

Методика определения массовой концентрации предельных, ароматических и галогенированных углеводородов в атмосферном воздухе, воздухе замкнутых помещений, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах путем активного отбора на полимерный сорбент с последующей термической десорбцией и газохроматографическим анализом с пламенно-ионизационным детектором

ЕСА-МИ-2-01-01-14
ФР.1.31.2015.19288
ПНД Ф 13.1.2:3.77-16

Афонин Д.А., к.т.н.
Виноградова О.В., к.х.н.
отдел исследований и разработок
ООО «ЕСА Сервис», Санкт-Петербург

08.09.2014

Agilent 7890В
Кристалл 5000 исп. 2

Введение

Объемы выбросов углеводородов в атмосферу носят глобальный характер и составляют существенную часть от ее общего загрязнения. Присутствие углеводородов в воздухе производственного помещения негативно сказывается на здоровье людей, а их наличие в атмосфере наносит непоправимый вред окружающей среде. В связи с этим их содержание является строго нормированным и требует систематического контроля. В последнее время всё большее внимание уделяется вопросам организации экологического контроля на предприятиях с помощью создания собственных лабораторий или привлечения сторонних аккредитованных лабораторных центров.

Важной особенностью экологического контроля является многокомпонентность химического загрязнения воздуха, в связи с этим актуальность приобретают универсальные аналитические процедуры с одновременной идентификацией и количественным определением широкого спектра химических соединений.

Учитывая перечисленные тенденции, компания ЕСА Сервис разработала и аттестовала методику измерений массовой концентрации предельных, ароматических и галогенорганических углеводородов в атмосферном воздухе, воздухе замкнутых помещений, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах путем активного отбора на полимерный сорбент с последующей термической десорбцией и газохроматографическим анализом с пламенно-ионизационным детектором.

Область применения и метрологические характеристики методики

Методика измерений устанавливает процедуру определения массовой концентрации предельных (гептан, октан, нонан, декан, ундекан, додекан, тридекан), ароматических (бензол, толуол, хлорбензол, этилбензол, м-ксилол и п-ксилол (суммарно), о-ксилол, стирол, изопропилбензол, 1,3,5-триметилбензол,

1,2-дихлорбензол, нафталин) и галогенированных (хлороформ, 1,2-дихлорэтан, четыреххлористый углерод, трихлорэтилен, тетрахлорэтилен, 1,1,2,2-тетрахлорэтан) углеводородов в пробах атмосферного воздуха, воздуха замкнутых помещений, воздуха рабочей зоны, а также в пробах промышленных выбросов нефтехимических, металлургических, машиностроительных, целлюлозно-бумажных и домостроительных предприятий.

Метрологические характеристики методики, установленные в ходе метрологической аттестации, приведены в таблице 1.

Диапазон измерений, мг/м ³	Относительная расширенная неопределенность измерений, % (при k = 2)*
от 0,0010 до 100 включ.	25

Таблица 1.
* указанная относительная расширенная неопределенность соответствует границам относительной суммарной погрешности измерений $\pm 25\%$ при доверительной вероятности $P = 0,95$.



Свидетельство о метрологической аттестации 563/242-(01.00250)-2014 от 08.09.2014

Экспериментальная часть

Оборудование

Для выполнения измерений используют газовый хроматограф, например, Agilent 7890 или Кристалл 5000, оснащенный двумя пламенно-ионизационными детекторами и двумя капиллярными хроматографическими колонками с неподвижными фазами различной полярности. Колонка А: неподвижные фазы типа HP-1, HP-5; колонка Б: неподвижные фазы типа HP-624, HP-1701, VOCOL, HP-VOC. Геометрические размеры (длина и внутренний диаметр) колонок А и Б должны быть одинаковыми: длина не менее 50 м; внутренний диаметр — от 0,25 до 0,53 мм; толщина пленки неподвижной фазы — не менее 0,25 мкм.

Устройство для проведения двухстадийной термической десорбции, например, ТДС-1 (двухстадийный), CDS, Markes UNITY-2.

Сорбционные трубки, заполненные сорбентом Tenax TA или Tenax GR, совместимые с используемым устройством для термодесорбции. Масса сорбента в сорбционной трубке — не менее 200 мг, размер частиц сорбента — 60 – 80 меш (0,18 – 0,25 мм).

Устройство для кондиционирования сорбционных трубок любого типа, совместимое с используемыми сорбционными трубками и обеспечивающее нагрев трубок до температуры не менее 200 °С с одновременной продувкой потоком инертного газа с расходом не менее 10 см³/мин.

Для отбора проб необходимо использовать аспиратор автоматический двухканальный, позволяющий обеспечивать объемный расход в диапазоне от 0,05 до 0,20 дм³/мин, например, «Хроматэк ПВ-2», с основной приведенной погрешностью задания расхода не более ± 5 %.

Зонд пробоотборный, например, ЗГ-ТХ с термоэлектрическим холодильником и фильтром ФГО.

Генератор водорода лабораторный, с максимальной производительностью не менее 6 дм³/час, например, РЕАК Precision Hydrogen 100cc, кат. № 63-0100.

Воздух сжатый по ГОСТ 17433 или компрессор воздушный лабораторный, например РЕАК Precision, кат. № 65-0555.

Азот газообразный, осч, по ГОСТ 9293 или генератор азота лабораторный, с максимальной производительностью не менее 15 дм³/час, например, РЕАК Precision Nitrogen 250cc, кат. № 61-0250.

Стандартные образцы

- Стандартный образец состава гептана, например, СТХ СОП 0008-03, с содержанием основного компонента не менее 99,3 %.
- Стандартный образец состава октана, например, СТХ СОП 0021-03, с содержанием основного компонента не менее 99,3 %.
- Стандартный образец состава нонана, например, СТХ СОП 0019-03, с содержанием основного компонента не менее 99,3 %.
- Стандартный образец состава декана, например, СТХ СОП 0009-03, с содержанием основного компонента не менее 99,3 %.
- Стандартный образец состава ундекана, например,

СТХ СОП 0026-03, с содержанием основного компонента не менее 99,0 %.

- Стандартный образец состава додекана, например, СТХ СОП 0012-03, с содержанием основного компонента не менее 99,3 %.
- Стандартный образец состава бензола, например, ГСО 7141-95, с содержанием основного компонента не менее 99,3 %.
- Стандартный образец состава толуола, например, ГСО 7333-96, с содержанием основного компонента не менее 99,8 %.
- Стандартный образец состава хлорбензола, например, ГСО 7142-95, с содержанием основного компонента не менее 99,3 %.
- Стандартный образец состава этилбензола, например, СТХ СОП 0034-03, с содержанием основного компонента не менее 99,5 %.
- Стандартный образец состава м-ксилола, например, СТХ СОП 0015-03, с содержанием основного компонента не менее 99,5 %.
- Стандартный образец состава п-ксилола, например, СТХ СОП 0022-03, с содержанием основного компонента не менее 99,5 %.
- Стандартный образец состава о-ксилола, например, СТХ СОП 0020-03, с содержанием основного компонента не менее 99,3 %.
- Стандартный образец состава изопропилбензола, например, СТХ СОП 0014-03, с содержанием основного компонента не менее 99,5 %.
- Стандартный образец состава 1,3,5-триметилбензола, например, СТХ СОП 0036 03, с содержанием основного компонента не менее 99,0 %.
- Стандартный образец состава хлороформа, например, ГСО 7288-96, с содержанием основного компонента не менее 99,7 %.
- Стандартный образец состава 1,2-дихлорэтана, например, ГСО 7332-96, с содержанием основного компонента не менее 99,6 %.
- Стандартный образец состава четыреххлористого углерода, например, ГСО 7213 94, с содержанием основного компонента не менее 99,8 %.
- Стандартный образец состава трихлорэтилена, например, СТХ СОП 0038 03, с содержанием основного компонента не менее 99,5 %.
- Стандартный образец состава тетрахлорэтилена, например, ГСО 7423-97, с содержанием основного компонента не менее 99,8 %.
- Тридекан с содержанием основного вещества не менее 99,5 %, например, производства фирмы «Merck», кат. № 109609.
- Стирол с содержанием основного вещества не менее 99,0 %, например, производства фирмы «Acros», кат. № 13279.
- 1,2 дихлорбензол с содержанием основного вещества не менее 99,0 %, например, производства фирмы «Merck», кат. № 803238.
- Нафталин с содержанием основного вещества не менее 99,5 %, например, производства фирмы «Fluka», кат. № 84679.
- 1,1,2,2 тетрахлорэтан с содержанием основного вещества не менее 99,0 %, например, производства фирмы «Aldrich», кат. № 358703.

Метод измерения и схема анализа

Отбор проб выполняют методом прокачивания определенного объема воздуха/газа через сорбционную трубку, заполненную полимерным сорбентом типа Tenax TA или Tenax GR. При прохождении воздуха/газа через сорбционную трубку летучие органические вещества (далее — аналиты) концентрируются на сорбенте.

Методика предоставляет подробное описание процедур подготовки и хранения сорбционных трубок перед отбором проб, а также условия отбора проб атмосферного воздуха, воздуха замкнутых помещений и воздуха рабочей зоны.

Десорбцию сконцентрированных аналитов выполняют с помощью устройства для проведения термической десорбции (далее — термодесорбер). Десорбированные аналиты в виде пара потоком инертного газа переносятся в устройство ввода пробы газового хроматографа. Могут

быть использованы одностадийные или двухстадийные термодесорберы.

Анализ выполняют методом газовой хроматографии. Для выполнения анализа используют газовый хроматограф, оснащенный двумя пламенно-ионизационными детекторами и двумя хроматографическими колонками с разной полярностью жидкой фазы, что позволяет повысить надежность идентификации аналитов. Колонки подсоединяют к одному порту ввода пробы газового хроматографа. При наличии данных о компонентном составе анализируемых проб или при необходимости получения результатов анализа по ограниченному перечню показателей, допускается проведение анализа с использованием одной хроматографической колонки.



Рисунок 1. Оборудование для анализа. Кристалл 5000 исп. 2, термодесорбер двухстадийный ТДС-1. ЗАО СКБ «Хроматэк».

Условия хроматографического анализа

Общие условия	
Давление газа-носителя (азот) на входе в инжектор	104 кПа
Расход газа-носителя через колонку	2 см ³ /мин
Режим газа-носителя	постоянный поток (constant flow)
Суммарный поток газа-носителя (азот) через инжектор	40 см ³ /мин
Температурная программа хроматографического разделения	
Начальная температура	40 °С
Время на начальной температуре	1 мин
Подъем со скоростью 5 °С/мин до конечной температуры 220 °С	
Время на конечной температуре	20 мин
Температура детекторов	230 °С
Расход водорода	30 см ³ /мин
Расход воздуха	300 см ³ /мин
Температурная программа хроматографического разделения	
Термодесорбция с сорбционной трубки	
Температура десорбции	290 °С
Время десорбции	5 мин
Расход газа-носителя	40 см ³ /мин
Режим газового потока	без деления (splitless)
Температура криоловушки	минус 20 °С
Термодесорбция с криоловушки	
Скорость нагрева криоловушки	12 °С/с
Температура десорбции с криоловушки	300 °С
Время десорбции с криоловушки	0,5 мин
Расход газа-носителя	40 см ³ /мин
Режим газового потока (Split/Splitless)	деление 1:10 (split 1:10)

Таблица 2. Технические параметры хроматографического режима.

Идентификацию анализов проводят по абсолютным временам удерживания. Количественное определение анализов выполняют по ранее установленным градуировочным характеристикам. Для построения градуировочных характеристик используют аликвоты градуировочных растворов, которые наносят на сорбционные трубки в токе инертного газа.

Для количественного определения содержания аналита используют хроматограмму, полученную на основной колонке (основная хроматограмма). В качестве основной выбирают колонку, на которой достигается лучшее разделение анализов. Хроматограмму, полученную на вспомогательной колонке (вспомогательная

хроматограмма), используют для подтверждения идентификации анализов в случае их недостаточного разделения на основной колонке, а также для расчета массовой концентрации анализов, неразделенных на основной колонке.

Примеры хроматограмм градуировочной смеси представлены на рисунках 2.1 и 2.2.

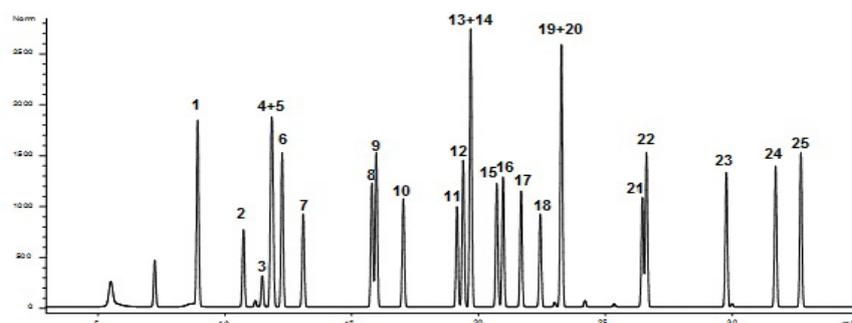


Рис. 2.1. Колонка 1 (DB-624, длина 60 м, диаметр 0,32 мм, толщина неподвижной фазы 1,8 мкм).

1 — н-гексан; 2 — хлороформ; 3 — четыреххлористый углерод; 4 — бензол; 5 — 1,2-дихлорэтан; 6 — н-гептан; 7 — трихлорэтилен; 8 — толуол; 9 — н-октан; 10 — тетрахлорэтилен; 11 — хлорбензол; 12 — этилбензол; 13 — м- и п-ксилол; 14 — н-нонан; 15 — о-ксилол; 16 — стирол; 17 — кумол; 18 — 1,1,2-тетрахлорэтан; 19 — мезитилен; 20 — н-декан; 21 — 1,2-дихлорбензол; 22 — н-ундекан; 23 — н-додекан; 24 — нафталин; 25 — тридекан.

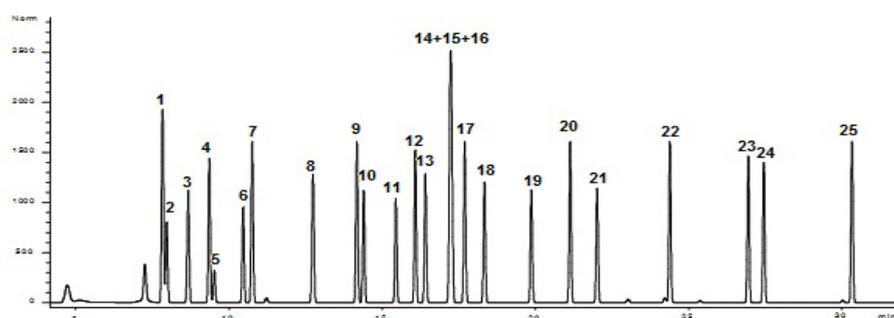


Рис. 2.2. Колонка HP-1 60 м, диаметр 0,32 мм, толщина неподвижной фазы 1,0 мкм.

1 — н-гексан; 2 — хлороформ; 3 — 1,2-дихлорэтан; 4 — бензол; 5 — четыреххлористый углерод; 6 — трихлорэтилен; 7 — н-гептан; 8 — толуол; 9 — н-октан; 10 — тетрахлорэтилен; 11 — хлорбензол; 12 — этилбензол; 13 — м- и п-ксилол; 14 — о-ксилол; 15 — стирол; 16 — 1,1,2-тетрахлорэтан; 17 — н-нонан; 18 — кумол; 19 — мезитилен; 20 — н-декан; 21 — 1,2-дихлорбензол; 22 — н-ундекан; 23 — нафталин; 24 — н-додекан; 25 — тридекан.

Заключение

Разработанная методика предлагает современный подход для решения одной из наиболее распространенных задач экологического контроля — анализа воздушных объектов. Методика включает описание процедур проведения анализа на оборудовании как зарубежного, так и российского производства; подробно описывает все стадии анализа, включая отбор проб, а также комплекс контрольных процедур. Методика измерений прошла дополнительные этапы экспертизы, по результатам которых была включена в Реестр АО «НИИ Атмосфера» и в Реестр ПНД Ф.