

4.1. 604-96

Государственная система санитарно-эпидемиологического
нормирования Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение концентраций загрязняющих
веществ в атмосферном воздухе**

Сборник методических указаний
МУК 4.1.591-96-4.1.645-96,
4.1.662-97, 4.1.666-97

Издание официальное

КОНТРОЛЬНЫЙ
ЭКЗЕМПЛЯР
ФБУЗ
ФЦГиЭ Роспотребнадзора

Минздрав России
Москва • 1997

39 1

ФБУЗ ФЦГиЭ Роспотребнадзора
Информационный ресурс

УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель Председателя
Госкомсанэпиднадзора России — за-
меститель Главного государственного
санитарного врача Российской
Федерации

С. В. Семенов

31 октября 1996 г.

Дата введения — с момента утвер-
ждения

**Определение концентраций загрязняющих
веществ в атмосферном воздухе**

Сборник методических указаний
МУК 4.1.591—96—4.1.645—96,
4.1.662—97, 4.1.666—97

Область применения

Методические указания по определению концентраций загрязняющих веществ в атмосферном воздухе предназначены для использования в системе госсанэпиднадзора России, при проведении аналитического контроля ведомственными лабораториями предприятий, а также научно-исследовательских институтов, работающих в области гигиены окружающей среды. Методические указания разработаны с целью обеспечения контроля соответствия уровня содержания загрязняющих веществ их гигиеническим нормам — предельно допустимым концентрациям (ПДК) и ориентировочно безопасным уровням

Издание официальное
Настоящие методические указания не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены без разрешения Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России.

воздействия (ОБУВ) — и являются обязательными при осуществлении аналитического контроля атмосферного воздуха.

Включенные в сборник методические указания разработаны в соответствии с требованиями ГОСТов 8.010—90 «Методики выполнения измерений», 17.2.4.02—81 «Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ», 17.0.02—79 «Охрана природы. Метрологическое обеспечение контроля загрязненности атмосферы, поверхностных вод и почвы. Основные положения», Р1.5—92 (пункты 7.3). Все методики анализа метрологически аттестованы и обеспечивают определение веществ с нижним пределом обнаружения не выше 0,8 ПДКм.р. и суммарной погрешностью, не превышающей 2,5 %, с отбором пробы воздуха в течение 20—30 мин при определении максимальной разовой концентрации или круглосуточном отборе пробы при определении среднесуточной концентрации.

В сборнике представлены методики контроля атмосферного воздуха за содержанием нормируемых соединений. Методики основаны на использовании физико-химических методов анализа — фотометрии, потенциометрии, тонкослойной хроматографии с различного вида детектированием, ионной хроматографии, газожидкостной, высокоэффективной жидкостной хроматографии, хромато-масс-спектрометрии. Приведено 55 методик по измерению концентраций 140 загрязняющих веществ на уровне и ниже их гигиенических нормативов в атмосферном воздухе населенных мест. Контролируемые вещества относятся к различным классам соединений: неорганическим веществам, ароматическим углеводородам, спиртам, углеводородам, фенолам, эфирам, альдегидам, азотсодержащим органическим веществам, меркаптанам.

Методические указания одобрены и рекомендованы Комиссией по санитарно-гигиеническому нормированию «Лабораторно-инструментальное дело и метрологическое обеспечение» Госкомсанэпиднадзора России и бюро секции по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды Проблемной комиссии «Научные основы экологии человека и гигиены окружающей среды».

УТВЕРЖДЕНО

Первым заместителем Председателя
Госкомсанэпиднадзора России — за-
местителем Главного государствен-
ного санитарного врача Российской
Федерации

31 октября 1996 г.

МУК 4.1.607—96

Дата введения — с момента утвер-
ждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Методические указания по определению
винилхлорида в атмосферном воздухе методом
газожидкостной хроматографии**

Настоящая методика распространяется на количественный химический анализ атмосферного воздуха на содержание винилхлорида в диапазоне концентраций от 0,0025—0,05 мг/м³ и устанавливает порядок его определения методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ).

СН₂ = СНСL

Мол. масса 62,5

Винилхлорид — бесцветный газ (сохраняется в баллонах). Температура кипения — 13,8 °С, температура плавления — 153,8 °С, $d_{4}^{15} = 0,9730$ (жидк.), давление паров — 3027 мм рт. ст. (25,7 °С).

Винилхлорид — наркотик, поражающий нервную и сердечно-сосудистую системы. Длительное воздействие вызывает у человека характерный ангиодистонический синдром. Среднесуточная предельно допустимая концентрация (ПДК_{с.с.}) для атмосферного воздуха населенных мест — 0,01 мг/м³.

Издание официальное

Настоящие методические указания не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены без разрешения Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России.

Винилхлорид обладает канцерогенными свойствами, вызывает развитие ангиосаркомы печени, злокачественные новообразования мозга, лёгких.

1. Погрешность измерений

1.1. Относительная погрешность результата измерения массовой концентрации винилхлорида при доверительной вероятности 0,95 не превышает 25 % во всем диапазоне концентрации. Нормы точности методики соответствуют требованиям ГОСТа 17.2.2.02-81.

2. Метод измерения

Измерение содержания винилхлорида (ВХ) в атмосферном воздухе проводят концентрированием ВХ на сорбционной трубке, заполненной угольным сорбентом, термодесорбцией ВХ с угля и дальнейшим разделением ВХ в хроматографической колонке, последующем определении ВХ пламенно-ионизационным детектором.

3. Средства измерения, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

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

3.1. Средства измерений

Хроматограф газовой серии «Цвет-560» с детектором ионизации в пламени
ТУ 5Е1.550.168-01
Система автоматизации анализа САА-06-03
ТУ 5Е3.045.006
Установка динамическая «Микрогаз»
ТУ 5Е2.966.057
Секундомер механический
ТУ 25-1894-003-09
Аспиратор ПУ-1Э, с погрешностью не более 5%. Аттестат ВНИИМ 2421-249
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, пределы 0—55 С, цена деления 1 °С
Барометр-анероид М-67
ГОСТ 215-73Е
ТУ 2504.1797-75Е
Колонки накопительные, изготовленные из нержавеющей стали Х18Н10Т, 100·4 мм (сорбционные трубки)
Колонка хроматографическая металлическая Х18Н10Т, 5000·3 мм — 2 шт.
Кран переключающий шестиходовый
ТУ 5Е4.460.151

Дроссель, П2Д.2М

Устройство десорбирующее с ТО и ИЭ изготовленные АО «Цвет».

Шприц медицинский, вместимостью 2 см³
ТУ 64-1-377-6-83

Источники микроотоков винилхлорида (поставляются РЦэм, г. Дзержинск)
ТУ ИБЯЛ.418319013

3.2. Реактивы и материалы

Уголь активированный АГ-3
ГОСТ 20464-75

β, β' -оксидипропионитрил (бис-2-циан-этиловый эфир)
ТУ 6-09-383-74
ГОСТ 8728-88

Диоктилфталат для хроматографии (ДОФ)
Твердый носитель: Хроматон N-AW, фракция 0,2—0,25 мм

Ацетон
ТУ 6-00-05767593-177-92

Азот газообразный
ГОСТ 9293-74

Водород технический
ГОСТ 3022-80

Воздух
ГОСТ 17433-80

Примечание: разрешается применять средства измерения, устройства, материалы и реактивы, отличные от указанных в перечне, но не уступающих им по метрологическим характеристикам, влияющим на результат измерения.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений ВХ следует соблюдать правила безопасной работы на газовом хроматографе, изложенные в инструкции по эксплуатации хроматографа, а также «Основные правила безопасной работы в химических лабораториях».

4.2. Все работы с ВХ должны проводиться в вытяжном шкафу при работающей вентиляции.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений могут быть допущены лица не моложе 18-ти лет, имеющие высшее или средне-техническое образование, опыт работы в химической лаборатории с газовым хроматографом. Оператор должен быть знаком с устройством хроматографа и операциями, проводимыми при выполнении измерений и обработке результатов.

6. Условия измерений

При выполнении анализа проб соблюдают следующие

условия:
 температура рабочего помещения от 10 до 35 °С
 относительная влажность воздуха от 30 до 80 %
 давление воздуха от 84 до 106,7 кПа
 (630—800 мм рт. ст.)
 напряжение переменного тока 220±22 В
 частота переменного тока 50±1 Гц

Содержание агрессивных веществ в воздухе рабочего помещения не должно превышать санитарные нормы.

Механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля, влияющие на работоспособность хроматографа, должны быть исключены.

7. Режим проведения анализа проб

Анализ проб по методике проводится на газовом хроматографе «Цвет-560» с термодесорбцией ВХ из накопительной колонки в двухколоночном варианте в режиме «вырезки» хроматографической полосы винилхлорида с 1-ой разделительной колонки и введении этой полосы на вторую разделительную колонку, где происходит отделение ВХ от оставшихся сопутствующих компонентов и регистрация пика ВХ пламенно-ионизационным детектором.

Управление режимом анализа осуществляется системой САА-06-03. Порядок включения лабораторного хроматографа «Цвет-560» проводится согласно ТО на хроматограф.

7.1. Разделительная колонка I

Длина колонки — 5 м
 Внутренний диаметр — 3 мм
 Сорбент — 20 % ДОФ на хроматоне N-AW, фракция 0,2—0,25 мм

7.2. Разделительная колонка II

Длина колонки — 5 м
 Внутренний диаметр — 3 мм
 Сорбент — 15 % β, β'-оксиципропионитрила на хроматоне N-AW, фракция 0,2—0,25 мм.

7.3. Режим работы хроматографа

Температура термостата колонок 60 °С
 Температура десорбера (задается на БУ-125 в зоне «Температура детектора») 300 °С
 Температура испарителя I 100 °С
 Температура испарителя II 100 °С
 Температура переходной камеры ДИП 120 °С
 Температура крана-дозатора 60 °С
 Расход воздуха 330 см³/мин
 Расход газа-носителя I (азота) 30 см³/мин
 Расход газа-носителя II (азота) 30 см³/мин
 Шкала измерения (8—256)10⁻¹¹ А
 Скорость диаграммной ленты са-мописца 240 мм/ч
 Расход водорода 30 см³/мин

Включение САА-06-03 проводится в соответствии с ТО на прибор. Ввод пробы с накопительной колонки после десорбции в газовую схему хроматографа производится поворотом крана-дозатора термодесорбера из положения 1 в положение 2. Ориентировочное время выполнения анализа вместе с охлаждением накопительной колонки — 30 мин. Ориентировочное время удерживания ВХ — 460 сек. Ориентировочное время «вырезки» хроматографической полосы после 1-ой разделительной колонки 290—380 сек с момента ввода пробы в газовую линию хроматографа. Относительные отклонения времени от перечисленных значений при конкретной реализации не должны превышать ±5 %.

8. Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

- приготовление сорбентов и заполнение разделительных колонок;
- приготовление накопительных колонок;
- подготовку десорбера к работе;
- активирование накопительных колонок;
- установление времени «вырезки» хроматографической полосы ВХ с 1-ой разделительной колонки;
- приготовление градуировочных смесей;

• градуировку хроматографа и установление градуировочной характеристики.

8.1. Приготовление сорбентов, заполнение и кондиционирование разделительных колонок

8.1.1. 20 % ДОФ на хроматоне N-AW.

Взвешенное количество жидкой фазы ДОФ (20 % от массы твердого носителя - хроматона N-AW) растворяют в ацетоне. В раствор неподвижной жидкой фазы, перемешивая, высыпают носитель, при этом раствор должен быть на 5—10 мм выше слоя носителя, и оставляют на 30 мин при комнатной температуре. Затем растворитель, перемешивая, выпаривают на водяной бане до получения сыпучего порошка. Полученный сорбент выдерживают в сушильном шкафу при температуре 100 °С в течение 4-х часов.

8.1.2. Приготовленным сорбентом заполняют колонку при помощи вакуум-насоса. При этом один конец колонки закрывают стекловатой и присоединяют к вакуум-насосу, а к другому концу подсоединяют воронку, куда небольшими порциями засыпают сорбент. Включают насос и, при легком постукивании по колонке, происходит заполнение ее сорбентом.

Затем колонку подсоединяют к испарителю. Телловое кондиционирование колонки проводят в потоке азота при температуре 100 °С в течение 8 ч, не подсоединяя конец колонки к детектору.

8.1.3. Приготовление сорбента 15 % $\beta\beta'$ -оксидипропионитрила на хроматоне N-AW, фракция 0,2—0,25 мм и кондиционирование колонки проводят аналогично описанному в п. п. 8.1.1 и 8.1.2.

8.2. Приготовление и активирование накопительных колонок

Сорбент для накопительных колонок - уголь активированный, размельчают и просеивают на ситах. Используют фракцию 0,5—1 мм. Приготовленным углем заполняют накопительные колонки, закрепляя слой сорбента последовательно сеткой, стекловатой, винтом. Накопительные колонки изготавливают из спецстали, согласно рис. 1.

Активирование накопительных колонок, заполненных углем, проводят в термодесорбере при температуре 300 °С в потоке газа-носителя азота со скоростью 30 см³/мин. Накопительную колонку в таком режиме выдерживают 30 мин, затем охлаждают

ее в десорбере до 60 °С и вынимают. Активированные колонки закрывают с обеих концов заглушками (рис. 1).

Активированными колонками считаются также колонки после десорбции ВХ при проведении очередного анализа. Повторное активирование колонок необходимо после 3-х суток хранения.

После проведения 100 анализов рекомендуется проводить замену сорбента накопительных колонок. Использованный после просеивания сорбент можно применять для заполнения накопительных колонок.

8.3. Подготовка десорбера

Устройство для десорбции и ввода пробы с накопительной колонки является нестандартным изделием. Принципиальная схема и принцип действия приведены в техническом описании на десорбер.

Перед выполнением измерений десорбер необходимо прогреть до 300 °С. Время прогрева составляет не более 15 мин.

Установить ручку крана десорбера в положение 1.

Задать на блоке БУ-125 в позиции «Детектор» температуру десорбции 300 °С.

Включить тумблер «Нагрев» на десорбере.

Проконтролировать нагрев десорбера по текущему значению температуры в позиции «Детектор» на БУ-125.

8.4. Определение времени «вырезки»

Перед выполнением измерений необходимо определить время «вырезки» ВХ от других сопутствующих компонентов, выходящих до и после ВХ на 1-ой разделительной колонке. Время «вырезки» ориентировочно определяют по времени выхода ВХ с 1-ой разделительной колонки. В описанном выше режиме работы хроматографа колонку 1 подсоединяют к газовой схеме термодесорбера, другой конец колонки подсоединяют к детектору. Время начала и конца выхода пика ВХ на 1-ой колонке определяют с помощью секундомера. Колонки 1 и 2 соединяют через переключающий кран. Свободный конец 2-ой колонки подсоединяют к детектору. После чего данные времени удерживания пика ВХ вводят в САА-06-03 для автоматического управления переключающим краном.

После проведения этих операций хроматограф готов для работы в режиме «вырезки» ВХ. Время «вырезки» еще раз

корректируется экспериментально по получению максимальной высоты и площади пика ВХ при одном и том же содержании его в пробе.

8.5. Реализация режима «вырезка»

Согласно схеме (рис. 2) в первоначальном положении газ-носитель (г-н 1), проходящий через десорбер, колонку 1 (К₁), канал 1, 4 крана переключающего, дроссель 2, сдувает все компоненты, выходящие впереди ВХ.

Газ-носитель 2 (г-н 2) в это время проходит через дроссель 1, испаритель хроматографа, канал 3, 2 крана переключающего, колонку 2 (К₂) и детектор.

В момент времени t₁, равном времени выхода начала пика ВХ с 1-ой колонки, по сигналу с САА-06-03, кран 1 поворачивается в другое положение. В этом случае г-н 1 выдувает ВХ через канал 1, 2 крана переключающего на колонку 2. А г-н 2 через дроссель 1, испаритель хроматографа, канал 3, 4 крана переключающего, через дроссель 2, идет на сброс.

В момент времени t₂, равном времени выхода заднего фронта пика ВХ с 1-ой колонки, по сигналу САА-06-03, поворачивается кран переключающий в первоначальное положение.

На 2-ой колонке происходит разделение ВХ от сопутствующих компонентов, которые выхлещили вместе с ВХ на 1-ой колонке. Пик ВХ регистрируется детектором.

8.6. Параметры САА-06-03

После проведения вышеперечисленных подготовительных операций устанавливаются на САА-06-03 параметры для работы в режиме градуировки.

8.6.1. Режим градуировки.

Карта 0	
Режим	- 2
Количество пиков	- 1
П/ширина	- 10
Порог	- 70
Вс/пл	- 1
Мин. вс/пл	- 0
Метод	- 3

130

Дрейф - 0
Количество смеси - 100

Карта 1

Пик - 1
Время - 460
Код - 0
Индекс - 0
Кассим. - 0
Конц. - концентрация ВХ в соответствующей градуировочной смеси

Упр. СКО

Карта 2

Канал 1
Пуск 1 - 290
Стоп 1 - 380

О готовности системы к проведению анализа или градуировки сигнализирует метка готовности в первой позиции строки индикации на экране и свечение индикатора «Готовность» на пульте обработки дистанционного управления процессом анализа системы.

8.7. Приготовление градуировочных смесей

Для приготовления градуировочных смесей используется динамическая установка «Микрогаз-1», в термостат которой помещается ампула, заполненная жидким ВХ.

Принцип действия динамической установки «Микрогаз» основан на явлении диффузии вещества через полимерный материал (фторопласт). Скорость диффузии зависит от природы вещества, толщины стенок ампулы и температуры. Не зависит - от скорости потока газа, омывающего поверхность ампулы. При постоянной температуре термостага скорость диффузии будет постоянной. Количество вещества, прошедшее через стенки ампулы, определяется по потере массы ампулы в течение определенного времени.

Концентрация ВХ на выходе из динамической установки «Микрогаз» определяется по формуле:

$$C_i = 10^3 \cdot \frac{G}{Q_i}, \text{ где } (1)$$

131

C_i (мг/м³) — концентрация ВХ на выходе из динамической установки «Микрогаз»;

Q_i (мл/мин) — объемный расход продувочного газа (азот) через термостат с ампулой «Микрогаз»;

G (мкг/мин) — массовый расход ВХ (производительность) ампулы при рабочей температуре, равной температуре аттестации.

Величина G заимствуется из свидетельства на ампулу. Для получения градуировочных смесей газовый поток от установки «Микрогаз» пропускают через дозу газового крана. Затем заполненный объем $V_{доз}$ (мл) дозы переносится потоком газа в накопительную колонку. Применяются ампулы с производительностью от 0,7 до 1,5 мкг/мин при температуре 35 °С.

Изменение массы m_i (мг) ВХ, находящегося в дозе, достигается изменением расхода Q_i .

Эта масса:

$$m_i = 10^{-6} \cdot C_i V_{доз} = 10^{-3} \frac{G V_{доз}}{Q_i} \quad (2)$$

соответствует количеству ВХ в объеме $V_{возд}$ (л), анализируемого воздуха, пропускаемого через накопительную колонку.

Приписанное значение аттестованной концентрации ВХ в воздухе C (мг/л) равно

$$C_{возд} = \frac{m_i}{V_{возд}} = \frac{V_{доз} G}{V_{возд} Q_i} \quad (3)$$

Размерности физических величин в этой формуле:

$[V_{доз}]$ = мл.

$[V_{возд}]$ = л.

$[G]$ = мкг/мин.

$[Q_i]$ = мл/мин.

$[C_{возд}]$ = мг/м³.

В качестве примера приведена таблица аттестованных значений концентрации ВХ $C_{возд}$ в зависимости от расхода Q для производительности $G = 1,31$ мкг/мин; $V_{доз} = 10$ мл; $V_{возд} = 10$ л.

Таблица 1

№ смеси	Измерения расхода			$C_{возд}$	
	Объем боретки, мл	Время, с	Расход, мл/мин	мг/м ³	Свод./ОБУВ
1	60	8	450	0,0029	0,58
2	50	15	200	0,0066	1,32
3	20	11	109	0,0120	2,4
4	10	10	60	0,0218	4,36
5	10	20	30	0,0437	8,76
6	10	44	13,6	0,0963	19,3

Схема отбора градуировочной смеси с динамической установки «Микрогаз» и дозы на накопительную колонку приведена на рис. 3.

В 1-ом положении крана градуировочная смесь с «Микрогаза» проходит через канал 1, 2 крана, дозу, канал 5, 6 крана и идет на сброс. Азот или сжатый воздух через канал 3, 4 крана поступает в накопительную колонку.

После того как доза продувается не менее чем десятикратным объемом соответствующей градуировочной смеси, кран поворачивается в положение II. При этом смесь с «Микрогаза» проходит через канал 1, 6 крана на сброс, а азот, проходя через канал 3, 2, переносит градуировочную смесь из дозы через канал 5, 4 крана в накопительную колонку.

Накопительная колонка устанавливается при отборе строго вертикально, чтобы газ проходил слой сорбента снизу вверх. Объем газа, пропущенный через дозу и накопительную колонку, должен быть не менее 200 см³. После этого накопительная колонка переносится в десорбер и анализируется соответствующая градуировочная смесь. Количество градуировочных смесей n должно быть не менее 5-ти. Смеси нумеруются от $i = 1$ до $i = n$, где i — текущий номер смеси. Число параллельных измерений m каждой градуировочной смеси не менее 5-ти, параллельные измерения нумеруются от $k = 1$ до $k = m$.

8.8. Подготовка исходных данных

8.8.1. Составляют таблицу измеренных m значений X_i сигнала для каждой i -ой градуировочной смеси. Проверяют

наличие аномальных результатов по β -критерию. Аномальные результаты исключают.

Проводят первичную статистическую обработку сигналов для каждой i -ой градуировочной смеси.
Рассчитывают среднее значение сигнала

$$\bar{Y}_i = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m Y_{ik} \quad (4)$$

его среднее квадратическое отклонение

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum (Y_{ik} - \bar{Y}_i)^2}{m(m-1)}} \quad (5)$$

и относительное среднее квадратическое отклонение

$$S_{i \text{ отн}} = \frac{S_i}{\bar{Y}_i} \quad (6)$$

Ни для одной градуировочной смеси $S_{i \text{ отн}}$ не должно превышать 0,035. В противном случае серия измерений бракуется и выполняется повторно.

Составляется таблица исходных данных по прилагаемой форме (в качестве примера приводятся данные градуировки), упорядоченные в порядке возрастания сигнала.

Таблица 2

№	Концентрация ВХ, мг/м ³							
	0,0029	0,0066	0,0120	0,0218	0,0437			
1	15280	31241	54446	101054	197655			
2	16042	32818	55895	102544	210594			
3	16108	33652	57279	102635	210814			
4	16621	33709	57479	104022	211269			
5	18088	34010	58561	104815	216055			
6	18683	36051	59070	106160	216713			
У	16810	33580	57120	103500	2100500			
СКО	534,9	641,95	699,64	746,19	27996,6			
ОСКО	0,0318	0,0191	0,0122	0,0072	0,01133			

8.8.2. Вычисление коэффициентов градуировочной характеристики.

Коэффициенты линейной градуировочной характеристики (ГХ)

$$Y = A_1 X + A_0, \text{ где} \quad (7)$$

Y — среднее значение сигнала (площадь пика ВХ), соответствующее концентрации X , рассчитывают по найденной совокупности n пар значений (X_i, Y_i) «взвешенным» методом наименьших квадратов (МНК).

Вес P_i каждого i -го измерения выбирают из условия

$$P_i = \frac{1}{Y_i^2}, \quad (8)$$

что обеспечивает примерное равенство относительных погрешностей по диапазону градуировки. Однородность «взвешенных» дисперсий сигнала подтверждена при аттестации методики.

Расчетные формулы:

$$\Delta_0 = \sum P_i \sum P_i X_i^2 - \left(\sum P_i X_i \right)^2 \quad (9)$$

$$\Delta_1 = \sum P_i \sum P_i X_i Y_i - \sum P_i X_i \sum P_i Y_i \quad (10)$$

$$\Delta_2 = \sum P_i X_i^2 \sum P_i Y_i - \sum P_i X_i \sum P_i X_i Y_i \quad (11)$$

Суммирование выполняется от $i = 1$ до n

$$A_1 = \frac{\Delta_1}{\Delta_0} \quad (12)$$

$$A_2 = \frac{\Delta_2}{\Delta_0} \quad (13)$$

Остаточная сумма квадратов

$$Q = \sum P_i Y_i^2 - A_1 \sum P_i X_i Y_i - A_0 \sum P_i Y_i \quad (14)$$

Остаточная дисперсия

$$D_0 = S_0^2 = \frac{Q}{n-2} \quad (15)$$

Градуировка признается удовлетворительной, если $S_0^2 < 2 \cdot 10^{-3}$.
Дисперсия коэффициентов

$$DA_1 = S_0^2 \frac{\sum P_i}{\Delta_0} \quad (16)$$

$$DA_0 = \frac{\sum P_i X_i^2}{\Delta_0} S_0^2 \quad (17)$$

В приведенном примере (табл. 2) получены следующие данные:

$$\Delta_0 = 4,490478 \cdot 10^{-22}$$

$$\Delta_1 = 2,070492 \cdot 10^{-15}$$

$$\Delta_2 = 1,481135 \cdot 10^{-18}$$

$$A_1 = 461,0849$$

$$A_0 = 3298,39$$

$$Q = 1,531601 \cdot 10^{-3}$$

$$S_0^2 = 5,105337 \cdot 10^{-4}$$

$$DA_1 = 55,11938$$

$$DA_0 = 227373,2$$

Рекомендуемые границы коэффициентов

$$A_1 > 1 \cdot 10^7$$

$$A_0 < 1 \cdot 10^4$$

Расчет концентрации X [мг/м³] по найденному значению площади Y выполняется по формуле

$$X = \frac{Y - A_0}{A_1} \quad (18)$$

После округления с учетом дисперсий коэффициентов:

$$X = \frac{Y - 3 \cdot 10^3}{4,6 \cdot 10^6} = 10^{-6} \frac{Y - 3 \cdot 10^3}{4,6} \quad (19)$$

8.9. Отбор пробы на анализ

Пробу воздуха отбирают в определенных местах населенных пунктов с помощью аспиратора, прокачивая через накопительную колонку 10 л воздуха с объемным расходом не более 1 л/мин. Вход-выход анализируемого воздуха через накопительную колонку маркируется. Время хранения отобранных проб - не более 3-х суток.

9. Выполнение измерений

При выполнении измерений содержания VX в воздухе населенных мест выполняются следующие операции:

9.1. Контролируют выход и установку режима десорбера по п. 7 методики, контролируют готовность десорбера по температуре, проверяют правильность параметров, введенных в САА-06-03 для обсека пика VX и время «вырезки». Проводят «холостой» опыт с активированной накопительной колонкой. При отсутствии сигнала хроматографа на 460° с выполняют анализ.

9.2. Сняв заглушки с накопительной колонки, вставляют ее в десорбер, учитывая маркировку трубок. Газ-носитель при анализе должен проходить через колонку в направлении обратном отбору проб воздуха. При положении крана-дозатора 1-ю колонку выдерживают в термодесорбере 2 мин при температуре 300 °С.

9.3. Затем поворачивают кран-дозатор в положение 2. Нажимают кнопку «Анализ» на пульте управления САА-06-03. Газ-носитель переносит из накопительной колонки сконцентрированные компоненты на разделительную колонку.

9.4. С помощью САА-06-03 производится «вырезка» определяемого компонента с 1-ой разделительной колонки, согласно п. 8.5 методики.

9.5. После выхода пика ВХ и регистрации его детектором, кран на десорбере переводят в положение 1. В течение 5 мин накопительную колонку выдерживают при 300 °С. После чего ее охлаждают до 60 °С, вынимают из десорбера, закрывают заглушками. Накопительная колонка готова к отбору следующей пробы воздуха.

9.6. После того как САА-06-03 обсчитает пик ВХ на табло появляются результаты анализа:

Карта 1
 Время удерживания время выхода пика ВХ, с.
 Высота высота пика ВХ, усл. ед.
 Площадь площадь пика ВХ, усл. ед.

10. Оформление результатов измерений

Значения полученных сигналов Y (площадь S) и градуировочных коэффициентов A_0 , A_1 подставляют в уравнение (19) и рассчитывают концентрацию C ВХ в $мг/м^3$

$$C = k^1 X = k^1 \frac{Y_1 - A_0}{A_1}, \text{ где} \quad (20)$$

k^1 - коэффициент приведения отобранной пробы воздуха к нормальным условиям: температуре $t = 0$ °С; ($T = 273$ К); давлению $P = 760$ мм рт. ст. (101,3 кПа).

Результаты измерений оформляют записью в рабочем журнале и протоколом (приложение).

Запись должна содержать следующие сведения:

Дата _____
 Название работы: Определение содержания винилхлорида в атмосферном воздухе по МКХА № _____
 Проба № _____, атмосферный воздух _____ место отбора пробы _____

от _____ дата отбора пробы; условия отбора пробы; температура, давление _____

направление ветра, маркировка накопительной колонки _____

В том же или специальном журнале должны записываться результаты контроля точности анализа (см. п. 1).

11. Оперативный контроль точности

11.1. Контроль качества разделения и отсутствия мешающих компонентов выполняется визуально путем оценки формы хроматографического пика ВХ в режиме «вырезка». Пик ВХ должен быть симметричным, искажения переднего или заднего фронтов не допускаются. Дополнительный контроль появления мешающих компонентов осуществляется путем анализа «холодой» пробы. За «холостую» пробу принимают пробу воздуха, отобранную в местности, где предполагается отсутствие ВХ. В области регистрации ВХ не должно быть пиков.

11.2. Максимальное расхождение между двумя параллельными результатами.

С помощью установки «Микрогаз» и газового крана (см. п. 8.7) готовятся две сорбционные трубки, соответствующие одному значению концентрации ВХ, лежащему в диапазоне 0,01—0,02 $мг/м^3$.

Эти трубки подвергают процедуре анализа и определяют значения концентраций X_1 и X_2 . Максимальное относительное расхождение d между результатами определяют по формуле:

$$d = \left| \frac{X_1 - X_2}{\bar{X}} \right| = 2 \left| \frac{X_1 - X_2}{X_1 + X_2} \right| \quad (21)$$

Найденная величина d не должна превышать 0,3.

Контроль проводится не реже одного раза в неделю и обязательно после замены хроматографических колонок или длительного перерыва в работе.

11.3. Контроль погрешности анализа.

Выполняется методом «введено-найдено» путем анализа двух сорбционных трубок. Значения концентраций C_1 и C_2 должны лежать в первой и в последней трети диапазона ГХ. Аттестованные значения C_1 и C_2 определяют в соответствии с п. 8.7 методики. Допускается использование трубок, соответствующих смесям 2 и 4.

Трубки подвергают процедуре анализа и сравнивают найденные значения концентраций X_1 и X_2 с рассчитанными значениями C_1 и C_2 .

Относительная погрешность анализа в каждой точке находится из соотношения

$$\frac{\Delta C_1}{C_1} = \frac{C_1 - X_1}{C_1} \quad (22)$$

$$\frac{\Delta C_2}{C_2} = \frac{C_2 - X_2}{C_2} \quad (23)$$

Наибольшее из полученных значений не должно превышать 0,25.

Контроль проводится один раз в две недели и обязательно после замены хроматографических колонок или длительного перерыва в работе.

Если наибольшее из полученных значений $\frac{\Delta C}{C} > 0,25$, но не превышает 1,0, то необходимо заново провести градуировку хроматографа. В этом случае проверка хроматографа не требуется.

Если наибольшее из полученных значений превышает $\frac{\Delta C}{C} > 1,0$, то после проведения новой градуировки следует поверить хроматограф в соответствии с ГОСТом 8.485-83, п. 3.3.4.

Методические указания разработаны В. И. Калмановским, Т. А. Бранцовой, М. В. Великановым, А. Ф. Дежньим, Г. П. Линас, Н. Р. Литвиновым, Т. М. Лютовой, Т. П. Сиротиной, М. И. Степановой (Муниципальное предприятие «Региональный центр экологического мониторинга», г. Дзержинск, Нижегородская обл.), Л. В. Кузнецовой (г. Нижний Новгород).

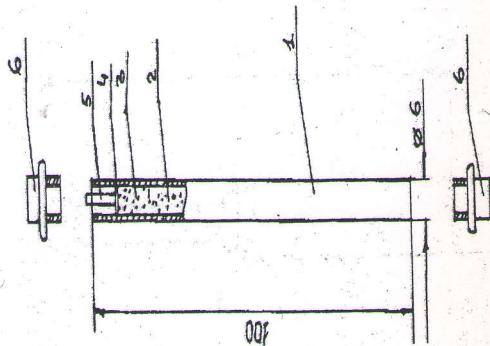


Рис. 1. Колонка накопительная.

1 - колонка, 2 - сорбент, 3 - стоецовата, 4 - сетка, 5 - винт, 6 - заглушка.

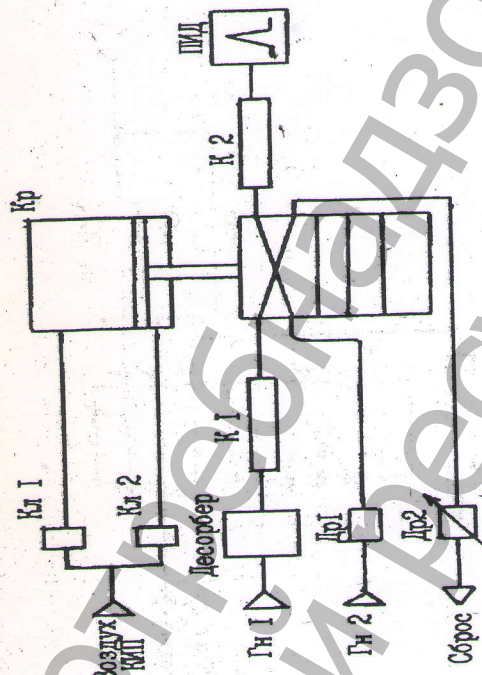


Рис. 2. Схема «вырезки».

Гн1 и Гн2 - газ-носитель 1 и 2, Кл1 и Кл2 - электронные преобразователи 1 и 2, Др1 и Др2 - дроссели 1 и 2, К1 и К2 - колонки хроматографические 1 и 2, Кр - кран плунжерный переключающий.

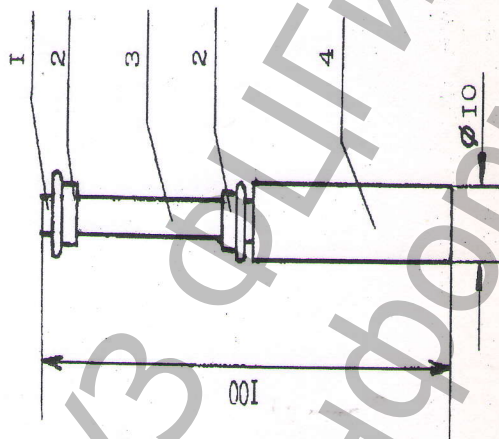


Рис. 3. Ампула для жидкого ВХ.
1 – пробка, 2 – обжимная втулка, 3 – тefлоновая трубка, 4 – баллончик с жидким ВХ.

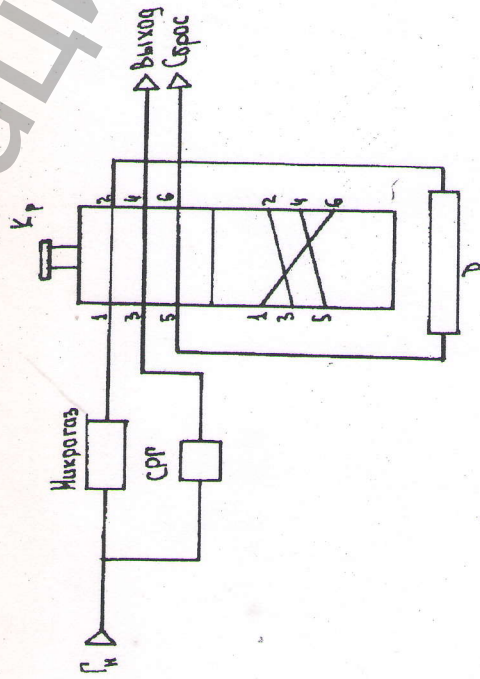


Рис. 4. Схема отбора градуировочной смеси.
Г_н – газ-носитель, СРГ – стабилизатор расхода газа, Кр – шестиполовой переключающий кран, Д – доза объемом 10 см³.