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

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

Газохроматографическое определение гексана, гептана, бензола, толуола, этилбензола, м-, о-, п-ксилолов, изопропилбензола, н-пропилбензола, стирола, α-метилстирола, бензальдегида в воздухе из замкнутого объема, содержащего материалы различного состава

Методические рекомендации
№ 01.023—07

Издание официальное

Москва
2007

Газохроматографическое определение гексана, гептана, бензола, толуола, этилбензола, м-, о-, п-ксилолов, изопропилбензола, н-пропилбензола, стирола, α-метилстирола, бензальдегида в воздухе из замкнутого объема, содержащего материалы различного состава

Методические рекомендации
№ 01.023—07

Газохроматографическое определение гексана, гептана, бензола, толуола, этилбензола, м-, о-, п-ксилолов, изопропилбензола, н-пропилбензола, стирола, α-метилстирола, бензальдегида в воздухе из замкнутого объема, содержащего материалы различного состава: Методические рекомендации.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2007.—20 с.

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

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

3. Введены впервые.

Подписано в печать 24.09.07

Тираж 100 экз.

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

Содержание

1. Общие положения и область применения 4
2. Погрешность измерения 6
3. Метод измерения 6
4. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы 7
5. Требования безопасности 9
6. Требования к квалификации операторов 9
7. Условия измерений 9
8. Подготовка к выполнению измерений 9
9. Выполнение измерений 18
10. Обработка результатов измерений 18
11. Контроль точности результатов измерений 19
12. Оформление результатов измерений 20

УТВЕРЖДАЮ

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

А. И. Верещагин

28 мая 2007 г.

Газохроматографическое определение гексана, гептана, бензола, толуола, этилбензола, м-, о-, п-ксилолов, изопропилбензола, н-пропилбензола, стирола, α-метилстирола, бензальдегида в воздухе из замкнутого объема, содержащего материалы различного состава

Методические рекомендации
№ 01.023—07

1. Общие положения и область применения

1.1. Настоящие методические рекомендации устанавливают методику газохроматографического количественного анализа воздуха из замкнутого объема для определения в нем содержания стирола 0,001—0,012 мг/м^3, а гексана, гептана, бензола, толуола, м-ксилола, п-ксилола, о-ксилола, этилбензола, изопропилбензола, н-пропилбензола, α-метилстирола, бензальдегида в диапазоне концентраций 0,005—0,06 мг/м^3.

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

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

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

Таблица 1

Физико-химические свойства определяемых веществ

№ пп	Вещество	Формула	Молек. масса	$T_{кип.}$, °С	Плотность, г/см^3
1	Гексан	C_6H_{14}	86,18	68,7	0,659
2	Гептан	C_7H_{16}	100,20	98,4	0,6838
3	Бензол	C_6H_6	78,11	80,1	0,879
4	Толуол	C_7H_8	92,13	110,6	0,867
5	Этилбензол	C_8H_{10}	106,17	136,2	0,867
6	п-Ксилол	C_8H_{10}	106,16	138,35	0,861
7	м-Ксилол	C_8H_{10}	106,16	139,1	0,864
8	Изопропилбензол	C_9H_{12}	120,20	152,4	0,862
9	о-Ксилол	C_8H_{10}	106,16	144,4	0,88
10	н-Пропилбензол	C_9H_{12}	120,19	159	0,862
11	Стирол	C_8H_8	104,14	145,2	0,906
12	α-Метилстирол	C_9H_{10}	118,17	165,4	0,911
13	Бензальдегид	C_7H_6O	106,12	179	1,0477

Таблица 2

Гигиенические нормативы определяемых веществ

№ пп	Вещество	Формула	ПДК, мг/м^3	Класс опасности
1	Гексан	C_6H_{14}	60,0	IV
2	Гептан	C_7H_{16}	–	–
3	Бензол	C_6H_6	0,1	I
4	Толуол	C_7H_8	0,6	IV
5	Этилбензол	C_8H_{10}	0,02	III
6	п-Ксилол	C_8H_{10}	0,3	III
7	м-Ксилол	C_8H_{10}	0,04	III
8	Изопропилбензол	C_9H_{12}	0,014	IV
9	о-Ксилол	C_8H_{10}	0,3	III
10	н-Пропилбензол	C_9H_{12}	–	–
11	Стирол	C_8H_8	0,002	II
12	α-Метилстирол	C_9H_{10}	0,04	III
13	Бензальдегид	C_7H_6O	0,04	III

2. Погрешность измерений

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

Таблица 3

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости σ_r, %)	Показатель правильности (граница относительной систематической погрешности методики при доверительной вероятности P = 0,95) $\pm \delta_c$, %	Показатель точности (граница относительной погрешности методики при доверительной вероятности P = 0,95) $\pm \delta$, %
0,005—0,1	12	12	26
0,1—1,0	10	11	25

3. Метод измерений

Улавливание органических веществ из воздуха осуществляют на твердый сорбент с последующей термической десорбцией определяемых веществ и анализом на двух параллельных кварцевых капиллярных колонках, детектировании на пламенно-ионизационных детекторах, идентификации веществ по их временам удерживания и количественному определению методом абсолютной градуировки.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы и границы диапазона измерения концентраций указаны в табл. 4.

Таблица 4

№ пп	Вещество	Диапазон измеряемых концентраций, мг/м^3	Нижний предел измерения в объеме пробы, мкг
1	Гексан	0,005—0,06	0,0125
2	Гептан	0,005—0,06	0,0125
3	Бензол	0,005—0,06	0,0125
4	Толуол	0,005—0,06	0,0125
5	Этилбензол	0,005—0,06	0,0125
6	п-Ксилол	0,005—0,06	0,0125
7	м-Ксилол	0,005—0,06	0,0125
8	Изопропилбензол	0,005—0,06	0,0125
9	о-Ксилол	0,005—0,06	0,0125
10	н-Пропилбензол	0,005—0,06	0,0125
11	Стирол	0,001—0,012	0,0025
12	α-Метилстирол	0,005—0,06	0,0125
13	Бензальдегид	0,005—0,06	0,0125

На первой колонке (ZB-Wax) определению бензола мешает этанол (в больших количествах), толуола – н-пропанол (в больших количествах), м-ксилола – н-бутанол.

На второй колонке (ZB-5) определению стирола мешает о-ксилол.

Продолжительность проведения хроматографического анализа составляет 39 минут.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

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

4.1. Средства измерений

Хроматограф газовый лабораторный серии «Кристалл-2000М» с двумя ПИД (пламенно-ионизационными детекторами), термодесорбер ТДС-1 из комплекта хроматографа «Кристалл-2000М» и программное обеспечение *Хроматек Аналитик 2.5.*

Микрошприцы (фирмы «Гамильтон»):

7001KH (объем 1 мм^3)	СУ-20750
701RN (объем 10 мм^3)	СУ-20697
705RN (объем 50 мм^3)	СУ-20788
710RN (объем 100 мм^3)	СУ-20790-U
725RN (объем 250 мм^3)	СУ-24538-U
Весы лабораторные аналитические	ГОСТ 24104—01
Меры массы	ГОСТ 7328—01
Термометр лабораторный ртутный: 0—60 °С	ГОСТ 215—91
Колбы мерные вместимостью 50, 100 см^3	ГОСТ 1770—74Е
Барометр-анероид М-98	ТУ 2504-1797—75

4.2. Вспомогательные устройства

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

Кварцевая капиллярная колонка DB-5 (фирмы «Agilent Technologies») длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, покрытая пленкой неподвижной жидкой фазы 5 % фенил-95 % диметилполисилоксан (аналоги – SPB-5, HP-5, Rtx-5, SE-54, CP-Sil 8 CB) с толщиной пленки 3,0 мкм, диаметр каркаса 5 дюймов

Деактивированный (полярный) соединительный кварцевый капилляр (фирмы «Supelco») длиной 3 м, внутренним диаметром 0,53 мм	СУ-25734
Универсальный Y-коннектор (фирмы «Supelco») для соединения капиллярных	

колонок с деактивированным соединительным кварцевым капилляром с внутренним иаметром от 0,25 до 0,53 мм	СУ-23631
Клей полиимидный для склеивания капиллярных колонок (фирмы «Supelco»)	СУ-23817
Стеклянные концентрирующие трубки (длина – 110 мм, внешний диаметр – 4,7 мм, внутренний диаметр – 2,3 мм) из комплекта термодесорбера ТДС-1 с контейнерами для их хранения	
Аспиратор ПУ-4Эп (фирмы «Химко») с расходами по каналам 0,1; 0,1; 0,5; 0,5 дм^3/мин	ЕВКН4. 471. 006 ТО
Генератор водорода ГВЧ-6	ЖНЛК 2.000.010.ОТУ
Компрессор воздушный	ТУ 9443-003-12908609—98
Редуктор кислородный	ТУ 26-05-235-70
Ванна ультразвуковая «Сапфир» УЗВ-1.3	ГОСТ Р 51318.14.1—99

4.3. Материалы

Гелий газообразный (сжатый) высокой чистоты марки «55»	ТУ 0271-001-4590571—02
Стекловата или стекловолокно	
Мягкая сетка из нержавеющей стали	
Шланги силиконовые	

*4.4. Реактивы**

Карбопак В (фирмы «Супелко»), фр. 60—80 меш**	СУ-20273
Спирт метиловый, хч	ГОСТ 6995—77
Бензол, хч д/хромат.	ТУ 6-09-779—76
Толуол, хч д/хромат.	ТУ 6-09-786—76
Этилбензол, хч д/хромат.	ТУ 6-09787—76
п-Ксилол, хч д/хромат.	ТУ 6-09-4609—86
м-Ксилол, хч д/хромат.	ТУ 6-09-4556—77
Изопропилбензол (кумол), хч д/хромат.	ТУ 6-09-4355—77
о-Ксилол, хч д/хромат.	ТУ 6-09-915—76
н-Пропилбензол, хч д/хромат.	ТУ 6-09-43—76
Стирол, puriss., monomer (99,5 %) (фирмы «Fluka»)	ФЛ-85959
α-Метилстирол, purum., (98,0 %) (фирмы «Fluka»)	ФЛ-69170
Гексан, хч д/хромат.	ТУ 6-09-4521—77
Гептан, хч д/хромат.	ТУ 6-09-4520—77
Бензальдегид, puriss.p.a., (99,0 % GC) (фирмы «Fluka»)	ФЛ-12010
Уголь активный СКТ-4	ТУ 6-16-2352—79
Молекулярные сита 13Х	

Примечания:

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

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

5. Требования безопасности

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

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

5.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004—90.

5.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83.

5.5. К обслуживанию хроматографа допускаются лица, прошедшие производственное обучение, проверку знаний и инструктаж по безопасному обслуживанию хроматографа.

5.6. При установке, монтаже и эксплуатации хроматографа следует соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением (ПБ 10-115—96)», утвержденные Госгортехнадзором России 18.04.95 № 20.

6. Требования к квалификации операторов

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

7. Условия измерений

При выполнении пробоподготовки и измерений в лаборатории соблюдают следующие условия:

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

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

относительная влажность от 40 до 60 %;

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

8. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы:

1) подготовку хроматографа, термодесорбера и капиллярных колонок;

2) подготовку концентрирующих трубок (КТ);

3) монтаж и подготовку газового тракта для подсоединения концентрирующих трубок и проверку чистоты газа (если имеется возможность, используется свободный газовый тракт хроматографа);

4) приготовление градуировочных растворов;

5) установление градуировочных характеристик с помощью градуировочных растворов.

8.1. Подготовка хроматографа, термодесорбера и капиллярной колонки

Подготовку газового хроматографа проводят в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

Подготовку термодесорбера проводят в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

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

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

8.2. Приготовление и подготовка к работе концентрирующих трубок, проверка чистоты концентрирующих трубок

8.2.1. Подготовка концентрирующих трубок (КТ).

В стеклянную трубку из комплекта термодесорбера насыпать 0,16 г карбопака В (высота слоя – 60—65 мм), закрепить сорбент в трубке стекловатой или стекловолокном, сеткой из нержавеющей стали.

8.2.2. Кондиционирование сорбента в концентрирующих трубках.

При первичном кондиционировании концентрирующую трубку, содержащую карбопак В, помещают в печь термодесорбера, и после стабилизации потока газа-носителя печь нагревают до 300 °С и выдерживают в течение 60 мин при скорости потока 40 см^3/мин. Запрещается проводить первоначальную чистку КТ при подсоединении печи термодесорбера к капиллярной колонке.

8.2.3. Проверка чистоты концентрирующих трубок.

Проверке на чистоту сорбента подвергаются как новые, так и использованные КТ.

КТ, содержащую карбопак В, помещают в печь термодесорбера и после стабилизации потока газа-носителя печь нагревают до 250 °С, выдерживают в течение 1 мин 30 с* и начинают анализ одновременно нажимая кнопку «Анализ» и переводя кран переключения потока газа-носителя в положение «Продувка». Если при этом дрейф нулевой линии не превышает нормы и отсутствуют пики на хроматограмме, КТ пригодна к работе. В противном случае проводится повторная чистка КТ, которая заключается в повторении операции 8.2.2.

Подготовленные к работе концентрирующие трубки, находящиеся в контейнерах, необходимо хранить в герметичной таре (типа эксикатора), в которую при длительном хранении необходимо положить несколько мешочков с молекулярными ситами 13Х или активным углем.

Непосредственно перед проведением отбора пробы концентрирующие трубки необходимо чистить, проводя операцию по п. 8.2.3.

Примечание:

**При использовании термодесорбера необходимо следить по секундомеру за временем, которое проходит от момента включения печи до момента набора необходимой рабочей температуры (250 °С). Если период времени, указанный в МР (1 мин 30 с), будет превышен, то ТДС надо отправлять на завод для ремонта.*

8.3. Подготовка газового тракта для продувки концентрирующих трубок и проверка чистоты газа

8.3.1. Для продувки концентрирующих трубок нужно использовать чистые газы: гелий, азот или аргон.

Газовый тракт, служащий для нанесения веществ, содержащихся в градуировочных растворах, на сорбент, состоит из баллона с инертным газом, регуляторов давления и расхода газа, двух фильтров для очистки газа, первый из которых в направлении тока газа-носителя заполнен активированным углем СКТ-4, а второй – молекулярными ситами 13Х, обогреваемого тройника (Т = 100—120 °С), служащего для ввода градуировочных растворов в поток инертного газа и штуцера служащего для подсоединения концентрирующей трубки. Скорость потока газа – 50 см^3/мин. Удобно использовать в качестве газового тракта свободный канал хроматографа, а в качестве тройника для ввода пробы – испаритель.

8.3.2. Проверка чистоты газа, используемого для продувки концентрирующих трубок.

Для проверки чистоты продувочного газа концентрирующая трубка помещается в тракт для продувки КТ и в течение 25 минут продувается газом без ввода градуировочного раствора или паровоздушной смеси со скоростью 100 см^3/мин. После этого КТ, помещают в печь термодесорбера, и после выхода хроматографа на режим печь термодесорбера нагревают до 250 °С, выдерживают в течение 1 мин 30 с и начинают анализ. Если при этом дрейф

нулевой линии не превышает нормы и отсутствуют пики на хроматограмме, то газ можно использовать для продувки КТ.

При наличии пиков на хроматограмме надо: 1) поставить дополнительные фильтры очистки газа; 2) заменить баллон с газом.

8.4. Приготовление градуировочных растворов

Исходный раствор гексана, гептана, бензола, толуола, этилбензола, м-, п-, о-ксилолов, изопропилбензола, н-пропилбензола, стирола, α-метилстирола, бензальдегида готовится в соответствии с табл. 5. Приведенные в табл. 5 массы *гексана, гептана, бензола, толуола, этилбензола, п-, м-, о-ксилолов, изопропилбензола, н-пропилбензола, стирола, α-метилстирола, бензальдегида* вносят в одну мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят уровень метиловым спиртом до метки и тщательно перемешивают, используя ультразвуковую ванну. Срок хранения исходного раствора – 1 мес. при 4 °С.

Таблица 5

Массы веществ, содержащиеся в исходном растворе

№ пп	Вещество	Масса вещества, внесенная в раствор, мг	Объем вещества* (20 °С), внесенный в раствор, мм^3
1	Гексан	50	75,85
2	Гептан	50	73,1
3	Бензол	50	56,9
4	Толуол	50	57,65
5	Этилбензол	50	57,65
6	п-Ксилол	50	58,05
7	м-Ксилол	50	57,85
8	Изопропилбензол	50	58,0
9	о-Ксилол	50	56,8
10	н-Пропилбензол	50	58,0
11	Стирол	10	11
12	α-Метилстирол	50	54,9
13	Бензальдегид	50	47,7

Примечание.
**Данные носят справочный характер.*

8.5. Установление градуировочных характеристик

Градуировку хроматографа можно проводить двумя способами.

1. Градуировка хроматографа с помощью паровоздушных смесей, созданных из градуировочных растворов.

2. Градуировка хроматографа с помощью градуировочных растворов.

8.5.1. Градуировка хроматографа с помощью паровоздушных смесей.

Градуировочные характеристики устанавливают с помощью паровоздушных смесей, созданных из градуировочных растворов определяемых веществ в метаноле. Они выражают зависимость площадей пиков (мВ×с) от масс (мкг) каждого вещества и строятся по 6 сериям градуировочных растворов. Для этого в мерную колбу вместимостью 50 см^3, в соответствии с табл. 6 вносят исходный раствор определяемых веществ, доводят метанолом до метки и перемешивают, используя ультразвуковую ванну.

1 мм^3 градуировочного раствора микрошприцем вводят в обогреваемый тройник (или испаритель хроматографа) газового тракта, служащего для продувки концентрирующих трубок. Продувку газового тракта газом при вводе пробы осуществляют в течение 10 минут со скоростью 50 см^3/мин. Через 10 минут поток газа отключают, концентрирующую трубку вынимают и начинают анализ по п. 8.2.3.

Перед проведением градуировки проводится сравнение рабочих качеств всех имеющихся в наличии концентрирующих трубок. Во все имеющиеся в наличии концентрирующие трубки вводится паровоздушная смесь, созданная из одного градуировочного раствора. Количественные результаты, полученные на всех концентрирующих трубках по всем веществам не должны отличаться от среднеарифметической величины (по всем концентрирующим трубкам) более чем на 15—20 %.

Для каждой концентрации градуировочного раствора надо использовать три разные КТ. Градуировочные графики представляют собой прямую линию и могут быть описаны уравнением регрессии:

$$У = ax + в, \text{ где}$$

x – масса вещества в пробе, мг;

$У$ – площадь пика, мв с;

a, $в$ – коэффициенты уравнения.

Условия выполнения измерений и градуировки хроматографа должны быть одинаковы.

8.5.2. Градуировка хроматографа с помощью градуировочных растворов.

1 мм^3 каждого градуировочного раствора (см. табл. 6) микрошприцем наносят на поверхность сорбента проткнув иглой стекловату. После нанесения раствора на сорбент КТ устанавливают в тракт для продувки инертным газом концентрирующих трубок, концом противоположным тому, на который нанесли пробу и продувают в течение 10 минут со скоростью 50 см^3/мин (для сдува с КТ метанола). По окончании продувки КТ вставляют в печь термодесорбера и проводят анализ (см. п. 8.2.3). Для каждой концентрации градуировочного раствора надо использовать три разные КТ.

Таблица 6

Градуировочные растворы для установления градуировочных характеристик при определении концентраций гексана, гептана, бензальдегида и ароматических углеводородов в воздухе

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем исходного раствора, $см^3$	1,25	2,5	5,0	7,5	10,0	15,0
Концентрация вещества в градуировочном растворе, ($мг/см^3$)						
Гексан	0,0125	0,025	0,05	0,075	0,10	0,15
Гептан	0,0125	0,025	0,05	0,075	0,10	0,15
Бензол	0,0125	0,025	0,05	0,075	0,10	0,15
Толуол	0,0125	0,025	0,05	0,075	0,10	0,15
Этилбензол	0,0125	0,025	0,05	0,075	0,10	0,15
п-Ксилол	0,0125	0,025	0,05	0,075	0,10	0,15
м-Ксилол	0,0125	0,025	0,05	0,075	0,10	0,15
Изопропилбензол	0,0125	0,025	0,05	0,075	0,10	0,15
о-Ксилол	0,0125	0,025	0,05	0,075	0,10	0,15
н-Пропилбензол	0,0125	0,025	0,05	0,075	0,10	0,15
Стирол	0,0025	0,005	0,01	0,015	0,02	0,03
α-Метилстирол	0,0125	0,025	0,05	0,075	0,10	0,15
Бензальдегид	0,0125	0,025	0,05	0,075	0,10	0,15
Доля ПДК (по стиролу)	0,5	1	2	3	4	6

Количество вещества в 1 $мм^3$ градуировочного раствора соответствует содержанию этого вещества в 2,5 $дм^3$ отбираемого воздуха.

Концентрирующую трубку с нанесенными на нее из градуировочного раствора веществами помещают в печь термодесорбера, и присоединяют линию подачи газа-носителя. После стабилизации расхода газа-носителя и выхода хроматографа на рабочий режим начинают анализ по п. 8.2.3.

Условия работы термодесорбера:

Время термостатирования концентрирующей трубки 1 мин 30 с;

Температура печи термодесорбера 250 °С;

Условия проведения газохроматографического анализа:

Температура детектора (ПИД) 250 °С;

Температура испарителя 250 °С;

Для капиллярной колонки:

Температура первого изотермического участка 45 °С;

Длительность первого изотермического участка 5 мин;

Скорость программирования температуры 5 °С/мин;

Температура второго изотермического участка 180 °С;

Длительность второго изотермического участка	0 мин;
Скорость программирования температуры	12 °С/мин;
Температура третьего изотермического участка	216 °С;
Длительность третьего изотермического участка	4 мин;
Расход газа-носителя (гелий) через обе колонки	12,0 $см^3$/мин;
Давление на входе в капиллярную колонку	52,6 кПа;
Сброс газа-носителя	10,0 $см^3$/мин;
Расход водорода	40 $см^3$/мин;
Расход воздуха	400 $см^3$/мин;
Поддув газом-носителем ПИД	40 $см^3$/мин;
Высота окна снятия хроматограммы (для концентраций 0,01мг/$дм^3$ и ниже)	80 мв;
Общее время анализа	39 мин;
Времена удерживания (в минутах) веществ на первой колонке (ZB-Wax):	
гексана	3,866;
гептана	4,345;
бензола	9,032;
толуола	12,116;
этилбензола	14,916;
п-ксилола	15,198;
м-ксилола	15,401;
изопропилбензола	16,361;
о-ксилола	16,830;
н-пропилбензола	17,489;
стирола	19,071;
α-метилстирола	21,174;
бензальдегида	26,581.
Времена удерживания (в минутах) веществ на второй колонке (DB-5):	
гексана	10,246;
бензола	13,024;
гептана	14,435;
толуола	17,586;
этилбензола	21,536;
п-ксилола	21,843;
м-ксилола	21,843;
стирола	22,705;
о-ксилола	22,839;
изопропилбензола	23,992;
н-пропилбензола	25,092;
бензальдегида	25,357;
α-метилстирола	26,051.

Через 15 минут после перехода хроматографа в режим «Анализ» переключить кран-переключатель в положение «Отбор пробы» и отключить нагрев печи термодесорбера.

Проверку градуировочных характеристик и времен удерживания

определяемых веществ проводят один раз в месяц или при смене партии реактивов.

8.6. Идентификация на двух каналах детекторов

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

Идентификация компонентов на двух каналах детекторов применяется для более надежной и достоверной идентификации при анализе многокомпонентных проб, когда одного параметра – времени удерживания компонента на одной колонке – недостаточно.

Идентификация каждого компонента пробы проводится по двум параметрам: 1) «Название вещества»; 2) «Номер детектора». Пик на первом канале (ПИД-1) имеет статус «Основной». Пик на втором канале (ПИД-2) имеет статус «Подтверждающий».

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

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

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

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

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

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

Первичную идентификацию веществ, содержащихся в анализируемой пробе, на каждом канале программа проводит путем сравнения времени удерживания каждого определяемого компонента, полученного на каждой колонке, с усредненным временем удерживания вещества, полученным на каждой капиллярной колонке при градуировке, и содержащимся в файле созданной методики. Окончательный этап идентификации оператор проводит самостоятельно. Процесс идентификации заключается в сравнении времен удерживания веществ, идентифицированных программой, с временами удерживания веществ, содержащимися в табл. 6. При этом необходимо следить за тем, чтобы площади пиков, соответствующие одному веществу на разных каналах, были близки друг к другу.

Таблица 6

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

ZB-Wax		DB-5	
Название вещества	Времена удерживания (мин)	Название вещества	Времена удерживания (мин)
Гексан	3,866	Гексан	10,246
Гептан	4,345	Гептан	14,435
Бензол	9,032	Бензол	13,024
Толуол	12,116	Толуол	17,586
Этилбензол	14,916	Этилбензол	21,536
п-Ксилол	15,198	п-Ксилол	21,843
м-Ксилол	15,401	м-Ксилол	21,843
Изопропилбензол	16,361	Изопропилбензол	23,992
о-Ксилол	16,830	о-Ксилол	22,839
н-Пропилбензол	17,489	н-Пропилбензол	25,092
Стирол	19,071	Стирол	22,705
α-Метилстирол	21,174	α-Метилстирол	26,051
Бензальдегид	26,581	Бензальдегид	25,357

8.7. Отбор проб воздуха

Отбор проб воздуха проводят согласно ГОСТ 17.2.3.01—86. Отбор пробы воздуха производят с помощью аспиратора ПУ-4Эп (может быть применен аналогичный пробоотборник с расходом воздуха по двум каналам 0,1 $дм^3$/мин).

Отбор пробы воздуха через концентрирующие трубки производится со скоростью 100 $см^3$/мин. Общий объем пропущенного через концентрирующую трубку воздуха – 2,5 $дм^3$

Предварительно необходимо проводить контроль чистоты поступающего в камеру воздуха.

После отбора пробы воздуха концентрирующие трубки отсоединяют от пробоотборника, и помещают в специальный контейнер для хранения. Концентрирующая трубка в контейнере может храниться перед анализом в герметичной таре в течение одних суток.

9. Выполнение измерений

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

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

10. Обработка результатов измерений

Количество вещества m_i, уловленное в концентрирующую трубку из воздуха определяют по градуировочному графику, исходя из величины площади S_i пика, соответствующего этому веществу или по формуле:

$$m_i = \frac{Y - b}{a}, \text{ где}$$

m_i – количество вещества, мкг;

Y – площадь пика определяемого вещества мв с;

a, b – коэффициенты уравнения регрессии, рассчитанные методом наименьших квадратов.

Концентрацию определяемого компонента рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{m_i}{V_{воз}}, \text{ где}$$

X – концентрация определяемого компонента, мг/$м^3$;

m_i – количество вещества, мг;

$V_{воз}$ – объем отобранного воздуха, приведенный к нормальным условиям, $м^3$, рассчитанный по формуле:

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

P – барометрическое давление при отборе пробы, кПа;

t – температура воздуха при отборе пробы, °С;

$V_{пр}$ – объем отобранного воздуха при температуре отбора пробы, м^3.

11. Контроль точности результатов измерений

11.1. Оперативный контроль погрешности

Проводится не реже одного раза в квартал, а также после ремонта хроматографа, при замене капиллярных колонок, чистке детектора и т. д. Частота контроля может быть увеличена при большой интенсивности работы прибора. При контроле создают ПВС, используя градуировочный раствор с концентрациями веществ 0,015 мг/см^3 для стирола и 0,075 мг/см^3 для остальных компонентов.

Результаты контроля считают положительными при выполнении условия:

$$\frac{a_g - a}{a} \cdot 100 \le 20\ \%, \text{ где}$$

a – ранее установленное значение концентрации компонента в ПВС, мг/м^3;

a_g – концентрация компонента в ПВС (из нового градуировочного раствора), рассчитанная по результатам измерения, мг/м^3.

При отрицательных результатах проводят повторную градуировку хроматографа.

11.2. Контроль воспроизводимости измерений

Контроль воспроизводимости измерений концентраций определяемых веществ проводят на градуировочных растворах.

Рассчитывают среднее значение результатов измерений концентрации в градуировочных растворах:

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

n – число измерений компонента в пробе градуировочного раствора;

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

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

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

Рассчитывают доверительный интервал:

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

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

Рассчитывают погрешность определения концентраций веществ:

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

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

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

11.3. Контроль погрешности результатов измерений (при наличии динамической установки «Микрогаз»)

Контроль осуществляется на этапе освоения методики и периодически, либо по требованию организации, которая контролирует лабораторию, применяющую настоящую методику.

Контроль осуществляют путем анализа ПВС толуола, приготовленной в соответствии с инструкцией на аттестованном в установленном порядке термодиффузионном генераторе ПВС «Микрогаз», укомплектованном источником микропотока толуола. При контроле проводят отбор и анализ (при одинаковых условиях) двух параллельных проб. Накопление толуола в концентрирующую трубку проводится через тройник, подсоединенный к выходному штуцеру динамической установки.

Рекомендуемое содержание компонентов в модельной смеси – на уровне 0,03 мг/м^3.

Результаты контроля считают положительными при выполнении условия:

$$|X - C_0| \leq 0{,}25\,X, \text{ где}$$

X – среднее значение результатов измерений;

C_0 – аттестованное значение толуола, мг/м^3.

При превышении норматива оперативного контроля погрешности эксперимент повторяют.

При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам эксперимента, и устраняют их.

12. Оформление результатов измерений

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