|  |
| --- |
|  **ЕВРАЗИЙСКИЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ****(ЕАСС)** **EURO-ASIAN COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION****(ЕАSC)** |
|  | **МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ****СТАНДАРТ** |  **ГОСТ***(проект, RU, первая редакция)*  |

**Продукция, предназначенная для детей и подростков**

**Газохроматографическое определение**

**некоторых летучих органических веществ в  воздухе испытательной камеры и замкнутых помещений (кислородсодержащие вещества)**

**Настоящий проект стандарта не подлежит применению до его утверждения**

**Минск**

**Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации**

**202**

**Предисловие**

Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации (ЕАСС) представляет собой региональное объединение национальных органов по стандартизации государств, входящих в Содружество Независимых Государств. В дальнейшем возможно вступление в ЕАСС национальных органов по стандартизации других государств.

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

**Сведения о стандарте**

1 РАЗРАБОТАН Ассоциацией предприятий индустрии детских товаров «АИДТ» (Ассоциация «АИДТ») совместно с федеральным государственным автономным учреждением «Национальный медицинский исследовательский центр здоровья детей» Министерства здравоохранения Российской Федерации (ФГАУ «НМИЦ здоровья детей» Минздрава России)

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 181 «Игрушки и товары для детства»

3 ПРИНЯТ Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от № )

За принятие стандарта проголосовали:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004–97  | Код страны по МК (ИСО 3166) 004–97 | Сокращенное наименование национального органа по стандартизации |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.*

*В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет- сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты».*

Исключительное право официального опубликования настоящего стандарта на территории указанных выше государств принадлежит национальным (государственным) органам по стандартизации этих государств

**Содержание**

1 Область применения ................................................................................................

2 Нормативные ссылки ...............................................................................................

3 Сущность метода .....................................................................................................

4 Требования безопасности и охраны окружающей среды ....................................

5 Требования к квалификации операторов .............................................................

6 Требования к условиям выполнения измерений ...................................................

7 Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, реактивы, материалы ................................................................................................

8 Подготовка к выполнению измерений ………………………………………………….

9 Идентификация определяемых веществ на двух каналах детекторов …………….

10 Подготовка и кондиционирование проб для анализа ………………………………

11 Выполнение измерений ………………………………………………………………..

12 Обработка результатов измерений……………………………………………………

13 Проверка приемлемости результатов параллельных определений……………

14 Требования к показателям точности измерения ………………………………….

15 Представление результатов измерений ……………………………………….

16 Контроль качества результатов измерений.............................................

17 Приложение А (справочное) Физико-химические свойства определяемых

веществ ........................................................................................................................

18 Приложение Б (справочное) Примеры хроматограмм градуировочных растворов ..

19 Приложение В (справочное) Блок-схема проведения анализа ..................................

**МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ**

|  |
| --- |
| **Продукция, предназначенная для детей и подростков** **Газохроматографическое определение****некоторых летучих органических веществ** **в воздухе испытательной** **камеры и замкнутых помещений (кислородсодержащие вещества)**Products intended for children and teenagers. Gas chromatographic determination of certain volatile organic substances in the air of the test chamber and enclosed spaces (oxygen-containing substances) |

 **Дата введения –**

# 1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод капиллярной газовой хроматографии для определения содержания ацетальдегида, ацетона, метанола, этанола, изо-пропанола, н-пропанола метилацетата, этилацетата, н-пропилацетата, изо-бутилацетата, бутилацетата, изо-бутанола, н-бутанола в атмосферном воздухе, воздухе испытательной камеры и замкнутых помещений в диапазоне концентраций:

- ацетальдегида - от 0,005 до 0,12 мг/м3 включительно;

- ацетона, метанола, этанола, изо-пропанола, н-пропанола - от 0,08 до 0,60 мг/м3 включительно;

- метилацетата, этилацетата, н-пропилацетата, изо-бутилацетата, бутилацетата, изо-бутанола, н-бутанола - от 0,02-0,12 мг/м3 включительно.

**2 Нормативные ссылки**

# В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

# ГОСТ 12.0.004 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.1.004 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

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

ГОСТ 12.1.007 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.019 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.1.030 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Защитное заземление, зануление

## ГОСТ 12.2.007.0 Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности

## ГОСТ 12.4.009 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 1770 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

## ГОСТ 6709 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 25336 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

[ГОСТ 29227](https://www.standards.ru/document/4146181.aspx) (ИСО 835-1–81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ ИСО 5725-1 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1 Основные положения и определения

ГОСТ ИСО 5725-6 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6 Использование значений точности на практике

ГОСТ OIML R 76-1 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

Примечание – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (www.easc.by) или по указателям национальных стандартов, издаваемых в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

**3 Сущность метода**

Метод основан на извлечении определяемых веществ из воды одноразовой газовой экстракцией при нагревании пробы в замкнутом объеме и последующем анализе равновесной паровой фазы на двух параллельных кварцевых капиллярных колонках, идентификации веществ по их временам удерживания и количественному определению методом абсолютной градуировки.

Диапазон измеряемых массовых концентраций определяемых веществ в анализируемом объеме пробы указан в таблице 1.

Таблица 1

|  |  |
| --- | --- |
| Вещество | Диапазон измеряемых концентраций, мг/м3 |
| Ацетальдегид | 0,005-0,12 |
| Ацетон | 0,08 – 0,6 |
| Метанол |
| изо-Пропанол |
| Этанол |
| н-Пропанол |
| Метилацетат | 0,02-0,12 |
| Этилацетат |
| н-Пропилацетат |
| изо-Бутанол |
| н-Бутанол |
| Бутилацетат |
| изо-Бутилацетат |

Продолжительность проведения хроматографического анализа составляет ориентировочно 35 мин.

# 4 Требования безопасности и охраны окружающей среды

При выполнении измерений соблюдают следующие требования:

- помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009;

- при выполнении измерений соблюдают требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007 и ГОСТ 12.1.005;

- помещение, в котором проводят измерения, должно быть оборудовано

вытяжной вентиляцией;

- содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать норм, установленных ГОСТ 12.1.005;

- при выполнении измерений с использованием газового хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019 и инструкцией по эксплуатации прибора;

- газовый хроматограф должен быть снабжен устройством для заземления, соответствующим требованиям ГОСТ 12.2.007.0, ГОСТ 12.1.030;

- организацию обучения работников технике безопасности труда проводят по ГОСТ 12.0.004;

- при использовании и эксплуатации сжатых, сжиженных и растворенных газов в процессе анализа необходимо соблюдать правила безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением, установленные законодательством государств – участников Соглашения.

**5 Требования к квалификации операторов**

К выполнению измерений и обработке результатов допускаются специалисты, имеющие высшее или среднее специальное образование химического профиля, владеющие методом газохроматографического анализа, знающие принцип действия и правила эксплуатации оборудования и показавшие удовлетворительные результаты при выполнении процедур контроля точности измерений.

Требования к образованию прописывают в должностной инструкции, степень освоения метода (знания принципа действия и правил эксплуатации оборудования, способность воспроизводить методику с необходимой точностью) проверяется квалифицированным лицом и отражается во внутренней документации организации.

# 6 Требования к условиям выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны соблюдаться следующие условия:

- температура воздуха ………………………………………….. (20 ± 5) °С;

- атмосферное давление ………………………………………. от 84,0 до 106,7 кПа

 (от 630 до 800 мм рт.ст.);

- относительная влажность воздуха …………………………. не более 80 %;

- напряжение сети ………………………………………………. (220 ± 22) В.

# 7 Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, реактивы, материалы

## 7.1 Средства измерений, посуда

Хроматограф газовый с двумя пламенно-ионизационными детекторами (ПИД) с пределом детектирования 5 × 10–12 г/с, предназначенный для работы с капиллярными колонками, с программным обеспечением.

Микрошприцы вместимостью 1, 5, 50, 100, 250, 500 мкл.

Весы лабораторные аналитические с наибольшим пределом взвешивания
200 г, пределом допустимой погрешности ± 0,0005 г по ГОСТ OIML R 76-1.

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 600 г, с пределом допустимой погрешности не более ± 0,01 г по ГОСТ OIML R 76-1.

Посуда лабораторная стеклянная по ГОСТ 29227.

Флаконы стеклянные вместимостью 20 см3 для парофазного анализа в комплекте с обжимными или винтовыми крышками, с прокладками для парофазных флаконов.

Пипетки градуированные вместимостью 5, 10, 25 см3по ГОСТ 29227, 2-го класса точности.

Колбы мерные с притертыми пробками вместимостью 50, 100 см3 по ГОСТ 1770, 2-го класса точности.

Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления
80–106 кПа (600–800 мм рт.ст.) и с неопределенностью измерений не более
±2,5 мм рт.ст.

**7.2 Вспомогательное оборудование**

Дозатор равновесного пара (ДРП) из комплекта хроматографа.

Фильтр из комплекта хроматографа для очистки газовых потоков, питающих хроматограф, с расходом очищаемого воздуха не более 600 мл/мин.

Колонка кварцевая капиллярная № 1 длиной 60 м, внутренним диаметром
0,53 мм, со слоем неподвижной жидкой фазы – полиэтиленгликоль ПЭГ – 20 000, толщиной 1,0 мкм.

Колонка кварцевая капиллярная № 2 длиной 60 м, внутренним диаметром
0,53 мм, со слоем неподвижной жидкой фазы – 6 % цианопропилфенил – 94 % диметилполисилоксан толщиной 3.0 мкм.

Капилляр деактивированный (полярный) соединительный кварцевый длиной
3 м, внутренним диаметром 0,53 мм.

Y-коннектор универсальный для соединения капиллярных колонок с внешним диаметром от 0,25 до 0,53 мм.

Дистиллятор из нержавеющей стали без бака-накопителя, производительностью 2 л/ч.

Установка обратноосмотическая с баком-накопителем вместимостью 80 дм3, с фильтрами: микрофильтрационным, угольными, обратноосмотическим.

Пробоотборное устройство, диапазон отбора которого включает возможность отбора 100 см3/мин с пределом допустимой погрешности ± (5-7)%

 Поглотительные приборы с пористой пластиной.

Генератор водорода производительностью 10 л/ч, давлением 140 кПа.

Компрессор воздушный.

Регулятор давления баллонный (гелиевый).

Ванна ультразвуковая.

Примечание – Применение фильтра для очистки воздуха позволяет уменьшить уровень флуктуационных шумов ПИД.

## 7.3 Реактивы и материалы

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Ацетальдегид с содержанием основного вещества не менее 99,5 %, х. ч.

Ацетон с содержанием основного вещества не менее 99,5 %, х. ч.

Метилацетат с содержанием основного вещества не менее 99,5 %, х. ч.

Этилацетат с содержанием основного вещества не менее 99,5 %, х. ч.

Спирт метиловый, х. ч. для хроматографии по ГОСТ 6995-77 с изм. 1 и 2

изо-Пропанол с содержанием основного вещества не менее 99,5 %, х. ч.

Спирт этиловый с содержанием основного вещества не менее 99,5 %, х. ч.

Пропилацета с содержанием основного вещества не менее 99,5 %, х. ч.

н-Пропанол с содержанием основного вещества не менее 99,5 %, х. ч.

изо-Бутилацетат с содержанием основного вещества не менее 98,5 %, х. ч.

Бутилацетат с содержанием основного вещества не менее 99,5 %, х. ч.

изо-Бутанол с содержанием основного вещества не менее 99,5 %, х. ч.

н-Бутанол с содержанием основного вещества не менее 99,5 %, х. ч.

Гелий газообразный высокой чистоты (сжатый) с объемной долей гелия

 не менее 99,9999%.

Клей полиимидный для склеивания капиллярных колонок.

Примечание – Допускается применение средств измерений с метрологическими характеристиками, вспомогательного оборудования, посуды, материалов с техническими характеристиками не ниже вышеуказанных и химических реактивов аналогичной или более высокой квалификации.

# 8 Подготовка к выполнению измерений

**8.1 Подготовка капиллярных колонок**

Кварцевые капиллярные колонки соединяют с кварцевым деактивированным капилляром с помощью специального разветвителя (Y-коннектора), в котором поток газа-носителя делится пополам и попадает в каждую капиллярную колонку. Затем свободный конец кварцевого деактивированного капилляра соединяют с одним испарителем.

Систему кондиционируют, не соединяя выходные концы колонок с детекторами (*t*дет = 250 °С), нагревая в термостате хроматографа с программированием температуры от 50 °С до 230 °С со скоростью 10 °С/мин и выдерживая при конечной температуре в течение 2 ч. Входы капиллярных колонок в детекторы при этом заглушают графитовыми муфтами. После охлаждения термостата колонок хроматографа выходные концы колонок подсоединяют к пламенно-ионизационным детекторам. Затем проверяют герметичность соединений и устанавливают необходимый режим работы хроматографа.

**8.2 Подготовка хроматографа и дозатора равновесного пара**

8.2.1 Подготовку хроматографа и дозатора равновесного пара проводят в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

8.2.2 Хроматограф и дозатор выводят на рабочий режим при следующих условиях:

- время термостатирования флакона с пробой ………………………30 мин;

- температура термостата флакона с пробой …………………………80 °С;

- время наддува флакона..…………………………………………………5 мин;

- избыточное давление во флаконе (давление наддува) ……………0,07 МПа;

- температура крана-дозатора ……………………………………………135 °С;

- время отбора пробы ………………………………………………………10–12 с;

- объем вводимой дозы равновесного пара ……………………………2,0 см3.

8.2.3 Ориентировочные условия проведения газохроматографического анализа:

- температура детектора (ПИД) …………………………………………...250 °С;

- температура испарителя ………………………………………………….250 °С.

8.2.4. Условия для капиллярных колонок:

- температура первого изотермического участка ……………………..45 °С;

- длительность первого изотермического участка …………………….7 мин;

- скорость программирования температуры …………………………..5 °С/мин;

- температура второго изотермического участка ……………………...160 °С;

- длительность второго изотермического участка …………………….0 мин;

- скорость программирования температуры …………………………..20 °С/мин;

- температура третьего изотермического участка …………………….220 °С;

- длительность третьего изотермического участка …………………...3 мин;

- суммарный расход газа-носителя через две капиллярные колонки..12 см3/мин;

- давление на входе в капиллярную колонку ………………………….52,6 кПа;

- сброс газа-носителя ……………………………………………………...8 см3/мин;

- поддув газа-носителя (на 2 ПИД) ………………………………….......40 см3/мин;

- расход водорода (на 2 ПИД) ……………………………………………40 см3/мин

- расход воздуха (на 2 ПИД) ………………………………………….....400 см3/мин;

- ориентировочное время анализа ……………………………….…….35 мин.

**8.3 Подготовка посуды**

Посуду, используемую для отбора проб воздуха, приготовления градуировочных растворов и парофазного анализа, тщательно моют с поверхностно-активным моющим средством. После этого посуду замачивают на 3–4 ч в свежеприготовленном 3 %-ном растворе двухромовокислого калия в серной кислоте и отмывают в проточной водопроводной воде. После ополаскивания дистиллированной водой посуду сушат в сушильном шкафу. После охлаждения посуды колбы закрывают притертыми пробками.

Примечание – Допускаются иные способы мытья посуды с применением других средств, обеспечивающих ее чистоту.

**8.4 Получение дистиллированной воды для приготовления градуировочных растворов и отбора проб**

Для приготовления градуировочных растворов и заполнения поглотительных приборов необходимо использовать дистиллированную воду, не содержащую веществ, определяемых настоящей методикой. Дистиллированную воду получают в две стадии:

– очистка воды с помощью обратноосмотической установки, предназначенной для глубокого обессоливания водопроводной воды и ее очистки от органических растворенных веществ методом последовательной фильтрации через микрофильтрационный, два угольных, обратноосмотический фильтр и угольный блок-фильтр; производительность не менее 40 л/ч;

– перегонка воды, предварительно очищенной на обратноосмотической установке, с помощью дистиллятора из нержавеющей стали без бака-накопителя, производительностью 2 л/ч. Отбор дистиллированной воды производится в стеклянную тару с притертой пробкой или закручивающейся крышкой.

Примечание – Допускается применение иных систем очистки воды с аналогичными или улучшенными техническими характеристиками.

**8.5Проверка чистоты газового тракта дозатора равновесного пара, хроматографа и дистиллированной воды и посуды**

Перед началом серии анализов следует проверить чистоту газохроматографической системы в целом, проведя анализ дистиллированной воды для приготовления градуировочных растворов и водных вытяжек. При обнаружении веществ, определяемых данным методом, выявляют и устраняют источник загрязнения и проводят повторный анализ.

**8.6 Приготовление градуировочных растворов**

Приготовление градуировочных растворов проводят весовым или объемным способом. Вскрытие ампулы с реактивами хранят в герметично укупоренных флаконах при температуре 4 °С - 8 °С не более шести месяцев, если в документации на них не указаны другие условия хранения. Физико-химические свойства определяемых веществ приведены в приложении А.

8.6.1 Приготовление исходных градуировочных растворов

Исходный раствор №1 ацетальдегида (с=0,1 мг/см3). 10 мг ацетальдегида вносят в мерную колбу вместимостью 100 см3 (см. таблицу 2), заполненную на три четверти дистиллированной водой, доводят уровень дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Таблица 2 Исходный раствор ацетальдегида для приготовления рабочих растворов, используемых при установлении градуировочных характеристик

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Название вещества | Масса вещества в 100 см3 раствора, мг | Концентрация раствора, мг/см3 | 0бъем вещества (20 0С)\*, внесенный в раствор, мм3 |
| Ацетальдегид | 10,0 | 0,10 | 12,9 |

 \*данные носят справочный характер.

Исходный раствор №2 метилацетата, этилацетата, н-пропилацетата, изо-бутилацетата, н-бутилацетата, изо-бутанола, н-бутанола (с=0,1 мг/см3). По 10 мг метилацетата, этилацетата, изо-бутилацетата, н-бутилацетата, изо-бутанола, н-бутанола вносят в мерную колбу вместимостью 100 см3 (см. таблицу 3), заполненную на три четверти дистиллированной водой, доводят уровень дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Таблица 3 Исходный раствор метилацетата, этилацетата, н-пропилацетата, изо-бутилацетата, н-бутилацетата, изо-бутанола и н-бутанола для приготовления рабочих растворов, используемых при установлении градуировочных характеристик

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Название вещества | Масса вещества в 100 см3 раствора, мг | Концентрация раствора, мг/см3 | 0бъем вещества (20 0С)\*, внесенный в раствор, мм3 |
| Метилацетат | 10,0 | 0,1 | 10,8 |
| Этилацетат | 10,0 | 0,1 | 11,1 |
| н-Пропилацетат | 10,0 | 0,1 | 12,3 |
| изо-Бутилацетат | 10,0 | 0,1 | 11,7 |
| Бутилацетат | 10,0 | 0,1 | 11,3 |
| изо-Бутанол | 10,0 | 0,1 | 12,4 |
| н-Бутанол | 10,0 | 0,1 | 12,4 |

 \*данные носят справочный характер.

Исходный раствор № 3 ацетона, метанола, этанола, изо-пропанола, н-пропанола, (с=0,2 мг/см3). По 20 мг ацетона, метанола, изо-пропанола, н-пропанола, этанола вносят в одну мерную колбу вместимостью 100 см3 (см. таблицу 4), заполненную на три четверти дистиллированной водой, доводят уровень дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

 Таблица 4 Исходный раствор ацетона, метанола, изо-пропанола, этанола и н-пропанола для приготовления рабочих растворов, используемых при установлении градуировочных характеристик

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Название вещества | Масса вещества в 100 см3 раствора, мг | Концентрация раствора, мг/см3 | 0бъем вещества (20 0С)\*, внесенный в раствор, мм3 |
| Ацетон | 20,0 | 0,2 | 25,3 |
| Метанол | 20,0 | 0,2 | 25,2 |
| изо-Пропанол | 20,0 | 0,2 | 25,5 |
| Этанол | 20,0 | 0,2 | 25,3 |
| н-Пропанол | 20,0 | 0,2 | 24,9 |

 \*данные носят справочный характер.

Для перемешивания рекомендуется использовать ультразвуковую ванну. Срок хранения исходных растворов № 1, № 2, № 3 - три месяца при температуре 4 0С - 8 0С. При повторном использовании приготовленные растворы выдерживают при комнатной температуре 1 ч и перемешивают.

8.6.2 Приготовление рабочих градуировочных растворов

Рабочие градуировочные растворы ацетальдегида, ацетона, метанола, изо-пропанола, н-пропанола, этанола, н-пропилацетата, изо-бутилацетата, изо-бутанола, н-бутанола, метилацетата, этилацетата, бутилацетата готовят в мерных колбах вместимостью 100 см3. Для этого в каждую мерную колбу вместимостью 100 см3, заполненную на три четверти дистиллированной водой, вносят исходные растворы № 1, № 2 и № 3 в соответствии с таблицами 2, 3 и 4 доводят объем охлажденной до 20 0С дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения рабочих градуировочных растворов не более 1 суток при температуре 4 0С - 8 0С. При повторном использовании приготовленные растворы выдерживают при комнатной температуре 1 ч и перемешивают.

 Таблица 5Градуировочные растворы ацетальдегида

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Номер градуировочного раствора | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Объем исходного р-ра, мм3 | 12,5 | 25,0 | 50,0 | 100,0 | 200,0 | 250,0 | 300,0 |
| Концентрация градуировочногор-ра, мг/дм3 | 0,0125 | 0,025 | 0,050 | 0,100 | 0,200 | 0,250 | 0,300 |
| Концентрация ацетальдегида в воздухе при отборе 12,5 дм3 воздуха, мг/м3 | 0,005 | 0,01 | 0,02 | 0,04 | 0,08 | 0,10 | 0,12 |

Таблица 6 Градуировочные растворы метилацетата, этилацетата, н-пропилацетата, изо-бутилацетата, н-бутилацетата, изо-бутанола и н-бутанола

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Номер градуировочного раствора | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Объем исходного р-ра, мм3 | 50,0 | 75,0 | 100,0 | 150,0 | 200,0 | 300,0 | 500,0 |
| Концентрация градуиро-вочного р-ра, мг/дм3 | 0,05 | 0,075 | 0,10 | 0,15 | 0,20 | 0,30 | 0,50 |
| Концентрация веществ в воздухе при отборе 12,5 дм3 воздуха, мг/м3 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,06 | 0,08 | 0,12 | 0,20 |

 Таблица 7Градуировочных растворов ацетона, метанола, этанола, изо-пропанола и н-пропанола

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Номер градуировочного раствора | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Объем исходного р-ра, мм3 | 100,0 | 150,0 | 200,0 | 400,0 | 500,0 | 600,0 | 750,0 |
| Концентрация градуиро-вочного р-ра, мг/дм3 | 0,20 | 0,30 | 0,40 | 0,80 | 1,00 | 1,20 | 1,50 |
| Концентрация вещества в воздухе при отборе 12,5 дм3 воздуха, мг/м3 | 0,08 | 0,12 | 0,16 | 0,32 | 0,40 | 0,48 | 0,60 |

Примечание – Допускается использование градуировочных растворов с другими массовыми концентрациями определяемых веществ, но в пределах их диапазонов измерений с соответствующей корректировкой схемы приготовления градуировочных растворов.

**8.7Установление градуировочных характеристик**

Для количественного определения веществ применяют метод абсолютной градуировки, который связывает площадь пика на хроматограмме, полученной в результате дозирования в хроматограф равновесного пара искомого соединения, с массовой концентрацией определяемого вещества в анализируемом водном растворе.

Условия выполнения измерений содержания веществ в водной вытяжке и в градуировочных растворах должны быть одинаковы.

По 10 см3 каждого градуировочного раствора помещают в стеклянный флакон, герметично закрывают специальной крышкой из комплекта ДРП или обжимным алюминиевым колпачком, помещают флакон в термостат ДРП на 30 мин.

По окончании времени термостатирования запускают «Старт» методики в соответствии с инструкцией по эксплуатации газохроматографического комплекса. Хроматограф переходит на этап работы «Анализ», который длится ориентировочно 35 мин.

Для построения градуировочного графика, выражающего зависимость площади пика на хроматограмме от массовой концентрации вещества, берут среднюю величину из двух-трех измерений одной массовой концентрации.

**9 Идентификация определяемых веществ на двух каналах детекторов**

По окончании этапа «Анализ» проводят идентификацию определяемых веществ на двух каналах детекторов. Это необходимо для более надежной и достоверной идентификации при анализе многокомпонентных проб, когда одного параметра (времени удерживания компонента на одной колонке) недостаточно. Для проведения идентификации веществ на двух каналах создают вещества с одинаковым наименованием на каждом канале детектора.

Идентификацию каждого компонента пробы проводят по двум параметрам:

1) «Наименование вещества»;

2) «Номер детектора».

Пик на первом канале (ПИД-1) имеет статус «Основной». Пик на втором канале (ПИД-2) имеет статус «Подтверждающий».

При интерпретации хроматограмм необходимо соблюдать следующие правила:

- времена удерживания определяемых веществ необходимо указывать максимально точно (три знака после запятой). Окна поиска должны быть небольшие (1 % или менее) с целью минимизации временных областей поиска, в которых возможно присутствие двух или более компонентов;

- статус «Основной» для вещества следует выбирать на том канале, где это вещество лучше отделяется от других анализируемых веществ и посторонних пиков. На втором канале, где пересечение областей поиска с другими веществами более вероятно, данное вещество будет носить статус «Подтверждающий»;

- если различие заданного времени удерживания двух веществ от реального времени удерживания пика одинаково, предпочтение в идентификации будет отдано веществу с меньшим окном поиска. Это может быть использовано оператором как искусственный прием, например, если присутствие одного вещества в анализируемой пробе более вероятно, чем второго в соответствии с составом анализируемого материала. Для использования этого приема двум близко элюируемым веществам назначают одинаковое время удерживания и незначительно отличающиеся окна поиска (например, 1 % и 0,8 %).

Первичную идентификацию веществ, содержащихся в анализируемой пробе, на каждом канале программа проводит путем сравнения времени удерживания каждого определяемого вещества, полученного на каждой колонке, с усредненным временем удерживания вещества, полученным на каждой капиллярной колонке при градуировке. Окончательный этап идентификации оператор проводит самостоятельно. Процесс идентификации заключается в сравнении времен удерживания веществ, идентифицированных программой, с ориентировочными временами удерживания веществ, содержащимися в таблице 8. При этом необходимо внимательно следить за тем, чтобы площади пиков, соответствующие одному веществу на разных каналах, были близки друг к другу.

Таблица 8 – Ориентировочное время удерживания и порядок выхода веществ на двух параллельных капиллярных колонках

|  |  |
| --- | --- |
| Колонка № 1 | Колонка № 2 |
| Наименование вещества | Времяудерживания, мин | Наименование вещества | Время удерживания, мин |
| Ацетальдегид | 4,373 | Ацетальдегид | 5,665 |
| Ацетон | 5,786 | Ацетон | 9,024 |
| Метилацетат | 5,979 | Метилацетат | 9,771 |
| Этилацетат | 7,401 | Этилацетат | 13,523 |
| Метанол | 7,777 | Метанол | 6,121 |
| Изо-пропанол | 8,679 | Изо-пропанол | 9,415 |
| Этанол | 9,000 | Этанол | 7,881 |
| н-Пропилацетат | 10,283 | н-Пропилацетат | 18,258 |
| изо-Бутилацетат | 11,409 | изо-Бутилацетат | 20,978 |
| н-Пропанол | 12,619 | н-Пропанол | 12,396 |
| Бутилацетат | 13,750 | Бутилацетат | 22,471 |
| Изо-бутанол | 14,454 | Изо-бутанол | 15,438 |
| н-Бутанол | 16,272 | н-Бутанол | 17,135 |

#

# 10 Подготовка и кондиционирование проб для анализа

При отборе проб воздуха следует руководствоваться:

10.1 Размещения в климатическую камеру проб из образцов материалов и изделий проводят при определенной экспозиции, температурном режиме и отношении площади (м2), массы образца (г) к объему климатической камеры (м3)в соответствии с нормативными документами, действующими на территории государства, принявшего стандарт.

10.2 Отбор пробы воздуха из климатической камеры проводят с помощью пробоотборного устройства.

Воздух со скоростью 0,5 дм3/мин аспирируют через поглотительный прибор с пористой пластиной, содержащий 10 см3 дистиллированной воды, в течение 25 минут. Объем отбираемого воздуха равен 12,5 дм3. Для каждой точки отбирают одновременно две пробы. При температуре окружающего воздуха выше 5 0С поглотительный прибор охлаждают смесью льда и воды (температура смеси равна 4 0С). После отбора пробы воздуха концы поглотительных приборов фиксируют стеклянными заглушками. Срок хранения пробы – не более одних суток в холодильнике при температуре 4 0С - 8 0С.

При отборе пробы воздуха фиксируют температуру и давление окружающей среды.

# 11 Выполнение измерений

После отбора пробы воздуха содержимое поглотительного прибора переносят в стеклянный флакон и укупоривают. После проводят операции запуска, описанные в 8.7. Растворы из поглотительных приборов анализируют раздельно.

Условия выполнения измерений проб воздуха и градуировки хроматографа должны быть одинаковы.

По окончании хроматографического анализа проводят определение времен удерживания, идентификацию, расчет площадей пиков и количественный расчет обнаруженных соединений.

Значение массы каждого вещества, найденного в анализируемой пробе воздуха, не учитывается, если оно меньше минимальной массы этого вещества, применяющейся в градуировочном растворе.

Если значение концентрации одного или нескольких веществ превышают верхний предел диапазона градуировки хроматографа, то необходимо провести повторный отбор пробы воздуха меньшего объема, и при обработке результатов измерений по п.12 учитывать этот объем.

Блок-схема этого анализа приведена в приложении В.

#

# 12 Обработка результатов измерений

 После проведения отбора пробы воздуха по п. 10, объем отобранной пробы воздуха (*V*от*)* приводят к стандартным условиям$V\_{от. с.у.}$(20℃ и 101, 325 кПа)

 $V\_{от. с.у.}=\frac{V\_{ВОЗ}∙293∙P}{\left(273+Т\right)∙101,325},$ (1)

$V\_{ВОЗ}$*. -* расчетный объемотобранного воздуха*, дм3*

 12,5 дм3

Р – барометрическое давление при отборе пробы, кПа

T - температура воздуха при отборе пробы, ℃

Примечание: некоторые модели аспираторов самостоятельно производят перерасчет

объема отобранной пробы воздуха к стандартным условиям, тогда в

дальнейших расчетах берут это значение.

 Вводят поправочный коэффициент К, учитывающий разницу между расчетным значением объема воздуха при создании градуировочных растворов Vвоз (12,5 дм3 ) и реально отобранным объемом пробы воздуха приведен к стандартным условиям $V\_{от. с.у.}$

$$К=\frac{V\_{воз}}{V\_{от. с.у.}}=\frac{12,5}{V\_{от. с.у.}}$$

 Массовую концентрацию каждого определяемого вещества, содержащегося в отобранной пробе воздуха вычисляют по установленным в 8.7 индивидуальным градуировочным зависимостям, с учетом поправочного коэффициента К.

За результат измерения принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений, удовлетворяющих условиям по п.13

$$\overbar{X}=\frac{X\_{1}+X\_{2}}{2}, (2)$$

где $Х\_{1}$, $Х\_{2}$ – результаты параллельных определений, мг/дм3.

Для обработки результатов хроматографического анализа используют программное обеспечение прибора.

Результаты измерений округляют с точностью:

- до 0,001 мг/дм3 – при концентрации от 0,005 мг/дм3 до 0,02 мг/дм3

- до 0,01 мг/дм3 – при концентрации от 0,02 мг/дм3 до 0,60 мг/дм3.

**13 Проверка приемлемости результатов параллельных определений**

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости

$$\frac{2∙\left|Х\_{1}-Х\_{2}\right|∙100}{(Х\_{1}+Х\_{2})}\leq r, (3)$$

где $Х\_{1}$, $Х\_{2} $– результаты параллельных определений, мг/дм3;

 $r $– значение предела повторяемости, % (см. таблицу 9).

При невыполнении условия выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

**14**  **Требования к показателям точности измерений**

При соблюдении всех регламентируемых условий проведения анализа в точном соответствии с данным методом неопределенность (и ее составляющие) результатов измерения при доверительной вероятности *Р* = 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 9, для соответствующих диапазонов массовых концентраций.

Таблица 9 - Показатели точности измерений

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Определяемоевещество | Диапазон опреде-ляемыхконцент-раций, мг/м3 | Относитель-ная расши-ренная неоп-ределен-ность *U(X)*,%, при *Р* = 0,95 | Относи-тельное стандарт-ное откло-нение повторя-емостиσ*r*, % | Относи-тельный пределповто-ряемо-сти*r*, % | Относи-тельный пределвоспро-изводи-мости *R*, % |
| Ацетальдегид | 0,005-0,12 | 25 | 2,9 | 8 | 11 |
| Ацетон |   0,08 - 0,6 | 22,2 | 1,6 | 5 | 7 |
| Метанол | 25 | 2,5 | 7 | 10 |
| изо-Пропанол | 25 | 2,8 | 8 | 11 |
| Этанол | 25 | 2,5 | 7 | 10 |
| н-Пропанол | 25 | 2,9 | 8 | 11 |
| Метилацетат |   0,02 - 0,12 | 20,9 | 1,5 | 4 | 6 |
| Этилацетат | 21,3 | 1,2 | 3 | 5 |
| н-Пропилацетат | 25 | 2,9 | 8 | 11 |
| изо-Бутанол | 25 | 2,2 | 6 | 8 |
| н-Бутанол | 25 | 2,5 | 7 | 10 |
| изо-Бутилацетат | 23,1 | 1,6 | 5 | 7 |
| Бутилацетат | 25 | 2,3 | 7 | 10 |

# 15 Представление результатов измерений

Результат анализа представляют в виде

 $(\overline{X}\pm U)$, мг/м3, *k* = 2, *P* = 0,95, (1)

где $\overline{X} $– среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/м3;

$ U$ – расширенная неопределенность, мг/м3, при коэффициенте охвата *k* = 2 и вероятности охвата 0,95.

Расширенную неопределенность измерений массовой концентрации определяемого вещества в абсолютном виде вычисляют по формуле

$$U=U(X)∙\overline{X}∙0,01, (2)$$

где *U*(*X)*$ $– относительная расширенная неопределенность измерений массовых концентраций определяемых веществ,

 0,01 – коэффициент пересчета неопределенности из процентов в доли единицы.

Если содержание компонента ниже нижней границы диапазона определяемых массовых концентраций, результат анализа представляют в виде: «содержание вещества в пробе менее 0,005 мг/м3»[[1]](#footnote-1)\*.

**16**  **Контроль качества результатов измерений**

**16.1** **Оперативный контроль неопределенности и воспроизводимости измерений**

Оперативный контроль воспроизводимости измерений проводят в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-1 и ГОСТ ИСО 5725-6 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.

**16.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики**

Контроль стабильности градуировочной характеристики (ГХ) проводятодин раз в месяц или при результатах, вызывающих сомнения при проведении внутрилабораторного контроля. Измерения проводят с использованием одного из градуировочных растворов в центре диапазона концентраций. Контроль стабильности ГХ допускается проводить по одному-трем определяемым веществам одного из градуировочных растворов по выбору оператора.

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для градуировочного раствора, используемого для контроля, сохраняется соотношение:

 (X – C) × 100

 А = ⎯⎯⎯⎯⎯⎯ ≤ В, где (5)

 C

 Х – концентрация вещества в пробе при контрольном измерении, мкг/см3;

 С – известная концентрация градуировочного раствора веществ, взятая для контроля стабильности ГХ, мкг/см3;

 В – норматив контроля стабильности ГХ, % (В=10%, при P = 0,95)

 Если величина расхождения (А) превышает норматив контроля стабильности ГХ, делают вывод о невозможности применения ГХ для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности ГХ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 8.7.

  **16.3 Плановый внутрилабораторный оперативный контроль**

Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводят любым методом, например, методом добавок.

Величина добавки $C\_{∂}$ должна удовлетворять условию

$$C\_{∂}\geq U\_{л, \overline{X}}+U\_{л, \overline{X^{'}}}, \left(6\right)$$

где $\pm U\_{л, \overline{X}}, \pm U\_{л, \overline{X^{'}}} $– характеристика неопределенности результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в анализируемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно) мг/м3, при этом

Величина добавки Сd должна удовлетворять условию:

$$U\_{л}=\pm 0,84U, (7)$$

где $U$ – расширенная неопределенность, мг/дм3, при коэффициенте охвата *k* = 2 и вероятности охвата 0,95;

 0,84 – коэффициент пересчета для оценки и уточнения приписанных характеристик погрешности методики анализа при ее реализации в лаборатории.

 Значения $U\_{л, \overline{X}} и U\_{л, \overline{Х^{'}}}$ вычисляют по формулам

$$U\_{л, \overline{X}}=0,84∙U(X)∙\overline{X}0,01, (8)$$

$$U\_{л, \overline{X^{'}}}= 0,84∙U(X)∙\overline{X'}0,01 \left(9\right)$$

Контрольный параметр процедуры *К*к вычисляют по формуле

$К\_{к}=\overline{X'}-\overline{X}-C\_{∂}, (10$ )

где $\overline{X'}$, $\overline{X}$,$ C\_{∂} $– среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по разделу 13) содержания компонента в образце с добавкой, анализируемом образце, добавке соответственно, мг/м3;

Норматив контроля $К$ вычисляют по формуле

$$К=\sqrt{U^{2}\_{л, \overline{X^{'}}}+U^{2}\_{л, \overline{X}}}. (11)$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры $К\_{к}$ с нормативом контроля $К$.

Если результат контроля анализа удовлетворяет условию

$$\left|К\_{к}\right|\leq К, (12)$$

то процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (12) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (12) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

**16.4 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости**

Расхождение между результатами измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предела воспроизводимости (R)

$$\frac{2∙\left|Х\_{1}-Х\_{2}\right|∙100}{\left(Х\_{1}+Х\_{2}\right)}\leq R , \left(13\right)$$

где $Х\_{1}$, $Х\_{2} $– результаты измерений, выполненных в условиях воспроизводимости

(разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/м3;

 $R $– предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном массовых концентраций по таблице 8), %.

При невыполнении условия выясняют причины превышения предела воспроизводимости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

**Приложение А**

 **(справочное)**

**Физико-химические свойства определяемых веществ**

А.1 Физико-химические свойства определяемых веществ приведены в таблице А.1.

Таблица А.1

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Вещество | Формула | Молекуляр-ная масса | Ткип., 0С | Плотность, г/см3 |
| Ацетальдегид | С2Н4О | 44,05 | 20,16 | 0,778 |
| Ацетон | С3Н6О | 58,08 | 56,24 | 0,791 |
| Метилацетат | С3Н6О2 | 74,08 | 57,0 | 0,93 |
| Этилацетат | С4Н8О2 | 88,10 | 77,2 | 0,901 |
| Метанол | СН4О | 32,04 | 64,06 | 0,793 |
| изо-Пропанол | С3Н8О | 60,09 | 82,2 | 0,786 |
| Этанол | С2Н6О | 46,07 | 78,4 | 0,7894 |
| н-Пропилацетат | С5Н10О2 | 102,13 | 101,6 | 0,887 |
| н-Пропанол | С3Н8О | 60,09 | 97,2 | 0,8036 |
| изо-Бутанол | С4Н10О | 74,12 | 108 | 0,805 |
| н-Бутанол | С4Н10О | 74,12 | 117,5 | 0,809 |
| изо-Бутилацетат | С6Н12О2 | 116,16 | 116,5 | 0,858 |
| Бутилацетат | С6Н12О2 | 116,16 | 126,5 | 0,882 |

**Приложение Б**

**(справочное)**

**Примеры хроматограмм градуировочных растворов**

Б.1 Примеры хроматограмм градуировочных растворов приведены на рисунках Б.1, Б.2.



 Рисунок Б.1 – Пример хроматограммы градуировочного раствора на кварцевой капиллярной колонке

со слоем неподвижной жидкой фазы – полиэтиленгликоля 20 000, толщиной 1,0 мкм



Рисунок Б.2 – Пример хроматограммы градуировочного раствора на кварцевой капиллярной колонке

со слоем неподвижной жидкой фазы – 6 % цианопропилфенила и 94 % диметилполисилоксана, толщиной 3,0 мкм

**Приложение В**

**(справочное)**

**Блок-схема проведения анализа**

Размещение образца в климатическую камеру

Отбор проб воздуха с помощью пробоотборного устройства, отбирают одновременно две пробы

Термостатирование флакона с пробой 30 мин

Запуск анализа на хроматографе

Хроматографический анализ равновесной паровой фазы

Обработка результатов измерений

Рисунок В.1

УДК 543.544.3:006.354 МКС 71.040.50

19.020

Ключевые слова: ацетальдегид, ацетон, метанол, этанол, изо-пропанол, н-пропанол, метилацетат, этилацетат, н-пропилацетат, изо-бутилацетат, бутилацетат, изо-бутанол, н-бутанол, газохроматографический метод

Президент Ассоциации «АИДТ» А.В. Цицулина

1. [↑](#footnote-ref-1)