы проб (РОП) для трубок указанных настоящих 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 отверстия для пробы. Трубки должны быть заполнены одним или несколькими предварительно обработанными сорбентами (см. 5.3) таким образом, чтобы сорбент был расположен в зоне нагревания и отстоял от обоих концов трубки не менее чем на 14 мм, чтобы свести к минимуму погрешности, обусловленные диффузионным проникание при малой скорости прокачки. Трубки содержат от 200 до 1000 мг сорбента в зависимости от плотности сорбента (обычно около 250 мг пористого полимера либо 500 мг углеродного молекулярного сита или графитированного углерода). Для удержания сорбента в трубке используют сетку из нержавеющей стали и/или силанизированное стекловолокно. Если в одной трубке содержится несколько сорбентов, то их располагают по порядку увеличения степени сорбции и отделяют друг от друга слоем силанизированного стекловолокна, при этом наименее эффективный сорбент должен быть расположен вблизи маркированного конца трубки, служащего входным отверстием для пробы.

В одну трубку не следует помещать сорбенты, максимальные рабочие температуры десорбции которых отличаются более чем на 50 °С, иначе это может привести к тому, что либо при кондиционировании, либо при десорбции более термостойких сорбентов будут повреждены менее термостойкие сорбенты.

6.2 Крышки для сорбционных трубок

Сорбционные трубки должны быть герметично закрыты при помощи металлических навинчивающихся крышек с покрытием из политетрафторэтилена (ПТФЭ) согласно требованиям ЕН 1076 (пункт 5.6) или другого эквивалентного стандарта.

6.3 Соединение сорбционных трубок

Две сорбционные трубки могут быть последовательно соединены для отбора пробы с помощью металлических навинчивающихся муфт с уплотнительными прокладками из ПТФЭ.

6.4 Шприцы прецизионные

Шприцы прецизионные, включая шприц для жидкостей 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.

6.5 Насос для отбора проб

Насос[1)] должен соответствовать требованиям [2] или другого эквивалентного стандарта.

Насос для отбора проб должен соответствовать национальным требованиям безопасности.

6.6 Трубки из пластика или резины

Трубки из пластика или резины длиной 90 см подходящего диаметра для обеспечения герметичного соединения насоса и сорбционной трубки или ее держателя, если он применяется. Для герметичного совмещения сорбционной и соединительной трубок применяют кольцевые зажимы.

Не рекомендуется использовать соединительные трубки из резины или пластика перед сорбентом. Их использование может привести к загрязнению пробы или сорбции ЛОС.

6.7 Расходомер пузырькового типа

Расходомер пузырькового типа или другое подходящее устройство для калибровки насоса.

Расходомер должен быть поверен.

Примечание — Применение неповеренных расходомеров для калибровки насосов может привести к систематической погрешности до нескольких десятков процентов.

6.8 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.

Хроматографическая колонка должна обеспечивать разделение аналитов от других соединений.

6.9 Устройство для термической десорбции

Устройство для термической десорбции для проведения двухстадийной термической десорбции из сорбционных трубок и переноса десорбированных паров с помощью потока 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. 10.2). Десорбированную пробу с потоком газа-носителя направляют в капиллярную колонку газового хроматографа через подогреваемую газовую магистраль.

6.10 Устройство ввода жидких проб, используемое для подготовки сорбционных трубок для градуировки

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.

[1)] Можно использовать насос, работающий от электросети, с номинальным объемным расходом от 5 мл/мин до 5 л/мин (см. ЕН 1232).

7 Подготовка сорбционных трубок

Перед каждым отбором проб сорбционные трубки выдерживают при температуре, равной температуре десорбции или немного превышающей ее (см. приложение Е), обычно в течение 10 мин при расходе газа-носителя 100 мл/мин. Направление потока газа-носителя должно быть обратным направлению потока газа-носителя при отборе проб. 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 сразу же 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, то 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.

8 Калибровка насоса

Насос калибруют вместе с подсоединенной представительной сорбционной трубкой с использованием соответствующего поверенного внешнего измерительного прибора.

Один конец поверенного расходомера должен находиться при атмосферном давлении для обеспечения надежного функционирования.

9 Отбор проб

Выбирают сорбционную трубку (или сочетание трубок), подходящую для отбираемого соединения или смеси соединений. Информация о сорбентах, соответствующих требованиям настоящего стандарта, приведена в приложении D.

При использовании двух или более трубок их соединяют между собой при помощи соединительных муфт (см. 6.3).

Насос подсоединяют к сорбционной трубке или сочетанию трубок с помощью пластиковых или резиновых трубок таким образом, чтобы трубка, содержащая наиболее эффективный сорбент, была расположена ближе к насосу.

При отборе проб на рабочем месте для сведения к минимуму взаимного проникания воздуха из трубки в трубку сочетание трубок размещают в вертикальном положении в зоне дыхания. Насос подсоединяют с учетом удобства его использования. При отборе проб в производственном помещении выбирают соответствующее фиксированное место для установки сорбционных трубок.

Насос включают и регулируют расход таким образом, чтобы рекомендуемый объем воздуха был отобран в течение определенного периода времени. Рекомендуемый объем отобранного воздуха для анализа ЛОС в соответствии с настоящим стандартом составляет от 1 до 10 л. Если общая масса пробы превосходит 1 мг (в каждой трубке), то объем пробы уменьшают соответствующим образом во избежание перегрузки.

Примечание 1 — Эффективность отбора проб составит 100 % при условии, что не будет превышена сорбционная емкость сорбентов. Если сорбционная емкость превышена, то будет происходить «проскок» ЛОС из последовательно соединенных сорбционных трубок. Объем «проскока» может быть измерен путем отбора градуировочной газовой смеси с последующим анализом прошедшего через сорбционную трубку воздуха с помощью пламенно-ионизационного или другого подходящего детектора (методика определения объема «проскока» приведена в приложении А). В качестве альтернативы вместо прямого определения объема «проскока» может быть определен удерживаемый объем, связанный с ним математически. Удерживаемый объем определяют хроматографически при повышенной температуре с последующей экстраполяцией значений к комнатной температуре. Методика приведена в приложении В.

Объем «проскока» для пористых полимеров зависит от температуры окружающего воздуха, уменьшаясь приблизительно в два раза при повышении температуры на 10 °С. Он также зависит от расхода воздуха и значительно уменьшается при значениях расхода менее 5 мл/мин или более 500 мл/мин. Объемы «проскока» для углеродного молекулярного сита в меньшей степени зависят от температуры и расхода, однако они существенно уменьшаются при высоком содержании летучих органических паров

или высокой относительной влажности. Чтобы иметь соответствующий запас для обеспечения надежности, рекомендуемый объем пробы должен быть таким, чтобы этот объем не превышал 70 % от 5 %-ного объема «проскока» [см. А.1.1 (приложение А)] либо 50 % удерживаемого объема [см. В.1 (приложение В)]. Значения удерживаемых и рекомендуемых объемов проб приведены в таблицах 1—6. Приведенные в таблицах значения были определены хроматографическим методом (см. приложение В).

Примечание 2 — Значения удерживаемых и рекомендуемых объемов проб, приведенные в таблицах 1—6, были определены хроматографическим методом (см. приложение В). Прямые измерения (см. приложение А) и [1] свидетельствуют о том, что хроматографический метод является надежным методом определения объема «проскока», за исключением случаев высокого содержания ЛОС либо очень высокой относительной влажности. Результаты измерений показывают, что при высокой влажности (80 %) объемы «проскока» для пористых полимеров в два раза меньше, а углеродистых сорбентов — в 10 раз меньше, чем при низкой влажности. При ожидаемом высоком содержании [более 300 мг/м^3 (100 млн$^{-1}$)] объемы «проскока» для углеродистых сорбентов должны быть дополнительно уменьшены в два раза.

Оценка значения рекомендуемого объема пробы соединений, не приведенных в таблице 1, возможна только для тех соединений, которые расположены между двумя соединениями гомологического ряда. Во всех других случаях рекомендуемый объем пробы следует определять экспериментально с постановкой соответствующих опытов (например, такие же условия отбора проб и раздельный анализ).

В момент включения насоса фиксируют время, температуру, расход (показания самописца), а также атмосферное давление. По окончании отбора проб фиксируют расход (показания самописца), выключают насос, а затем фиксируют значения времени, температуры и барометрического давления.

Трубки с пробой отсоединяют и герметично закрывают оба конца каждой трубки пробками. 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 проведен в течение ближайших 8 ч после отбора проб, то их помещают в чистый без покрытия охлаждаемый герметичный контейнер из стекла или металла. По возможности пробоотборное устройство охлаждают во время транспортирования.

Если необходимо привести содержание аналита к определенным условиям (см. 11.1), то в ходе отбора проб периодически регистрируют температуру воздуха и атмосферное давление.

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. Эти трубки маркируют как холостые пробы.

Примечание 3 — Поскольку данный метод включает в себя термическую десорбцию, обычно будет только одна возможность для анализа пробы, кроме тех случаев, когда аппаратура для проведения термической десорбции имеет оборудование для возврата в ловушку пробы после анализа. Если результат анализа важен и при этом существует вероятность перегрузки и/или «проскока» пробы, то проводят отбор второй пробы при меньшем расходе.

10 Методика

10.1 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.

10.2 Десорбция и анализ

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. Направление потока газа на данном этапе должно быть обратным направлению потока газа во время отбора проб, 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.

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 возду-

ха и воды во избежание образования льда, который может привести к блокированию охлаждаемой ловушки. Во время продувки стараются снизить до минимума нагревание трубки.

После десорбции 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 возможен ввод десорбированной пробы напрямую на вход хроматографа (одноэтапная десорбция), где она будет расфокусирована. В последнем случае необходимо наличие колонки с высоким фазовым отношением (т.е. толщина пленки — 5 мкм, внутренний диаметр — от 0,2 до 0,32 мм) при начальной температуре ниже температуры окружающей среды.

При невозможности установки вторичной охлаждаемой ловушки с сорбентом и если для увеличения 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 соединения трубок и останавливающего процесс термической десорбции.

Примечание 1 — При невозможности установки вторичной охлаждаемой ловушки и при оптимальном расходе 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 аналита из трубки с пробой и чтобы при использовании вторичной ловушки не наблюдалось потерь пробы. Типичные условия десорбции следующие:

- 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 плюс 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).

Температура десорбции зависит от конкретного аналита и используемого сорбента. Рекомендации по выбору температуры приведены в таблицах 1—6, однако должны быть соблюдены максимальные значения температуры десорбции для отдельных сорбентов, приведенные в приложениях D и E. 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.

Температура в линии подачи пробы должна быть достаточной для избежания конденсации аналита, но не такая высокая, чтобы привести к его разрушению. Для достаточно летучих аналитов, присутствующих в парообразном состоянии в воздухе при температуре окружающей среды, температура в линии подачи пробы не должна превышать 150 °С, однако при использовании некоторых типов устройств может потребоваться повышение температуры.

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

Примечание 2 — Для определения данных, приведенных в таблице 8, были использованы колонки из кварцевого стекла размерами 50 м × 0,22 мм с толщиной пленки неподвижной фазы из диметилсилоксана от 1 до 5 мкм либо колонки 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 первоначальным выдерживанием при температуре 50 °С в течение 10 мин.

Капиллярная колонка или предпочтительнее длинный непокрытый силанизированный капилляр из кварцевого стекла должны проходить через линию передачи от устройства для термической десорбции до газового хроматографа таким образом, чтобы они располагались 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 минимальными. 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 3 — Низкие значения коэффициентов разделения применяют для измерений в атмосферном воздухе (обычно от 1:1 до 10:1), воздухе замкнутых помещений и в некоторых случаях в воздухе рабочей зоны (обычно от 1:1 до 20:1). Высокие значения коэффициентов разделения используют для большинства 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.

10.3 Градуировка

Каждую сорбционную трубку для градуировки (см. 5.6 или 5.8) анализируют после термической десорбции с помощью газового хроматографа.

Строят градуировочный график, откладывая по вертикальной оси 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. 5.7) или градуировочной газовой смесью (см. 5.4).

Примечание — Если диапазон градуировки составляет менее одного порядка величины, то нет необходимости строить график в логарифмическом виде.

10.4 Определение содержания аналита в пробе

Анализ реальных и холостых проб проводят согласно методике, приведенной в 10.2 для сорбционных трубок для градуировки. Определяют площадь пика и по градуировочному графику определяют массу аналита в десорбированной пробе.

10.5 Определение эффективности десорбции

Эффективность десорбции проверяют путем сравнения хроматографического сигнала от сорбционной трубки для градуировки (см. 10.3) 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 10.3, но только для растворов по 5.7 либо смесей по 5.5. Калибровку проводят так же, как установлено в 10.3. Эффективность десорбции определяют как частное в результате 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.

Примечание — Некоторые модели устройств термической десорбции (термодесорберов) не имеют приспособления для непосредственного введения 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. 5.1) с графиком *н*-гексана. Отношение тангенса угла наклона градуировочного графика анализируемого вещества к тангенсу угла наклона графика для *н*-гексана должно быть равно коэффициенту отклика для данного вещества. Коэффициенты откликов других веществ могут быть приближенно вычислены в зависимости от числа эффективных атомов углерода [3]. Если отношение тангенсов углов наклона градуировочных графиков отличается от коэффициента отклика более чем на 10 %, то необходимо соответствующее изменение параметров десорбции.

11 Вычисление результатов

11.1 Массовая концентрация аналита

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

$$c_m = \frac{m_F - m_B}{V} 1000, \quad (1)$$

где m_F — масса аналита в реальной пробе, определенная в соответствии с 6.3 (при использовании нескольких трубок определяют сумму масс), мкг;

m_B — масса аналита в холостой пробе (при использовании нескольких трубок определяют сумму масс), мкг;

V — объем отобранной пробы, л.

Примечания

1 Если m_F и m_B выражены в миллиграммах, то результирующая концентрация c_m будет выражена в миллиграммах на кубический метр.

2 Если необходимо привести значения массовой концентрации аналита в отобранном воздухе c_c, мкг/м^3, к определенным условиям, например 25 °С и 101 кПа, то применяют формулу

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

где T — температура отбираемого воздуха, °С;

p — давление отбираемого воздуха, кПа.

11.2 Объемная доля аналита

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

$$c_V = c_m \frac{24{,}5}{M} \cdot \frac{101}{p} \frac{T + 273}{298}, \quad (3)$$

где 24,5 — молярный объем при температуре 25 °С и давлении 101 кПа;

M — молекулярная масса аналита, г/моль.

Примечание — Если c_m выражена в миллиграммах на кубический метр, то результирующая концентрация c_V будет выражена в мл/м^3 [2)].

12 Мешающие вещества

Органические соединения, которые имеют такое же или приблизительно 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 путем обязательной подготовки сорбционных трубок и аналитической системы перед использованием.

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 по предотвращению попадания воды в процессе анализа.

Примечания

1 Меры по предотвращению или уменьшению попадания воды включают в себя деление пробы, удаление влаги из вторичной ловушки методом «сухой продувки», а также снижение объема отобранного воздуха до 0,5 л.

2 При использовании сорбционной трубки, показание холостого опыта которой вначале мало́, в дальнейшем могут появляться посторонние пики. Озон [4], [5] и оксиды азота в присутствии воды [6] могут разрушать Tenax TA с образованием бензальдегида и ацетофенона. Если стабильность Tenax TA снижается из-за присутствия агрессивных газов, то в качестве сорбента используют Carbopack [6], [7], [8].

Необходимо учитывать факт, что озон и оксиды азота могут вступать в реакцию с анализируемыми соединениями, и выбирать наименьшие объемы пробы в случае возможного содержания больших количеств этих соединений в отбираемом воздухе.

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

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

13 Характеристики

Примеры характеристик, включающих расширенную неопределенность, прецизионность, эффективность извлечения после хранения и уровни холостых показаний, полученные при проверке методики, установленной настоящим стандартом, приведены в приложении F и таблицах 7—13.

14 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, объем отобранного воздуха;

d) барометрическое давление и температуру, если это необходимо в соответствии с разделом 11;

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.

15 Контроль качества результатов измерений

Должен соблюдаться соответствующий уровень контроля качества результатов измерений (см. [9]).

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

Уровни холостых показаний бензола, толуола и ксилола были определены [10] на предварительно обработанных сорбционных трубках в соответствие с 6.1 и разделом 7. Трубки (в закрытом состоянии) 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. Результаты, полученные для Chromosorb 106 и Carbograph TD-1, приведены в таблице 13. Для обоих сорбентов извлечение ЛОС было в области нескольких нанограммов, незначительно выше, чем указанные в [11] для свежеподготовленного Carbograph.

Рекомендуемые объемы проб для сорбционных трубок должны проверяться ежегодно либо после каждых 20 процедур отбора проб (в зависимости от того, что наступает раньше) в соответствии с одной из методик, приведенных в приложениях A или B. Если рекомендуемый объем пробы трубки становится ниже нормального объема отбора воздуха на содержание данного аналита, то трубку заполняют новым сорбентом и подвергают повторной подготовке.

Таблица 1 — Экстраполированные удерживаемые объемы и рекомендуемые объемы проб для паров ЛОС, отобранных в трубку, содержащую 300 мг Chromosorb 106 при температуре 20 °C

Органическое соединение	Температура кипения, °C	Давление пара, кПа (25 °C)	Удерживаемый объем, л	РОП [a], л	Приведенный РОП, л/г	Температура десорбции, °C	Ссылка
Углеводороды							
Пропан [b]	42	—	0,17	0,09	0,29	—	[12]
Пентан	35	56	23	12	39	130	[12]
Гексан	69	16	74	37	120	160	[12]
Гептан	98	4,7	330	160	530	180	[11]
Октан	125	1,4	2100	1000	3300	200	[11]
Нонан	151	—	14000	7000	$2,3 \cdot 10^4$	220	[11]
Декан	174	—	$6,2 \cdot 10^4$	$3,1 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^5$	250	[12]
Бензол	80	10,1	57	28	95	160	[12]
Толуол	111	2,9	160	80	270	200	[11]
Ксилол	138—144	0,67—0,87	1600	770	2600	250	[11]

Окончание таблицы 1

Органическое соединение	Температура кипения, °С	Давление пара, кПа (25 °С)	Удерживаемый объем, л	РОП [a], л	Приведенный РОП, л/г	Температура десорбции, °С	Ссылка
Этилбензол	136	0,93	730	360	1200	250	[11]
Триметибензол	165—176	—	5600	2800	9300	250	[11]
α-Пинен [c]	53	0,51	6600	3300	$1,1 \cdot 10^4$	200	[12]
Хлорированные углеводороды							
Дихлорметан	40	47	6,9	3,5	12	130	[12]
Тетрахлорметан	76	12	44	22	73	160	[11]
1,2-Дихлорэтан	84	8,4	34	17	67	150	[11]
Трихлорэтилен	—	2,7	80	40	140	170	[11]
1,1,1-Трихлорэтан	74	13,3	43	22	71	140	[12]
Сложные эфиры и эфиры гликолей							
Метилацетат	58	22,8	14	7	23	125	[12]
Этилацетат	71	9,7	39	20	67	150	[11]
Пропилацетат	102	3,3	300	150	500	170	[11]
Изопропилацетат	90	6,3	150	75	250	165	[11]
Бутилацетат	126	1,0	1500	730	2400	95	[11]
Изобутилацетат	115	1,9	880	440	1500	90	[11]
трет-Бутил-ацетат	98	—	330	160	530	185	[11]
Метоксиэтанол	125	0,8	45	23	75	140	[12]
Этоксиэтанол	136	0,51	150	75	200	250	[11]
Метоксиэтилацетат	145	0,27	1700	860	2900	250	[11]
Этоксиэтилацетат	156	0,16	8100	4000	$1,3 \cdot 10^4$	250	[11]
Кетоны							
Ацетон	56	24,6	2,9	1,5	5	120	[11]
Метилэтилкетон	80	10,3	21	11	35	145	[12]
Метилизобутилкетон	118	0,8	490	250	830	190	[11]
Спирты							
Метанол [b]	65	12,3	0,78	0,39	1,3	—	[12]
Этанол	78	5,9	3,2	1,6	5,3	120	[12]
н-Пропанол	97	1,9	17	8	27	125	[11]
Изопропанол	82	4,3	88	44	15	120	[11]
н-Бутанол	118	0,67	140	68	230	170	[12]
Изобутанол	108	1,6	60	30	100	150	[11]
Другие							
Этиленоксид [b]	11	147	0,84	0,42	1,4	100	[12]
Пропиленоксид	34	59	2,0	1,0	3,4	120	[12]
Гексаналь	131	—	1680	840	2800	220	[12]

[a] См. примечания 1 и 2 раздела 9.
[b] Для объемов менее 1 л рекомендуется использование Carboxen 569 (см. таблицу 2).
[c] α-пинен ведет себя аномально на Tenax, но по-видимому нормально на Chromosorb 106.

Таблица 2 — Экстраполированные удерживаемые объемы и рекомендуемые объемы проб для паров ЛОС, отобранных в трубку, содержащую 500 мг Carboxen 569 при температуре 20 °С [12]

Органическое соединение	Температура кипения, °С	Давление пара, кПа (25 °С)	Удерживаемый объем, л	РОП [a], л	Приведенный РОП, л/г	Температура десорбции, °С
Пропан	42	—	7,2	3,6	7,2	200
Метанол[b]	65	12,3	4	2	4	200
Этиленоксид	11	147	140	70	140	250

[a] См. примечания 1 и 2 раздела 9.
[b] Эффективность десорбции низкая (см. таблицу 7).

Таблица 3 — Экстраполированные удерживаемые объемы и рекомендуемые объемы проб для паров ЛОС, отобранных в трубку, содержащую 200 мг сорбента Tenax TA при температуре 20 °С [11]

Органическое соединение	Температура кипения, °С	Давление пара, кПа (25 °С)	Удерживаемый объем, л	РОП[a], л	Приведенный РОП, л/г	Температура десорбции, °С
Углеводороды						
Гексан	69	16	6,4	3,2	16	110
Гептан	98	4,7	34	17	85	130
Октан	125	1,4	160	80	390	140
Нонан	151	—	1400	700	3500	150
Декан	174	—	4200	2100	$1,0 \cdot 10^4$	160
Ундекан	196	—	$2,5 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^4$	170
Додекан	216	—	$1,26 \cdot 10^5$	$6,3 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^5$	180
Бензол	80	10,1	13	6,2	31	120
Толуол	111	2,9	76	38	90	140
Ксилол	138—144	0,67—0,87	600	300	1500	140
Этилбензол	136	0,93	360	180	900	145
Пропилбензол	159	—	1700	850	4000	160
Изопропилбензол	152	—	960	480	2400	160
Этилтолуол	162	—	2000	1000	5000	160
Триметилбензол	165—176	—	3600	1800	8900	170
Стирол	145	0,88	600	300	1500	160
Метилстирол	167	—	2400	1200	6000	170
Хлорированные углеводороды						
Тетрахлорметан	76	12	12	6,2	31	120
1,2-Дихлорэтан	84	8,4	11	5,4	27	120
1,1,1-Трихлорэтан	74	2,7	Не рекомендуется для Tenax			
1,1,2-Трихлорэтилен	114	—	68	34	170	120
1,1,1,2-Тетрахлорэтан	130	—	160	78	390	150
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	146	0,67	340	170	850	150
Трихлорэтилен	87	2,7	11,2	5,6	28	120
Тетрахлорэтилен	121	1,87	96	48	240	150
Хлорбензол	131	1,2	52	26	130	140

Окончание таблицы 3

Органическое соединение	Температура кипения, °С	Давление пара, кПа (25 °С)	Удерживаемый объем, л	РОП[a], л	Приведенный РОП, л/г	Температура десорбции, °С
Сложные эфиры и эфиры гликолей						
Этилацетат	71	9,7	7,2	3,6	18	120
Пропилацетат	102	3,3	36	18	92	140
Изопропилацетат	90	6,3	12	6	31	120
Бутилацетат	126	1,0	170	85	420	150
Изобутилацетат	115	1,9	265	130	650	130
трет-Бутилацетат	98	—	Не рекомендуется для Tenax			
Метилакрилат	81	—	13	6,5	32	120
Этилакрилат	100	3,9	48	24	120	120
Метилметакрилат	100	3,7	55	27	130	120
Метоксиэтанол	125	0,8	6	3	15	120
Этоксиэтанол	136	0,51	10	5	25	130
Бутоксиэтанол	170	0,1	70	35	170	140
Метоксипропанол	118	—	27	13	65	115
Метоксиэтилацетат	145	0,27	16	8	40	120
Этоксиэтилацетат	156	0,16	30	15	75	140
Бутоксиэтилацетат	192	0,04	300	150	750	160
Альдегиды и кетоны						
Метилэтилкетон	80	10,3	6,4	3,2	16	120
Метилизобутилкетон	118	0,8	52	26	130	140
Циклогексанон	155	0,45	340	170	850	150
3,5,5-Триметил-цикло-гекс-2-енон	214	0,05	11000	5600	28000	90
Фурфурол	162	0,5	600	300	1500	200
Спирты						
н-Бутанол	118	0,67	10	5	25	120
Изобутанол	108	1,6	5,6	2,8	14	120
трет-Бутанол	83	1,17	Не рекомендуется для Tenax			
Октанол	180	—	2800	1400	7000	160
Фенол	182	0,03	480	240	1200	190
Другие						
Малеиновый ангидрид	202	6.E-6	180	88	440	180
Пиридин	116	16	8	40	150	—
Анилин	184	0,09	440	220	1100	190
Нитробензол	211	0,02	28000	14000	70000	200

[a] См. примечания 1 и 2 раздела 9.

Таблица 4 — Экстраполированные удерживаемые объемы и рекомендуемые объемы проб для паров ЛОС, отобранных в трубку, содержащую 500 мг сорбента Porapak N [11] при температуре 20 °С

Органическое соединение	Температура кипения, °С	Давление пара, кПа (25 °С)	Удерживаемый объем, л	РОП[a], л	Приведенный РОП, л/г	Температура десорбции, °С
Углеводороды						
Пентан	35	56	8,2	4,1	8,2	180
Гексан	69	16	32	16	32	180
Гептан	98	4,7	190	95	190	180
Бензол	80	10	52	26	52	180
Спирты						
Этанол	78	5,9	7,5	3,7	7,5	120
н-Пропанол	97	1,9	40	20	40	120
н-Бутанол	118	0,67	10	5	25	120
Изобутанол	108	1,6	5,6	2,8	14	120
Октанол	180	—	2800	1400	7000	160
Фенол	182	0,03	480	240	1200	190
Другие						
Уксусная кислота	116	—	97	50	97	180
Ацетонитрил	82	9,9	7	3,5	7	180
Акрилонитрил	77	13,3	16	8	16	180
Пропионитрил	97	—	23	11	23	180
Пиридин	116	—	390	200	390	180
Метилэтилкетон	80	10,3	95	50	95	180

[a] См. примечания 1 и 2 раздела 9. Необходимо уменьшить рекомендуемый объем пробы в два раза при отборе в условиях высокой влажности.

Таблица 5 — Экстраполированные удерживаемые объемы и рекомендуемые объемы проб для паров ЛОС, отобранных в трубку, содержащую 300 мг сорбента Spherocarb [11] при температуре 20 °С

Органическое соединение	Температура кипения, °С	Давление пара, кПа (25 °С)	Удерживаемый объем, л	РОП[a], л	Приведенный РОП, л/г	Температура десорбции, °С
Бутан	–0,5	—	1600	820	2700	270
Пентан	35	56	$6{,}3 \cdot 10^4$	$3{,}0 \cdot 10^4$	$1{,}0 \cdot 10^5$	335
Гексан	69	16	$3{,}9 \cdot 10^6$	$2{,}0 \cdot 10^6$	$7{,}0 \cdot 10^6$	390
Бензол	80	10,1	$1{,}0 \cdot 10^6$	$5{,}0 \cdot 10^5$	$1{,}7 \cdot 10^6$	375
Дихлорметан	40	47	400	200	700	250
1,1,1-Трихлорэтан	74	13,3	$1{,}8 \cdot 10^4$	$9{,}0 \cdot 10^3$	$2{,}7 \cdot 10^4$	290
Метанол	65	12,3	1260	130	430	340
Этанол	78	5,9	6900	3500	$1{,}2 \cdot 10^3$	370

[a] См. примечания 1 и 2 раздела 9. Необходимо уменьшить рекомендуемый объем пробы в десять раз при отборе проб в условиях высокой влажности и в два раза — при отборе проб с высоким содержанием.

Таблица 6 — Экстраполированные удерживаемые объемы и рекомендуемые объемы проб для паров ЛОС, отобранных в трубку, содержащую 300 мг древесно-угольного сорбента [11] при температуре 20 °С

Органическое соединение	Температура кипения, °С	Давление пара, кПа (25 °С)	Удерживаемый объем, л	РОП[a], л	Приведенный РОП, л/г	Температура десорбции, °С
Пропан	–42	—	10[b]	5	15	220[b]
Бутан	–0,5	—	900[b]	450	600	270[b]
Пентан	35	56	$2,7 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^4$	$4,3 \cdot 10^4$	327
Гексан	69	16	$1,5 \cdot 10^6$	$7,5 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^6$	388
Бензол	80	10,1	$3,4 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^5$	$5,6 \cdot 10^5$	370

[a] См. примечания 1 и 2 раздела 9. Необходимо уменьшить рекомендуемый объем пробы в десять раз при отборе в условиях высокой влажности и в два раза — при отборе проб с высоким содержанием.
[b] Экстраполировано по данным, полученным для пентана, гексана и бензола.

Таблица 7 — Прецизионность анализа и эффективность извлечения органических соединений после хранения на сорбентах Chromosorb 106 и Carboxen 569 в трубках (при количестве вещества, введенного в сорбционную трубку, 1 мкг) [10]

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	
Пропиленоксид	3,6		103	
Гексаналь	3,5		98	

Таблица 8 — Прецизионность и эффективность извлечения органических растворителей после хранения на сорбенте Tenax TA в трубках

Органическое соединение	Количество вещества, введенного в сорбционную трубку, мкг	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, %
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	nd	nd	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
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

Окончание таблицы 8

Органическое соединение	Количество вещества, введенного в сорбционную трубку, мкг	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, %
Альдегиды и 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
3,5,5-Триметилцикло-гекс-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] При нормализации по толуолу средняя эффективность извлечения равна 100. Стабильность толуола установлена при Бюро Сообщества по эталонам (BCR) сличении [13].

Таблица 9 — Прецизионность (повторяемость и воспроизводимость) на сорбенте Chromosorb 106

Количество вещества, введенного в сорбционную трубку, мкг	Эффективность извлечения, %	Повторяемость, %	Воспроизводимость, %
0,5	95,4	21,6	39,1
2,5	91,5	11,2	43,2
12,5	97,6	7,2	43,0
50	102,3	11,9	25,9
250	104,5	9,7	31,6
Средняя	98,3	12,3	36,6

Таблица 10 — Эффективность извлечения бензола, толуола и ксилола из трубок после введения жидкости с помощью шприца

Номер 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 результатов определения 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 Исследования по всему миру	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.							

Таблица 11 — Стандартное отклонение полной процедуры. Применение примера 1 (ввод градуировочной газовой смеси при двух уровнях массовой концентрации)

Вещество	Массовая концентрация, мкг/м^3	Стандартное отклонение	Число измерений	Массовая концентрация, мкг/м^3	Стандартное отклонение	Число измерений
Изопентан	190	6,3	9	15,1	14,4	12
н-Пентан	148	6,8	10	11,9	15,3	11
Бензол	162	7,4	10	13,7	16,0	11
Толуол	189	8,2	10	15,6	16,5	12

Таблица 12 — Стандартное отклонение полной процедуры

Вещество	Массовая концентрация, мкг/м^3	Стандартное отклонение, мкг/м^3
н-Гексан	110	5,6 (5 %)
н-Гептан	19,1	0,5 (3 %)
Бензол	31	2,7 (9 %)
Толуол	66	1,9 (3 %)
м-Ксилол	16,8	0,9 (5 %)

Таблица 13 — Уровни холостых значений для бензола, толуола и ксилола для Chromosorb 106 и Carbograph TD-1

Номер исследования		Chromosorb 106						Carbograph TD-1					
		Бензол		Толуол		Ксилол		Бензол		Толуол		Ксилол	
		мкг/м^3	нг	мкг/м^3	нг	мкг/м^3	нг	мкг/м^3	нг	мкг/м^3	нг	мкг/м^3	нг
1 Исследования в Великобритании	Среднее значение	0,39	7,69	0,06	1,39	0,16	3,23	0,27	7,22	0,08	2,04	0,26	5,59
	Стандартное отклонение (±)	0,12	1,96	0,03	0,55	0,09	1,64	0,11	2,75	0,03	0,78	0,12	2,28
	n	20		20		20		18		19		19	
2 Сличение результатов определения ЛОС в воздухе	Среднее значение	0,58	10,38	0,15		0,08	1,46	0,28	6,88	0,15	3,34	0,12	2,35
	Стандартное отклонение (±)	0,13	2,28	0,11	2,55	0,08	1,44	0,13	2,70	0,07	1,3	0,08	1,39
	n	14		14		14		14		14		14	
3 Исследования по всему миру	Среднее значение	0,25	5,63	0,09	2,09	0,04	0,96	0,12	2,61	0,2	4,39	0,07	1,63
	Стандартное отклонение (±)	0,14	3,04	0,11	2,36	0,02	0,51	0,05	1,13	0,28	6,19	0,05	1,17
	n	16		16		16		16		16		16	

Приложение А
(обязательное)

Определение объема «проскока» с использованием градуировочных газовых смесей

А.1 Аппаратура

Кроме обычного лабораторного оборудования используют следующую аппаратуру.

А.1.1 Сорбционная трубка в соответствии с 6.1.

А.1.2 Поверенный расходомер с диапазоном измерений от 20 до 200 мл/мин.

А.1.3 Пламенно-ионизационный детектор или другой подходящий детектор.

А.2 Реактивы

А.2.1 Градуировочные образцы паров органических веществ в воздухе, приготовленные динамическим методом

Такая градуировочная газовая смесь может быть приготовлена разбавлением измеренного количества паров органического вещества контролируемым потоком воздуха. Примеры методик приготовления градуировочных газовых смесей приведены в 5.5.

А.3 Анализ

А.3.1 Собирают систему, состоящую из динамического генератора градуировочных газовых смесей, воспроизводящего содержание, эквивалентное текущему пределу экспозиции аналита, сорбционной трубки, расходомера и пламенно-ионизационного детектора. Через систему пропускают газ с известным расходом в диапазоне от 20 до 200 мл/мин, соответствующим выбранной скорости отбора проб. Устанавливают значение расхода в этом диапазоне, соответствующее предполагаемой скорости отбора пробы. Фиксируют время начала поступления газа в систему. Когда начинают выходить пары органического соединения, на детекторе появится сигнал. Измерения продолжают до момента установления стабильного сигнала, соответствующего входному сигналу. Определяют время, за которое был достигнут 5 %-ный уровень входного сигнала.

А.3.2 Если мертвый объем системы является существенным по сравнению с объемом « проскока», то определяют мертвый объем путем повторного анализа пустой трубки в потоке газа и вносят соответствующую поправку.

А.3.3 Определяют влияние влаги на объем « проскока» путем увлажнения потока газа до уровня относительной влажности 80 %. Процедуру выполняют путем разбавления первичного потока газа воздухом с относительной влажностью 100 %, полученным в результате продувки воздуха через ряд водяных барботеров. Пары органических соединений через воду не пропускают.

А.4 Вычисление результатов

Объем « проскока» вычисляют как произведение расхода, в литрах в минуту, на время, в минутах, которое прошло от начала подачи смеси до момента, когда будет достигнут 5 %-ный уровень от установившегося сигнала.

Приложение В
(обязательное)

Определение объема «проскока» методом экстраполяции удерживаемого объема

В.1 Аппаратура

Кроме обычного лабораторного оборудования, используют следующую аппаратуру.

В.1.1 Сорбционные трубки в соответствии с 6.1.

В.1.2 Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором, с помощью которого можно обнаружить введение 0,5 нг толуола при отношении сигнал — шум не менее 5:1.

В.1.3 Расходомер с диапазоном от 20 до 200 мл/мин.

В.1.4 Термостат.

В.2 Реактивы

В.2.1 Градуировочные образцы паров органических веществ в воздухе, приготовленные динамическим методом

Такая градуировочная газовая смесь может быть приготовлена разбавлением измеренного количества паров органического вещества контролируемым потоком воздуха. Примеры методик приготовления градуировочных газовых смесей приведены в 5.5.

В.3 Анализ

Сорбционную трубку (см. В.1.1) подсоединяют к устройству ввода и детектирования газового хроматографа (см. В.1.2) при помощи узкой полой трубки из ПТФЭ вместо обычной хроматографической колонки. Определяют удерживаемый объем аликвоты градуировочной газовой смеси, равной 1 мл (В.2.1; приблизительно 300 мг/м^3 при 20 °С) с установкой не менее пяти режимов программирования температуры так, чтобы время удерживания было в интервале от 2 до 20 мин. Удерживаемый объем вычисляют как произведение времени удерживания на объемный расход колонки. Анализ повторяют пять раз для каждого значения температуры.

В.4 Представление результатов

Строят график зависимости средних значений измеренного объема удерживания при каждой температуре от соответствующей абсолютной температуры и экстраполируют к 20 °С.

Приложение С
(справочное)

Описание типов сорбентов

Тип сорбента	Описание
Carbotrap	Графитированный уголь
Carbopack	Графитированный уголь
Carbograph TD-1	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
Porapak N	Винилпирролидон
Porapak Q	Этилвинилбензол/дивинилбензол
Spherocarb	Углеродное молекулярное сито
Tenax TA	Поли(дифенилоксид)
Tenax GR	Графитированный поли(дифенилоксид)

Примечание — Carbotrap™, Carbopack™, Carbograph TD-1™, Carbosieve SIII™ и Carboxen™ — торговые наименования сорбентов фирмы Supelco, Inc., USA; Tenax™ — торговое наименование Enka Research Institute, NV, NL; Chromosorb™ — торговое наименование Manville Corp, USA; Porapak™ — торговое наименование сорбента фирмы Waters Associates Inc., USA; Spherocarb™ — торговое наименование сорбента фирмы Analabs Inc., USA. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой ИСО данной продукции. Допускается использовать другую продукцию, если с ее помощью можно получить аналогичные результаты.

Приложение D
(справочное)

Рекомендации по выбору сорбента

Таблица D.1

Сорбент в трубке для отбора проб	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-C8 до n-C16
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 Carbopack B Carbograph TD-1	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 TM 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 TM 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 акрилонитрила, ацетонитрила и пропионитрила, пиридина, а также пригоден для летучих спиртов от EtOH, метилэтилкетона и т.п
Spherocarb TM[a)]	От минус 30 °С до плюс 150 °С. От C_3 до n-C_8	> 400	1200	Применяется для сверхлетучих соединений, таких как винилхлоридный мономер, этиленоксид, CS_2 и CH_2C_2, а также летучие полярные соединения, как MeOH, EtOH и ацетон

Окончание таблицы D.1

Сорбент в трубке для отбора проб	Приблизительная область летучести аналитов	Максимальная температура, °С	Удельная поверхность, $м^2/г$	Примеры аналитов
Carbosieve TM SIII[a] или Carboxen TM 1000[a]	От минус 60 °С до плюс 80 °С	400	800	Применяется для сверхлетучих соединений, таких как углеводороды C_3, C_4, летучие галогенсодержащие соединения и фреоны
Молекулярное сито[b]	От минус 60 °С до плюс 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 С.

Приложение Е
(справочное)

Рекомендации по использованию сорбента

Таблица Е.1

Сорбент в трубке для отбора проб	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 Carbopack B Carbograph TD-1	> 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
Углеродное молекулярное сито, такое 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

Окончание таблицы Е.1

Сорбент в трубке для отбора проб	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
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
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. 5.3).

[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 торговых марок приведены в приложении С.

Приложение F
(справочное)

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

F.1 Данные по расширенной неопределенности

В результате лабораторных исследований методики [12] в соответствии с ЕН 1076 при использовании сорбционных трубок согласно 6.1, в которые была введена градуировочная газовая смесь с массовой концентрацией гексана 1,0 мг/м^3 при относительной влажности 50 % и температуре 20 °С, а также с использованием насоса в соответствии с ЕН 1232 [2], были получены следующие результаты, выраженные как расширенная неопределенность согласно ЕН 482 [14]: 8,9 % — для Tenax TA, Tenax GR и Chromosorb 106 (среднее из пяти измерений); 16,8 % — для Carbopack B и Carbotrap (среднее из трех измерений).

F.2 Данные по прецизионности и погрешности измерений

В ходе большинства испытаний характеристик этой методики исследовалась только ее аналитическая прецизионность. Далее представлена сводка данных, полученных в результате лабораторных исследований с использованием сорбционных трубок согласно 6.1. Для определения расширенной неопределенности также должны быть известны погрешность отбора проб (насоса) и систематическая погрешность (смещение). Однако на основе данных по воспроизводимости можно сделать оценку межлабораторной вариации, которую нельзя оценить на основе значений расширенной неопределенности, полученных в F.1.

Результаты лабораторных исследований [12] сорбционных трубок, заполненных Chromosorb 106 либо Carboxen 569, в которые была введена жидкость, содержащая соединения, установленные в 5.1, при уровне количества, введенного в сорбционную трубку, приблизительно 1,0 мкг, приведены в таблице 7. Прецизионность, представленная в виде коэффициента вариации, составила от 1,3 % до 5,9 % в зависимости от аналита, что эквивалентно интервалу повторяемости от 3,7 % до 16,7 % (ИСО 5725-1).

Результаты лабораторных исследований [11] сорбционных трубок, заполненных Tenax TA, в которые была введена жидкость, содержащая более широкий ряд соединений при уровне количества индивидуального вещества, введенного в сорбционную трубку, приблизительно 10 мкг, приведены в таблице 8. Прецизионность, представленная в виде коэффициента вариации, составила от 0,4 % до 2,8 % в зависимости от аналита, что эквивалентно интервалу повторяемости от 1,1 % до 5,6 % (ИСО 5725-1).

Результаты лабораторных исследований [15] сорбционных трубок, заполненных Chromosorb 106, в которые была введена жидкость, содержащая 11 соединений, включая бензол, толуол, ксилол и изопропилбензол, при уровне количества, введенного в сорбционную трубку, от 0,5 до 250 мкг, приведены в таблице 9. Прецизионность, представленная в виде повторяемости (ИСО 5725-1), составила от 7,2 % до 21,6 % в зависимости от количества вещества, введенного в сорбционную трубку. Прецизионность, представленная в виде воспроизводимости (ИСО 5725-1), составила от 25,9 % до 43,2 % в зависимости от количества вещества, введенного в сорбционную трубку.

Результаты лабораторных исследований [10] сорбционных трубок, в которые была введена жидкость, содержащая бензол, толуол и ксилол, при уровне количества, введенного в сорбционную трубку, 80 или 200 нг, приведены в таблице 10. Трубки (в закрытом состоянии) помещали в место отбора проб (в одном исследовании, по всему миру) на один месяц. На месте отбора с этими трубками обращались так же, как с трубками для отбора проб, за исключением самого процесса отбора проб, затем трубки возвращались в лабораторию для проведения анализа. Эффективность извлечения из трубок, заполненных Chromosorb 106 и Carbograph TD-1, составила от 82,7 % до 105,9 %. Прецизионность, представленная в виде коэффициента вариации, составила от 3,2 % до 12,1 % в зависимости от типа сорбента и аналита.

Результаты лабораторных исследований [16] сорбционных трубок, в которые была введена градуировочная газовая смесь, содержащая метан, этан, пропен, винилхлорид, изобутан, изобутен, *н*-бутан, изопентан, *н*-пентан, бензол и толуол на двух уровнях массовой концентрации, приведены в таблице 11. Для исследований были использованы стеклянные трубки внешним диаметром 6 мм, внутренним диаметром 4 мм, длиной 150 мм, содержащие вблизи входного отверстия для пробы слой Tenax TA 35/60 меш массой 63 мг, а затем слой XAD-4 35/60 меш массой 297 мг. Для соединений, приведенных в таблице 11, прецизионность, представленная в виде коэффициента вариации, составила от 6,3 % до 8,2 % на верхнем уровне и от 14,4 % до 16,5 % на нижнем уровне массовой концентрации. Удерживание оставшихся соединений невозможно выразить количественно.

Результаты лабораторных исследований [16] сорбционных трубок, в которые была введена градуировочная газовая смесь, содержащая *н*-гексан, *н*-гептан, бензол, толуол и *м*-ксилол, приведены в таблице 12. Для исследований были использованы стеклянные трубки внешним диаметром 8 мм, внутренним диаметром 5 мм, длиной 260 мм, при этом внешний диаметр уменьшен до 6,3 мм на обоих концах, содержащие вблизи входного отверстия для пробы слой Tenax TA 35/60 меш массой 500 мг, а затем слой Carbosieve-S 60-80 меш массой 300 мг. Прецизионность, представленная в виде коэффициента вариации, составила от 3 % до 9 % в зависимости от аналита.

Примечание — При проведении измерений в воздухе рабочей зоны результаты лабораторных исследований [12] на содержание гексана концентрацией 1,0 мг/м^3 показывают, что применяемая методика соответствует требованиям ЕН 482 [14] для всех сорбентов, т.е. расширенная неопределенность составляет менее 30 %. В соответствии с ЕН 482 [14] временно принимают частичную оценку (в случае, если не были проведены все исследования согласно ЕН 1076) в качестве полной оценки. Результаты лабораторных исследований [15] показывают, что прецизионность анализа изменяется незначительно в зависимости от исследуемых соединений. Можно сделать заключение, что для соединений, приведенных в таблицах 7 и 8, методика соответствует требованиям ЕН 482 [14]; для дополнительных соединений, приведенных в таблицах 1—6, известны только значения рекомендуемого объема пробы. Для измерений атмосферного воздуха и воздуха замкнутых помещений не существует стандарта, аналогичного ЕН 1076. Однако на основе лабораторных исследований [5], [16] можно сделать предположение, что прецизионность анализа типичных соединений приблизительно в три раза превысит значения массовой концентрации, полученные в воздухе рабочей зоны. Следовательно расширенная неопределенность предполагается менее 50 %.

F.3 Данные по хранению

Сводка существующих данных по исследованию хранения сорбционных трубок в лабораторных условиях согласно 6.1 представлены в таблицах 7 и 8.

Результаты лабораторных исследований [12] сорбционных трубок, заполненных Chromosorb 106 либо Carboxen 569, при количестве вещества, введенного в сорбционную трубку, приблизительно 1,0 мкг, хранящихся при комнатной температуре в течение двух недель, приведены в таблице 7. Средняя эффективность извлечения (относительно трубок без хранения) для Chromosorb 106 составила 105,6 %.

Результаты лабораторных исследований [11] сорбционных трубок, заполненных Tenax TA, в которые была введена жидкость, содержащая более широкий ряд соединений при количестве индивидуального вещества, введенного в сорбционную трубку, приблизительно 10 мкг, хранящихся при комнатной температуре в течение 5 мес, приведены в таблице 8. За исключением гексана и метоксиэтанола средняя эффективность извлечения (относи-

тельно трубок без хранения) составила 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) составила 99,4 %, а средний коэффициент вариации — 0,9 %.

При сертификации CRM 112 [13] 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.

Данные по стабильности хранения смеси неполярных ЛОС EPA TO-14 в количестве на уровне долей микрограмма в угольных трубках для термодесорбции (двух типов однослойных и трех типов многослойных) были опубликованы в [10]. Эффективность извлечения после хранения в течение не более 21 недели при температуре 4 °С или 20 °С в сильной степени зависит как от используемых сорбентов, так и анализируемых соединений, в этом случае см. исходные данные [10]. Отмечают дегидрохлорирование отдельных соединений, в особенности 1,1,2,2-тетрахлорэтана, зависящее в большей степени от условий десорбции, чем от времени хранения.

Примечание — Герметическая укупорка при хранении в холодильнике может ослабнуть из-за различия в коэффициентах сжатия. Во избежание потери пробы либо ее загрязнения извне герметичность периодически проверяют. Хранение в холодильнике используют для снижения любых перекрестных реакций сорбированных ЛОС.

Приложение G
(справочное)

Сведения о соответствии национальных стандартов Российской Федерации ссылочным международным стандартам

Таблица G.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ИСО 5725-1:1994	ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения
ИСО 5725-2:1994	ГОСТ Р ИСО 5725-2—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений
ИСО 6141:2000	*
ИСО 6145-1:1986	*
ИСО 6145-3:1986	*
ИСО 6145-4:1986	*
ИСО 6145-5:2001	*
ИСО 6145-6:2003	*
ИСО 6349:1979	*
ЕН 1076:1997	*
* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта. Перевод данного международного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.	

Библиография

[1] Brown, R. H. and Purnelli, C. J. Collection and Analysis of Trace Organic Vapour Pollutants in Ambient Atmospheres. The Performance of Tenax-GC Adsorbent Tube. J. Chromatog., 178, (1979), pp. 79—90

[2] EN 1232:1993 Workplace atmospheres — Pumps for personal sampling of chemical agents — Requirements and test methods

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

[4] Knoeppel, H., Versino, B., Schlitt, H., Peil, A., Schauenburg, H., Vissers, H. Organics in air. Sampling and identification. Proc. First European Symposium on Phisico-chemical behaviour of atmospheric pollutants. ISPRA, 16—17 October 1979, pp. 25—40, Commission of the European Communities, Brussels-Luxemb, 1980

[5] Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Cecinato, A., Dipalo, C., Brachetti, A., Liberti, A. GC evaluation of the organic components present in the atmosphere at trace levels with the aid of Carbopack B for preconcantration of the sample. J. Chromatog., 351, (1986), pp. 433—499

[6] Dulson, W. Organisch-chemische Fremdstoffe in atmospharischer Luft. In: Schriftenreihe des Vereins fur Wasser-, Boden- und Lufthygiene, 47. Stuttgart: gustav-Fischer-Verlag, 1978

[7] 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. Chromatog., 203, (1981), p. 263—270

[8] Vidal-Madjare, C., Gonnord, M.-F., Benchan, F., Guichon, G. Perfo-rmances of various adsorbents for the trapping and analysis of organohalogenated air pollutants by gas chromatography. J. Chromatog. Sci., 16 (1978), pp. 190—196

[9] UK Health and Safety Executive. Methods for the Determination of Hazardous Substances. Analytical quality in workplace air monitoring. MDHS 71. HSE: (1991) London

[10] Wright, M. D., Plant, M. T., Brown, R. H., de Graff, I. D. Proc. Air and Waste Management Assoc. Conf. on Measurement and Toxic and Related Air Pollutants, VIP-85, September 1—3, 1998, Cary, North Carolina, USA. ISBN 0-923204-15-6

[11] UK Health and Safety Executive. Methods for the Determination of Hazardous Substances. Volatile organic compounds in air — Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography. MHDS 72. HSE: (1992) London

[12] Study of sorbing agents for the sampling of volatile compounds from air. EC Contract MAT10CT92-0038. Final Report (1995)

[13] Vandendriessche, S. et al. Certification of a Reference Material for Aro-matic Hedrocarbons in Tenax Samplers. Analyst, 116, (1991), pp. 437—441

[14] EN 482:1994 Workplace atmospheres — General requirements for performance of procedures for the measurement of chemical agents

[15] Coker, D. T. et al. A monitoring method for gasoline vapour giving detailed composition. Ann. Occup. Hyg. 33, (1989), pp. 15—26

[16] VDI 3482-6 Measurement of gaseous emissions: gas-chromatographic determination of organic compounds — Sampling by enrichment; thermal desorption

UK Health and Safety Executive. Methods for the Determination of Hazardous Substances. Generation of standard atmospheres — Syringe injection method MDHS 3. HSE: (1983) London

УДК 504.3:006.354 ОКС 13.040.20 Т58

Ключевые слова: воздух атмосферный, замкнутые помещения, рабочая зона, летучие органические соединения, отбор проб, сорбционная трубка, термическая десорбция, газовая хроматография, капиллярные колонки, метод прокачки

Редактор *В.Н. Копысов*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 06.12.2007. Подписано в печать 21.01.2008. Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная. Усл. печ. л. 4,18. Уч.-изд. л. 3,70. Тираж 353 экз. Зак. 13.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru