ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 11338-2— 2008

ВЫБРОСЫ СТАЦИОНАРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Определение содержания полициклических ароматических углеводородов в газообразном состоянии и в виде твердых взвешенных частиц

Часть 2

Подготовка, очистка и анализ проб

ISO 11338-2:2003
Stationary source emissions — Determination of gas and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons — Part 2: Sample preparation, clean-up and determination (IDT)

Издание официальное

БЗ 7—2008/198

Москва
Стандартинформ
2009

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Автономной некоммерческой организацией «Научно-исследовательский центр контроля и диагностики технических систем» (АНО «НИЦ КД») на основе собственного аутентичного перевода стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 457 «Качество воздуха»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 13 ноября 2008 г. № 306-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 11338-2:2003 «Выбросы стационарных источников. Определение содержания полициклических ароматических углеводородов в газообразном состоянии и в виде твердых взвешенных частиц. Часть 2. Подготовка, очистка и анализ проб» (ISO 11338-2:2003 «Stationary source emissions — Determination of gas and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons — Part 2: Sample preparation, clean-up and determination»).

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

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2009

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Термины и определения . . . 1
4 Сущность метода . . . 2
4.1 Отбор проб . . . 2
4.2 Анализ . . . 2
5 Меры безопасности . . . 2
6 Методика . . . 2
6.1 Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии . . . 2
6.2 Метод газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием . . . 8
7 Ограничения и влияющие факторы . . . 14
7.1 Ограничения . . . 14
7.2 Влияющие факторы . . . 14
Приложение А (справочное) Длина волны максимума поглощения аналита в УФ области спектра и рекомендуемые комбинации длин волн для возбуждения-испускания при использовании метода ВЭЖХ . . . 15
Приложение В (справочное) Молекулярные формулы и физические свойства некоторых ПАУ, анализируемых методом ГХ-МС . . . 16
Приложение С (справочное) Характеристические ионы для ГХ-МС детектирования некоторых ПАУ, эффективность извлечения и заменители стандартных веществ для определения эффективности извлечения . . . 17
Приложение D (справочное) Применимость внутренних стандартов для ГХ-МС детектирования некоторых ПАУ . . . 18
Приложение Е (обязательное) Характеристики метода ВЭЖХ . . . 19
Приложение F (справочное) Сведения о соответствии национальных стандартов Российской Федерации ссылочным международным стандартам . . . 20
Библиография . . . 21

Введение

Настоящий стандарт устанавливает процедуры подготовки и очистки проб для определения содержания полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) (в дымовых и отходящих газах) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) (см. приложения А и Е) или методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) (см. приложения В, С и D).

ПАУ попадают в атмосферу, прежде всего, в результате сгорания органического ископаемого топлива и древесины. ПАУ относят к классу природных канцерогенов. Качественное и количественное определение ПАУ в выбросах стационарных источников являются важной составляющей оценки качества воздуха.

Дымовые и отходящие газы от стационарных источников часто содержат твердые частицы. ПАУ распределены между газовой и твердой фазами в зависимости от давления их насыщенного пара. В атмосфере ПАУ, состоящие из четырех или более колец, часто адсорбируются твердыми частицами, тогда как ПАУ, состоящие из двух-четырех колец, находятся в газообразном состоянии. Однако распределение ПАУ, присутствующих в дымовых и отходящих газах, между газовой и твердой фазами зависит от температуры, массы и размера твердых частиц, влажности, типа и содержания ПАУ.

Во время отбора, хранения и подготовки проб могут произойти потери ПАУ, что повлияет на результаты количественного анализа. Эти потери могут быть обусловлены летучестью ПАУ, состоящих из двух или трех колец, физико-химической нестабильностью ПАУ на свету, а также в присутствии O_3, NO_x, SO_2, HCl и некоторых тяжелых металлов.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВЫБРОСЫ СТАЦИОНАРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Определение содержания полициклических ароматических углеводородов в газообразном состоянии и в виде твердых взвешенных частиц

Часть 2

Подготовка, очистка и анализ проб

Stationary source emissions. Determination of gas and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons. Part 2. Sample preparation, clean-up and determination

Дата введения — 2009—09—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает процедуры подготовки, очистки и анализа проб для определения содержания полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в газообразном состоянии и в виде твердых взвешенных частиц в дымовых и отходящих газах. Приведенные методы анализа позволяют обнаруживать ПАУ при их содержании на уровне долей микрограммов на кубический метр пробы в зависимости от типа ПАУ и объема пробы отходящего газа.

В настоящем стандарте приведены два метода анализа: метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и газохроматографический масс-спектрометрический (ГХ-МС) метод.

Примечание — В ИСО 11338-1 [1] приведены три метода отбора проб ПАУ в дымовых и отходящих газах и установлены минимальные требования, которые следует соблюдать.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующий международный стандарт:

ИСО 4225:1994 Качество воздуха. Общие положения. Словарь

3 Термины и определения

3.1 **полициклический ароматический углеводород (ПАУ)** [polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)]: Соединение, состоящее из двух или более конденсированных ароматических колец, содержащее только атомы углерода и водорода.

3.2 **выбросы стационарных источников** (stationary source emissions): Газы, выделяющиеся от стационарной установки или в ходе технологического процесса и транспортируемые к трубе для рассеивания в атмосферу.

3.3 **экстрактор (экстрактор для ускоренной экстракции растворителем)** [accelerated solvent extractor (ASE)]: Устройство, позволяющее ускорять экстракцию, проводимую традиционными способами, путем использования растворителя при высокой температуре.

Примечание — При экстракции в ячейке с образцом создается повышенное давление для поддержания нагретого растворителя в жидком состоянии.

Издание официальное

4 Сущность метода

4.1 Отбор проб

Представительную пробу газа, проходящего через газоход, отбирают при соблюдении изокинетических условий с помощью подходящего устройства отбора проб. Твердые взвешенные частицы улавливаются соответствующим фильтром, а ПАУ в газообразном состоянии задерживаются на сорбенте [например стиролдивинилбензоловая полимерная смола (XAD-2), пенополиуретан или другой подходящий сорбент, имеющий аналогичную эффективность].

4.2 Анализ

По окончании отбора пробу извлекают из пробоотборного устройства. Части пробоотборного устройства, которые находились в контакте с пробой, промывают растворителем. Затем проводят экстракцию смывов, фильтра(ов) и сорбента в соответствующем органическом растворителе в экстракторе Сокслета (или другим аттестованным методом, например, в экстракторе для ускоренной экстракции растворителем). Экстракт концентрируют в роторном испарителе, при необходимости проводят дополнительное концентрирование в потоке азота. Перед проведением количественного анализа компонентов пробы может потребоваться ее очистка.

Аликвоту концентрированной пробы анализируют методом ВЭЖХ с обращенной фазой, или методом ГХ-МС. Массовую концентрацию каждого ПАУ вычисляют исходя из массы ПАУ (в виде твердых частиц и в газообразном состоянии), измеренной в ходе анализа, и объема отобранного отходящего газа, приведенного к стандартным условиям.

5 Меры безопасности

С ПАУ необходимо обращаться, как с потенциальными канцерогенами. Пользователь должен хорошо знать физические и химические свойства ПАУ. Необходимо принимать меры для предотвращения попадания на кожу ПАУ в твердом виде, в виде экстракта или раствора. ПАУ могут извлекаться вместе с растворителями и оставаться на наружных стенках стеклянной посуды с притертыми стеклянными пробками.

В связи с особым риском, возникающим при работе с ПАУ в твердом виде, не рекомендуется самостоятельно приготавливать градуировочные растворы. Использование серийно выпускаемых стандартных образцов растворов[1)] снижает вероятность риска.

Со всей стеклянной посудой, в которой находились растворы ПАУ, необходимо работать в перчатках, изготовленных из материала, устойчивого к растворителям. Загрязнения могут быть обнаружены по флуоресценции под действием УФ излучения. ПАУ особенно опасны в виде твердых частиц, т. к. они становятся электростатически заряженными. Поэтому ПАУ необходимо взвешивать в перчаточном боксе. С неиспользованными пробами, загрязненным оборудованием, стеклянной посудой и одеждой, распоряжаются надлежащим образом в соответствии с существующими правилами.

6 Методика

6.1 Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии

6.1.1 Основные положения

В данном подразделе описаны процедуры подготовки, очистки и анализа проб дымовых и отходящих газов для определения содержания ПАУ методом ВЭЖХ.

6.1.2 Реактивы и материалы

6.1.2.1 Ацетонитрил, чистый для хроматографии.

6.1.2.2 *н*-Гексан, чистый для хроматографии.

6.1.2.3 Метанол, чистый для хроматографии.

6.1.2.4 Пентан, чистый для хроматографии.

6.1.2.5 Диэтиловый эфир, ч. д. а., стабилизированный 2 %-ным раствором этанола, чистый для хроматографии.

[1)] Стандартные образцовые вещества (SRM) 1647: приоритетные загрязняющие многоядерные ароматические углеводороды, аттестованный раствор 16 ПАУ в ацетонитриле. Данный раствор является примером подходящей серийно выпускаемой продукции (Национальный Институт Стандартов и Технологий (NIST), Министерство торговли США, Гайтерсбург, Мэриленд, США). Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой ИСО данной продукции.

6.1.2.6 Силикагель, высокой степени чистоты, типа 60, от 70 до 23 меш.

6.1.2.7 Сульфат натрия, безводный, ч. д. а., обезвоженный прокаливанием при температуре 300 °С в течение не менее 4 ч.

6.1.2.8 Стандартные образцы для определения эффективности извлечения методом ВЭЖХ: 2-метилхризен или 6-метилхризен, с массовой долей основного компонента не менее 98 %.

6.1.2.9 Газы в баллонах под давлением: гелий высокой степени чистоты для дегазации подвижной фазы, азот высокой степени чистоты для концентрирования пробы.

6.1.2.10 Алюминиевая фольга.

6.1.2.11 Стекловата.

6.1.3 Аппаратура

6.1.3.1 Экстрактор Сокслета, вместимостью от 100 до 200 мл, и соответствующий холодильник.

6.1.3.2 Стекловолоконный фильтр, предварительно очищенный прокаливанием при температуре 200 °С в течение 3 ч до приемлемого уровня холостых показаний.

6.1.3.3 Колбы круглодонные, вместимостью 100 мл и 250 или 500 мл в зависимости от вместимости экстрактора Сокслета.

6.1.3.4 Роторный испаритель, обеспечивающий максимальный вакуум не выше 0,1 МПа (1,0 бар), с водяной баней, подогреваемой до температуры 50 °С.

6.1.3.5 Концентраторы Кудерна-Даниша, вместимостью 500 мл, с градуированными пробирками вместимостью 10 мл с притертыми стеклянными пробками и трехшариковой макроколонкой Снайдера.

6.1.3.6 Оборудование для концентрирования: устройство для продувки азотом, с контролируемым расходом на водяной бане с контролируемой температурой, и пробирками для концентрирования вместимостью от 1 до 10 мл.

6.1.3.7 Разделительные воронки вместимостью 100 и 250 мл.

6.1.3.8 Стеклянная хроматографическая колонка.

6.1.3.9 Пробирки вместимостью 10 мл.

6.1.3.10 Экстракционные гильзы, предварительно проэкстрагированные метанолом.

6.1.3.11 Лабораторный холодильник, обеспечивающий охлаждение до температуры ниже 4 °С, или морозильная камера, обеспечивающая заморозку до температуры ниже минус 15 °С.

6.1.3.12 Кипелки, используемые при экстракции растворителем.

6.1.3.13 Термостат, обеспечивающий поддержание температуры 500 °С.

6.1.3.14 Система ВЭЖХ, состоящая из: насоса с постоянной скоростью потока, снабженного регулятором градиента, инжектора, вмещающего пробу объемом не менее 20 мкл, устройства контроля температуры колонки в диапазоне от 29 °С до 40 °С с погрешностью ± 1 °С, флуоресцентного детектора с программируемой длиной волны возбуждения и испускания, УФ детектора, работающего на длине волны 229 нм, других устройств, таких как устройства для подсоединения колонок, регистрирующие устройства и газы.

6.1.3.15 Разделительная колонка ВЭЖХ, из стекла или нержавеющей стали (длиной от 20 до 250 мм и внутренним диаметром от 3 до 4,6 мм), заполненная силикагелем, модифицированным алкильными группами С18, с частицами размером от 3 до 5 мкм.

6.1.3.16 Предколонка ВЭЖХ, колонка из нержавеющей стали для использования при хроматографии с обращенной фазой (длиной 10 мм и внутренним диаметром 2 мм, размер ячейки сита не более 1 мкм, фритта 0,5 мкм) или другие подходящие колонки.

Предохранительные колонки должны использоваться всегда, т. к. загрязнения пробы и элюента могут создать избыточное давление в колонке, приводящее к изменению селективности.

6.1.3.17 Система дегазации для ВЭЖХ, гелий

Во избежание гашения флуоресцентного сигнала элюенты должны быть дегазированы.

6.1.3.18 Система фильтрации, включающая фильтр с размером пор 45 мкм, для фильтрации подвижной фазы.

6.1.3.19 Шприцы, вместимостью 10, 25, 50, 100, 250, 500 и 1000 мкл для приготовления градуировочных, исходных стандартных и вводимых растворов.

6.1.4 Подготовка проб

6.1.4.1 Условия хранения проб

Из-за возможных реакций ПАУ на свету, а также реакций с соединениями, присутствующими в воздухе, все части пробоотборного устройства, содержащие ПАУ, необходимо хранить в герметичных контейнерах защищенными от света при температуре от 0 °С до 4 °С или ниже минус 15 °С, пока не

потребуется их подготовка в условиях лаборатории. Пробы, хранящиеся при температуре от 0 °С до 4 °С, должны быть проэкстрагированы в течение одной недели после отбора. Пробы, хранящиеся при температуре ниже минус 15 °С, должны быть проэкстрагированы в течение одного месяца после отбора. При подкислении конденсата соляной кислотой до уровня pH ≈ 2, пробы можно хранить еще 14 дней.

6.1.4.2 Экстракция фильтров и твердых сорбентов

Фильтр и твердые сорбенты извлекают из герметичных контейнеров и помещают в предварительно проэкстрагированную гильзу экстрактора Сокслета. Для определения эффективности извлечения непосредственно перед экстракцией на сорбент или на фильтр вводят 500 мкл стандартного образца, например, 2- или 6-метилхризена (см. 6.1.2.8) в ацетонитриле (с массовой концентрацией приблизительно 1 мкг/мл). При раздельном анализе сорбента и фильтра необходимо ввести стандартный образец для определения эффективности извлечения как в сорбент, так и на фильтр.

Экстракцию проводят 10 %-ным диэтиловым эфиром (см. 6.1.2.5) в *н*-гексане (см. 6.1.2.2) в течение приблизительно 20 ч со скоростью 4 цикла в час.

Стандартный образец для определения эффективности извлечения добавляют во все анализируемые пробы, в том числе в холостые пробы в условиях применения и лаборатории.

В качестве альтернативы могут быть использованы другие аттестованные методы экстракции (например, ASE), другие аттестованные растворители или смеси растворителей.

6.1.4.3 Экстракция конденсата

Конденсат переносят в разделительную воронку. Импинжеры или колбы для сбора конденсата промывают *н*-гексаном (см. 6.1.2.2) и смывы переносят в разделительную воронку, встряхивают не менее 5 мин, дают отстояться и затем отделяют *н*-гексан от конденсата. Дальнейшую экстракцию конденсата проводят при таких же условиях и объединяют фракции *н*-гексана. Объединенные фракции *н*-гексана сушат над сульфатом натрия (см. 6.2.2.7).

Объем *н*-гексана, используемого в каждом из двух процессов экстракции, должен составлять не менее 20 % объема конденсата.

6.1.4.4 Концентрирование экстракта

Высушенный экстракт конденсата в *н*-гексане соединяют с экстрактом фильтра и твердого сорбента. Полученную смесь экстрактов фильтруют через очищенный стекловолоконный фильтр (см. 6.1.3.2) и переносят в роторный испаритель. Экстракт концентрируют до объема приблизительно 2 мл. Экстракт с *н*-гексаном количественно переносят в градуированную пробирку вместимостью 10 мл. В пробирку добавляют 1 мл ацетонитрила (см. 6.1.2.1). Затем ее помещают на водяную баню при температуре 25 °С и концентрируют экстракт в слабом потоке азота, пока гексан (верхний слой) и небольшая часть ацетонитрила не испарятся. Объем концентрированного экстракта пробы доводят ацетонитрилом до метки 1,0 мл.

Пробу хорошо перемешивают, переносят в герметичную виалу из темного стекла и до проведения анализа хранят в защищенном от света месте при температуре не более 4 °С. Анализ концентрированных экстрактов должен быть проведен в течение 30 дней.

Для концентрирования экстракта можно использовать роторный испаритель (см. 6.1.3.4) под вакуумом при давлении приблизительно 0,1 МПа на водяной бане с температурой не более 45 °С, а также другие аттестованные системы испарения. Если произошло испарение экстракта до сухого остатка, то могут иметь место значительные потери ПАУ, поэтому такие экстракты проб отбраковывают.

Примечания

1 Концентрирование экстракта пробы до объема, равного 1 мл, может не потребоваться в зависимости от заданных пределов обнаружения, чувствительности детектора и объема пробы отходящего газа.

2 Последний этап концентрирования в потоке азота является наиболее критичной стадией подготовки проб. При использовании *н*-гексана в качестве растворителя для экстракции на последнем этапе концентрирования экстрактов проб потери летучих ПАУ могут составить до 10 % для ПАУ, состоящих из двух — четырех конденсированных колец. При использовании толуола в качестве растворителя для экстракции потери ПАУ, состоящих из двух — четырех конденсированных колец, могут составить от 10 % до 40 %.

6.1.4.5 Очистка проб

6.1.4.5.1 Общие положения

Очистка проб с относительно чистыми матрицами может не потребоваться. В случае проб со сложными матрицами для устранения мешающего влияния полярных и неполярных соединений может потребоваться очистка.

Если для экстракции пробы используют дихлорметан, то перед очисткой проб его заменяют на *н*-гексан.

6.1.4.5.2 Подготовка колонок

Силикагель (тип 60) экстрагируют в экстракторе Сокслета дихлорметаном в течение 6 ч (с минимальной скоростью 3 цикла в час), затем его активируют, выдержав при температуре 450 °С в течение 16 ч в стеклянной емкости, обернутой фольгой.

На дно стеклянной хроматографической колонки вместимостью от 15 до 25 мл (например, длиной 160 мм и внутренним диаметром 11,5 мм) помещают подложку из стекловаты и затем помещают 10 г активированного силикагеля в виде суспензии в пентане. Слабо постукивают по колонке для обеспечения соответствующего ее заполнения суспензией. Поверх силикагеля добавляют 1 г безводного сульфата натрия.

6.1.4.5.3 Колоночная хроматография

Перед использованием проводят предварительное элюирование колонки пентаном объемом 40 мл, а полученный элюат утилизируют. Пока пентан находится в верхней части колонки, в нее переносят 1 мл раствора экстракта пробы в *н*-гексане из виалы и промывают виалу *н*-гексаном объемом 2 мл для количественного переноса экстракта, затем проводят элюирование. Непосредственно перед тем, как элюент почти полностью впитается в слой сульфата натрия, добавляют 25 мл пентана и продолжают элюирование. Пентановый элюат можно утилизировать.

Окончательно колонку элюируют со скоростью 2 мл/мин раствором дихлорметана в пентане объемом 25 мл (с объемным отношением 4:6) и полученный элюат собирают в круглодонную колбу (см. 6.1.3.3) вместимостью 100 мл. Затем экстракт концентрируют до объема приблизительно от 2 до 5 мл. Экстракт количественно переносят в пробирку (см. 6.1.3.9) вместимостью 10 мл. Пробирку помещают на водяную баню с температурой 25 °С и проводят выпаривание экстракта практически до сухого остатка в слабом потоке азота. Затем растворитель для экстракта пробы заменяют на ацетонитрил и доводят объем до 1 мл.

Для разделения можно использовать серийно выпускаемые колонки, если их эффективность может быть подтверждена.

Примечания

1 Пентановая фракция элюата содержит алифатические углеводороды. При необходимости эта фракция может быть проанализирована для определения содержания конкретных алифатических углеводородов.

2 Дополнительное элюирование колонки метанолом объемом 25 мл позволяет выделить полярные ПАУ (например, кислородсодержащие, нитрированные и сульфированные).

6.1.5 Анализ проб

6.1.5.1 Аппаратура

Для анализа методом ВЭЖХ используют хроматографическую систему, состоящую из насоса с постоянной скоростью потока, с системой градиентного элюирования, инжектора, термостата колонок, флуоресцентного детектора с программируемой длиной волны возбуждения и испускания, УФ детектора, работающего на длине волны 229 нм.

Типичные характеристики аналитического оборудования:

- колонка из стекла или нержавеющей стали длиной 200 мм, внутренним диаметром 4,6 мм;
- неподвижная фаза: силикагель, модифицированный алкильными группами С18, с частицами размером 5 мкм;
- подвижная фаза: растворитель А ацетонитрил/вода (объемная доля 50 %), растворитель В ацетонитрил (объемная доля 100 %), линейный градиент во времени, переход от 100 % растворителя А к 100 % растворителя В;
- скорость потока 0,8 мл/мин;
- вводимый объем 20 мкл;
- температура колонки (29 ± 1) °С.

Для большей селективности при анализе проб со сложными матрицами следует использовать флуоресцентный детектор с возможностью программирования длины волны. Для каждого компонента можно подобрать оптимальную комбинацию длин волн возбуждение—испускание (примеры приведены в приложении А). Аценафтилен определяют на длине волны 229 нм УФ области спектра, т. к. данное соединение не является флуоресцирующим.

Для соответствующего разделения пиков рекомендуется использовать колонки минимальной длиной 20 см. Для получения точных результатов измерений не следует использовать вводимые объемы более 100 мкл, колонки длиной не более 15 см, градиенты по времени не более 25 мин. Типичный градиент по времени составляет от 40 до 60 мин.

Примечания

1 Выбор подвижной фазы, вводимого объема и расхода зависит от технических характеристик колонок, указанных в руководстве по эксплуатации.

2 Для идентификации ложного обнаружения используют детекторы на основе диодной матрицы, обеспечивающие улучшение селективности путем использования полного УФ спектра соединения.

6.1.5.2 Градуировка аппаратуры

Для каждого определяемого ПАУ готовят градуировочные растворы не менее пяти различных концентраций, добавляя в мерную колбу соответствующие объемы исходных стандартных растворов. Наименьшая массовая концентрация должна приблизительно соответствовать пределу количественного определения.

Градуировочные растворы вводят в ГХ-МС систему напрямую, анализируют и для каждого аналита строят график зависимости высоты пика от массовой концентрации аналита.

Линейный диапазон для каждого соединения определяют методом линейно-регрессионного анализа, рассматривая высоту пиков как функцию массовой концентрации, и строят наиболее подходящую прямую линию. Вычисляют отклонения результатов измерений от точек на построенной прямой линии. Если все отдельные отклонения составляют не более 5 % значения на построенной линии, то считают, что градуировочная характеристика устройства линейна во всем используемом диапазоне значений массовой концентрации. Если какое-либо отклонение составляет более 5 %, то область значений массовой концентрации уменьшают, исключая максимальное значение массовой концентрации, а затем с использованием линейно-регрессионного анализа получают и проверяют новую линейную градуировочную характеристику.

Если линейность системы была установлена во всем заданном диапазоне значений массовой концентрации, то для ежедневного количественного определения возможно проведение одноточечной градуировки. При замене основных частей аппаратуры следует провести повторную проверку линейности.

Примечание — В хроматографическом анализе обычно используют площади пиков. Однако, принимая во внимание разрешающую способность колонок ВЭЖХ и сложный для математической обработки вид получаемых хроматограмм, для вычислений используют высоту пиков.

6.1.5.3 Анализ

Если экстракты пробы извлекают из холодильника, то перед проведением анализа дают их температуре прийти в равновесие с комнатной. Затем настраивают систему ВЭЖХ, вводят в нее 20 мкл экстракта каждой пробы и определяют время удерживания, соответствующее отдельным пикам, и идентифицируют его по хроматограмме градуировочных растворов.

Время удерживания аналитов в пробах и соответствующих граудировочных растворах не должно различаться более чем на 0,2 мин. В случае большего отличия времени удерживания для аналита в пробе от времени удерживания для аналита в градуировочном растворе можно провести дополнительную идентификацию с использованием детектора на основе диодной матрицы или ГХ-МС методом.

Высоту пиков измеряют относительно базовой линии. Каждую пробу, как правило, анализируют в неразбавленном виде. Если высоты пиков соединений попадают за пределы линейного диапазона детектора, то пробу разбавляют и анализируют повторно.

При анализе ПАУ методом ВЭЖХ следует использовать как УФ, так и флуоресцентное детектирование. Аценафтилен следует анализировать с использованием УФ детектирования. Другие ПАУ (их 15) следует анализировать с использованием флуоресцентного детектирования.

При проведении анализа проб с низким содержанием ПАУ сразу после анализа проб с высоким содержанием ПАУ возможно внесение загрязнений за счет следов ПАУ, оставшихся в системе («эффект памяти»). Введение растворителя между пробами может использоваться для проверки наличия эффекта памяти хроматографической системы.

6.1.6 Вычисления

На основе полученных значений высоты пиков, используя результаты анализа градуировочных растворов, массу ПАУ в экстракте пробы *m,* нг, вычисляют по формуле

$$m = \frac{F \rho V d_f}{F_s}, \qquad (1)$$

где F — высота пика для соответствующего ПАУ в экстракте пробы;

ρ — массовая концентрация соответствующего ПАУ в градуировочном растворе, нг/мл;

V — конечный объем экстракта пробы, мл;

d_f — коэффициент, отражающий возможное концентрирование или разбавление экстракта пробы;

F_s — высота пика для соответствующего ПАУ в градуировочном растворе.

Уровни выбросов ПАУ выражают через массу ПАУ в кубическом метре сухого отходящего газа, приведенную к содержанию кислорода или диоксида углерода.

Объем пробы приводят к нормальным условиям (температуре 273,15 К, давлению 1013,25 кПа, сухому газу) и вычисляют массовую концентрацию ПАУ в газовом потоке в микрограммах на кубический метр (сухой газ).

Массовую концентрацию каждого ПАУ (аналита *i*) в отходящем газе ρ_i, мкг/м^3, вычисляют по формуле

$$\rho_i = \frac{m_{a,i}}{V_{nr}}, \qquad (2)$$

где $m_{a,i}$ — масса аналита *i*, содержащегося в экстракте, мкг;

V_{nr} — объем пробы отходящего газа, приведенный к нормальным условиям, м^3.

Эффективность извлечения E_{rec}, %, вычисляют по данным извлечения стандартного образца по формуле

$$E_{rec} = \frac{c_{x,y}V_y}{c_{x,add}V_{x,add}}100, \qquad (3)$$

где $c_{x,y}$ — массовая концентрация стандартного вещества для определения эффективности извлечения *x* во вводимом экстракте;

V_y — объем вводимого экстракта *y*;

$c_{x,add}$ — массовая концентрация раствора стандартного вещества для определения эффективности извлечения *x*, введенного в пробу;

$V_{x,add}$ — объем раствора стандартного вещества для определения эффективности извлечения, введенного в пробу.

6.1.7 Обеспечение качества результатов измерений

Градуировочные растворы следует готовить не реже, чем каждые шесть месяцев. Погрешность измерения следует определять путем сличения градуировочного раствора с серийно выпускаемым образцом сравнения. Необходимо проводить анализ градуировочных растворов непосредственно до и после анализа каждой десятой пробы, вводимой в систему ВЭЖХ.

Для обеспечения успешного проведения подготовки и анализа проб эффективность извлечения 2- или 6-метилхризена, введенных в пробу перед экстракцией и анализом, необходимо тщательно контролировать. Эффективность извлечения должна составлять от 50 % до 150 %. Пробы, для которых эти значения составляют не более 50 % или более 150 %, должны быть отбракованы.

В значения массовой концентрации ПАУ не вносят поправку на эффективность извлечения.

Для обеспечения приемлемой прецизионности, относящейся к аналитической процедуре, приблизительно 10 % экстрактов проб должны быть подвергнуты повторному анализу методом ВЭЖХ.

Для обеспечения приемлемой точности, относящейся к аналитической процедуре, необходимо периодически анализировать известные стандартные образцы[1)].

В условиях применения следует отобрать одну холостую пробу для каждой серии измерений ПАУ. В условиях лаборатории следует проводить анализ одной холостой пробы для каждой серии проб. Для снижения количества отбракованных проб рекомендуется провести анализ не менее одного набора из каждой партии реактивов и матриц, используемых при анализе проб, с применением процедур, описанных ниже. После этого можно сделать вывод о пригодности партии.

Допустимым считается уровень холостых показаний не более 10 нг индивидуального соединения на пробу, за исключением нафталина или фенантрена. Поскольку эти соединения обычно присутствуют в атмосферном воздухе в относительно больших концентрациях, для них устанавливается допустимый уровень холостых показаний не более 50 нг. Результаты измерений считаются приемлемыми, если количество определяемых ПАУ в холостой пробе, относящейся к условиям применения, составляет не более 10 % количества определяемых ПАУ в реальной пробе.

[1)] Примером подходящей серийно выпускаемой продукции (Национальный Институт Стандартов и Технологий (NIST), Министерство торговли США, Гайтерсбург, Мэриленд, США) является NIST SRM 1649 (городская пыль, с аттестованными значениями для пяти ПАУ). Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой ИСО данной продукции.

С применением процедур, приведенных выше, следует проанализировать не менее одного набора реактивов и матриц, аналогичных реактивам и матрицам, используемым при отборе проб.

Параллельно, с каждой партией анализов реальных проб, следует подготовить холостую пробу, прошедшую стадию экстракции без предварительного отбора проб, но с введенным стандартным веществом для определения эффективности извлечения.

Примечание — Для проверки метрологических характеристик метода и подготовки проб используют внешний стандартный образец для определения эффективности извлечения (2- или 6-метилхризен). Однако эффективность извлечения этого стандартного образца не может быть использована в качестве поправочного коэффициента, т. к. он находится в матрице, не соответствующей матрице, в которой ПАУ находится в пробе, и не охватывает весь диапазон давлений насыщенного пара 16 ПАУ.

6.1.8 Чувствительность, точность и прецизионность метода

Чувствительность метода зависит от объема отобранной пробы. При объеме пробы 6 $м^3$ предел обнаружения метода составляет не более 1 $мкг/м^3$. Выпаривание экстрактов проб до объема не более 1 мл перед проведением анализа повысит чувствительность, но при этом появится риск потери аналита, в частности ПАУ, состоящих из двух-трех конденсированных колец.

Точность метода (подготовки и анализа проб), определенная по отношению к образцу NIST SRM 1649 (городская пыль, с аттестованными значениями для пяти ПАУ), составила от 76 % (для бенз(а)пирена) до 100 % (для инден(123-cd)пирена). Повторяемость составила[1)] от 3 % (для флуорантена) до 9 % (для инден(123-cd)пирена).

Характеристики метода ВЭЖХ приведены в приложении Е.

6.2 Метод газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

6.2.1 Общие положения

В данном подразделе описаны процедуры подготовки, экстракции, очистки и анализа проб дымовых и отходящих газов для определения содержания ПАУ газохроматографическим масс-спектрометрическим методом.

6.2.2 Реактивы и материалы

6.2.2.1 Ацетон, очищенный перегонкой, чистый для хроматографии.

6.2.2.2 Дихлорметан, очищенный перегонкой, чистый для хроматографии.

6.2.2.3 *н*-Гексан, очищенный перегонкой, чистый для хроматографии.

6.2.2.4 Пентан, очищенный перегонкой, чистый для хроматографии.

6.2.2.5 Диэтиловый эфир, ч. д. а., стабилизированный 2 %-ным раствором этанола.

6.2.2.6 Силикагель высокой степени чистоты типа 60 от 70 до 230 меш.

6.2.2.7 Сульфат натрия безводный, ч. д. а., обезвоженный путем нагревания при температуре 300 °С в течение 4 ч.

6.2.2.8 Стандартные образцы для определения эффективности извлечения методом ГХ-МС, дейтерированные ПАУ или ПАУ, меченные изотопом ^{13}C, с массовой долей основного компонента не менее 98 %.

Для каждого определяемого ПАУ можно использовать полный набор стандартных образцов для определения эффективности извлечения или несколько выбранных, например один стандартный образец для каждого ПАУ, состоящего из двух, трех, четырех и пяти колец. Массовая концентрация соответствующих стандартных растворов, вводимых в хроматографическую колонку, обычно составляет 50 нг/мкл.

6.2.2.9 Стандартные образцы (стандартные вещества) для введения шприцем

Можно использовать 2,2′-дибромбифенил, 2,2′,3,3′,4,4′,5,5′,6,6′-декафтор-бифенил, дейтерированные ПАУ или ПАУ, меченные изотопом ^{13}C, в качестве стандартных образцов для введения шприцем, если они не используются в качестве стандартных образцов для определения эффективности извлечения. Рекомендуется использовать флуорен-d_{10}, пирен-d_{10}, бенз(k)флуорен-d_{12} с массовой долей основного компонента не менее 98 %. Массовая концентрация соответствующих стандартных растворов, вводимых в хроматографическую колонку, обычно составляет 50 нг/мкл.

6.2.2.10 Газы в баллонах под давлением, гелий ультравысокой степени чистоты в качестве газа-носителя и азот высокой степени чистоты для концентрирования пробы.

6.2.2.11 Алюминиевая фольга.

6.2.2.12 Стекловата.

6.2.3 Аппаратура

6.2.3.1 Подготовка проб

Перечень аппаратуры для подготовки проб приведен в 6.1.3.1.

[1)] В данном случае речь идет о смещении результата определения по отношению к образцу NIST SRM 1649.

6.2.3.2 Анализ проб

6.2.3.2.1 Газовый хроматограф с масс-спектрометром, включающий систему обработки данных, подходящее устройство для ввода проб без разделения и все необходимые устройства, такие как устройство программирования температуры, устройства для подсоединения колонок, регистрирующие устройства, газы и шприцы.

Для предотвращения возможной абсорбции ПАУ на входе в газохроматографическую колонку необходимо использовать ферулы, состоящие не более чем на 40 % из графита (например 60 % полиимида, 40 % графита).

6.2.3.2.2 Капиллярные газохроматографические колонки из плавленого кварца (длиной от 30 до 50 м, внутренним диаметром 0,25 мм), покрытые 5 %-ным сшитым фенилметилсилоксаном с толщиной нанесенной пленки 0,25 мкм, или другие подходящие колонки.

6.2.3.2.3 Шприцы вместимостью 1, 5, 10, 25, 50, 100 и 250 мкл для ввода проб в газовый хроматограф, а также ввода градуировочных растворов и растворов внутренних стандартов.

6.2.4 Подготовка проб

6.2.4.1 Условия хранения проб

Из-за возможных реакций ПАУ на свету, а также реакций с соединениями, присутствующими в воздухе, все части пробоотборного устройства, содержащие ПАУ, необходимо хранить в герметичных контейнерах защищенными от света при температуре от 0 °С до 4 °С или ниже минус 15 °С, пока не потребуется их подготовка в условиях лаборатории. Пробы, хранящиеся при температуре от 0 °С до 4 °С, должны быть проэкстрагированы в течение одной недели после отбора. Пробы, хранящиеся при температуре ниже минус 15 °С, должны быть проэкстрагированы в течение одного месяца после отбора. После подкисления соляной кислотой образующегося при хранении конденсата до уровня pH $\approx$ 2 пробы можно сохранять еще 14 дней.

6.2.4.2 Добавление стандартных веществ для определения эффективности извлечения

Перед экстракцией в пробы добавляют смесь стандартных веществ для определения эффективности извлечения. При использовании метода изотопного разбавления аналитик должен выбрать одно или более стандартное вещество для определения эффективности извлечения, которые в процессе хроматографического разделения ведут себя подобно определяемым соединениям. Для ПАУ обычно используют их дейтерированные аналоги или ПАУ, меченные изотопом ^{13}C. Аналитик должен убедиться, что метод или матрица пробы не оказывают мешающее влияние на результат измерения стандартного вещества для определения эффективности извлечения.

Массовая концентрация исходных растворов соответствующих стандартных веществ для определения эффективности извлечения обычно составляет 50 нг/мкл. Известный объем данного раствора добавляют в часть пробы, в которой ожидается наибольшее содержание ПАУ (в большинстве случаев это сорбент). Перед экстракцией необходимо, чтобы растворитель испарился.

Количество стандартного вещества для определения эффективности извлечения, добавляемого в пробу, должно соответствовать количеству ПАУ, ожидаемому в пробе (например, если ожидаемая массовая концентрация ПАУ около 200 нг/м^3 при объеме пробы 5 м^3, то в пробу необходимо добавить 20 мкл исходного раствора с массовой концентрацией 50 нг/мкл).

6.2.4.3 Экстракция фильтров и твердых сорбентов

Фильтр и твердые сорбенты извлекают из герметичных контейнеров и помещают в предварительно проэкстрагированную гильзу экстрактора Сокслета. Непосредственно перед экстракцией в пробу добавляют заданный объем раствора стандартного вещества для определения эффективности извлечения.

Экстракцию проводят 10 %-ным диэтиловым эфиром (см. 6.2.2.5) в *н*-гексане (см. 6.2.2.3) в течение приблизительно 20 ч со скоростью 4 цикла в час.

Стандартное вещество для определения эффективности извлечения следует добавлять во все анализируемые пробы, в том числе в холостые пробы в условиях применения и лаборатории.

В качестве альтернативы могут быть использованы другие аттестованные методы экстракции (например ASE), другие аттестованные растворители или смеси растворителей.

6.2.4.4 Экстракция конденсата

Конденсат переносят в разделительную воронку. Импинжеры или колбы для сбора конденсата промывают *н*-гексаном (см. 6.2.2.3), смывы переносят в разделительную воронку, встряхивают не менее 5 мин, дают отстояться и затем отделяют *н*-гексан от конденсата. Дальнейшую экстракцию конденсата проводят при тех же условиях и объединяют фракции *н*-гексана. Объединенные фракции *н*-гексана сушат над сульфатом натрия (см. 6.2.2.7).

Объем *н*-гексана, используемого в каждом из двух процессов экстракции, должен быть не менее 20 % объема конденсата.

6.2.4.5 Концентрирование экстракта

Высушенный экстракт конденсата в *н*-гексане соединяют с экстрактом пробы с фильтра и твердого сорбента. Полученную смесь экстрактов фильтруют через очищенный стекловолоконный фильтр (см. 6.1.3.2) и переносят в роторный испаритель. Температура водяной бани не должна превышать 45 °С. Экстракт выпаривают до объема приблизительно 5 мл. Экстракт с *н*-гексаном количественно переносят в градуированную пробирку вместимостью 10 мл. Затем пробирку помещают на водяную баню при температуре 25 °С и выпаривают экстракт в слабом потоке азота, пока гексан не выпарится до объема не более 1 мл.

Пробу хорошо перемешивают, переносят в герметичную виалу из темного стекла и до проведения анализа хранят в защищенном от света месте при температуре не более 4 °С. Анализ концентрированных экстрактов должен быть проведен в течение 30 дней.

Очистка проб с относительно чистыми матрицами может не потребоваться. Если очистку проб не проводят, то на данном этапе в экстракт добавляют шприцем стандартное вещество и доводят конечный объем экстракта *н*-гексаном до метки 1,0 мл. При необходимости очистки см. 6.2.4.6.

Для концентрирования экстракта можно использовать роторный испаритель (см. 6.1.3.4) под вакуумом при давлении приблизительно 0,1 МПа на водяной бане с температурой не более 45 °С, а также другие аттестованные системы испарения.

Если произошло выпаривание экстракта до сухого остатка, то возможны значительные потери ПАУ, поэтому такие экстракты проб отбраковывают.

Примечания

1 Выпаривание экстракта пробы до объема, равного 1 мл, может не потребоваться в зависимости от заданных пределов обнаружения, чувствительности детектора и объема пробы отходящего газа.

2 Последний этап концентрирования в потоке азота является наиболее критичной стадией подготовки проб. При использовании *н*-гексана в качестве растворителя для экстракции на последнем этапе концентрирования экстрактов проб потери летучих ПАУ могут составить до 10 % для ПАУ, состоящих из двух-четырех конденсированных колец. При использовании толуола в качестве растворителя для экстракции потери ПАУ, состоящих из двух-четырех конденсированных колец, могут составить от 10 % до 40 %.

6.2.4.6 Очистка проб

6.2.4.6.1 Общие положения

Очистка проб с относительно чистыми матрицами может не потребоваться. В случае проб со сложными матрицами для устранения мешающего влияния полярных соединений или других углеводородов, например масел, может потребоваться очистка.

Если для экстракции пробы используют дихлорметан, то перед очисткой проб его заменяют на *н*-гексан.

6.2.4.6.2 Подготовка колонок

Подготовку колонок проводят в соответствии с 6.1.4.5.2.

6.2.4.6.3 Колоночная хроматография

Перед использованием проводят предварительное элюирование колонки пентаном объемом 40 мл, а полученный элюат утилизируют. Пока пентан находится в верхней части колонки, в нее переносят 1 мл раствора экстракта пробы в *н*-гексане из виалы и промывают виалу *н*-гексаном объемом 2 мл для количественного переноса экстракта, затем проводят элюирование. Непосредственно перед тем, как элюент почти полностью впитается в слой сульфата натрия, добавляют 25 мл пентана и продолжают элюирование. Пентановый элюат можно утилизировать.

Окончательно колонку элюируют со скоростью 2 мл/мин раствором дихлорметана в пентане объемом 25 мл (с объемным отношением 4:6) и полученный элюат собирают в круглодонную колбу вместимостью 100 мл. Затем экстракт выпаривают до объема не более 1 мл в слабом потоке азота, как описано выше. Шприцем вводят стандартное вещество (экстракт должен быть доведен до конечного объема 1 мл *н*-гексаном).

Для разделения можно использовать серийно выпускаемые колонки, если их эффективность может быть подтверждена.

Примечания

1 Пентановая фракция элюата содержит алифатические углеводороды. При необходимости эта фракция может быть проанализирована на содержание конкретных алифатических органических соединений.

2 Дополнительное элюирование колонки метанолом объемом 25 мл позволяет получить фракцию, содержащую полярные ПАУ (например, кислородсодержащие, нитрированные и сульфированные). Эта фракция может быть проанализирована на их содержание.

6.2.5 Анализ проб

6.2.5.1 Аппаратура

Для анализа чаще всего используют масс-спектрометры с ионизацией электронным ударом (энергия ионизации 70 эВ), работающие в режиме селективного мониторинга ионов (SIM). Однако можно использовать масс-спектрометры других типов (например, с ионной ловушкой), с другим способом ионизации (например, химической ионизацией отрицательными ионами), в других режимах мониторинга ионов (например, полное сканирование), если эта аппаратура обеспечит эквивалентные метрологические характеристики метода. Рекомендуется использовать капиллярные газохроматографические колонки длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм, покрытые 5 %-ным сшитым фенилметилсилоксаном с толщиной пленки 0,25 мкм, или эквивалентные колонки.

Типичные характеристики газохроматографического анализа:

- начальная температура колонки и время выдержки: 60 °С в течение 2 мин;
- температурная программа колонки от 60 °С до 290 °С со скоростью 8 °С/мин;
- конечное время выдержки (при температуре 290 °С) 12 мин;
- инжектор Гроба в режиме «без деления потока» (splitless);
- температура инжектора от 275 °С до 300 °С;
- температура интерфейса от 275 °С до 300 °С;
- температура источника ионов в соответствии с руководством по эксплуатации;
- вводимый объем от 1 до 3 мкл;
- газ-носитель: гелий, скорость потока от 30 до 40 см/с.

Для повышения разрешения (например, при неполном разделении бенз(b)флуорантена и бенз(k)флуорантена) можно установить скорость нагрева колонки 5 °С/мин, хотя при этом возрастает общая продолжительность анализа.

Для идентификации ПАУ при мониторинге выбирают один основной и, по крайней мере, один добавочный ион на соединение. Рекомендуемое минимальное время сканирования каждого пика составляет 50 мс. Характеристичные ионы для ПАУ и некоторых дейтерированных ПАУ приведены в приложении С.

6.2.5.2 Градуировка аппаратуры

Для каждого определяемого ПАУ должно быть приготовлено не менее пяти внешних градуировочных растворов с различным содержанием недейтерированных ПАУ. Для этого в мерную колбу добавляют соответствующие объемы одного или нескольких исходных растворов стандартных веществ. Массовая концентрация одного из градуировочных растворов должна быть приблизительно равна пределу количественного определения, а значения массовой концентрации других градуировочных растворов должны соответствовать ожидаемому диапазону значений массовой концентрации аналита в реальных пробах или соответствовать диапазону измерений ГХ-МС системы.

Если линейность системы была установлена во всем заданном диапазоне значений массовой концентрации аналита, то для ежедневного количественного определения можно провести одноточечную градуировку. При замене основных частей аппаратуры следует провести повторную проверку линейности.

Минимально допустимая интенсивность ионов зависит от применяемой аппаратуры. Нижний предел измерений должен быть существенно выше уровня шумов аппаратуры для обеспечения прецизионности в условиях повторяемости, выраженной через относительное стандартное отклонение не более 20 %. Для идентификации соединений приемлемым считают отношение сигнал-шум 3:1. Для количественного определения отношение сигнал-шум должно быть не менее 10:1.

Каждый градуировочный раствор должен содержать соответствующие стандартные вещества для определения эффективности извлечения в заданной массовой концентрации. Стандартные образцы используют для определения относительного времени удерживания ПАУ, относительных коэффициентов отклика ПАУ по отношению к внутреннему стандарту, а также отношение интенсивностей пиков ионов.

Относительное время удерживания $R_{t,\,i,\,j}$ для каждого аналита i по отношению к соответствующему стандартному образцу для определения эффективности извлечения j вычисляют по формуле

$$R_{t,\,i,\,j} = \frac{t_{a,i}}{t_{rs,\,j}}, \qquad (4)$$

где $t_{a,\,i}$ — время удерживания для аналита i в градуировочном растворе;

$t_{rs,\,j}$ — время удерживания стандартного вещества для определения эффективности извлечения j в градуировочном растворе.

Отношение площади пика добавочного иона к площади пика основного иона Q вычисляют по формуле

$$Q = \frac{A_{qualifier}}{A_{target}}, \qquad (5)$$

где $A_{qualifier}$ — площадь пика добавочного иона;

A_{target} — площадь пика основного иона.

Примечание — Отношения площадей пиков ионов могут быть получены на основе справочных масс-спектров, но могут зависеть от типа используемого масс-спектрометра, например, получен спектр на квадрупольном масс-спектрометре или на масс-спектрометре с ионной ловушкой.

Относительный коэффициент отклика $R_{RF,\,i,\,j}$ для каждого аналита i по отношению к соответствующему стандартному образцу для определения эффективности извлечения j вычисляют по формуле

$$R_{RF,\,i,\,j} = \frac{A_{a,i}}{A_{rs,\,j}} \frac{m_{rs,\,j}}{m_{a,i}}, \qquad (6)$$

где $A_{a,\,i}$ — площадь пика основного характеристического иона аналита i в градуировочном растворе;

$A_{rs,\,j}$ — площадь пика основного характеристического иона соответствующего стандартного вещества для определения эффективности извлечения j в градуировочном растворе;

$m_{rs,\,j}$ — масса соответствующего стандартного вещества для определения эффективности извлечения j в градуировочном растворе, нг;

$m_{a,\,i}$ — масса аналита i, добавленного в градуировочный раствор, нг.

Если $R_{RF,\,i,\,j}$ остается постоянным во всем диапазоне измерений (относительное стандартное отклонение не более 20 %), то можно принять $R_{RF,\,i,\,j}$ постоянным и для последующих вычислений использовать среднее значение $R_{RF,\,i,\,j}$.

Проверку $R_{t,\,i,\,j}$ и $R_{RF,\,i,\,j}$ проводят каждый рабочий день, анализируя один или несколько градуировочных растворов. Если $R_{t,\,i,\,j}$ отличается от ожидаемого $R_{t,\,i,\,j}$ более чем на ± 3 %, то следует определять значения $R_{t,\,i,\,j}$ для всех аналитов. Если $R_{RF,\,i,\,j}$ отличается от ожидаемого $R_{RF,\,i,\,j}$ более чем на ± 20 %, то следует провести повторную градуировку с использованием свежих градуировочных растворов.

6.2.5.3 Анализ

6.2.5.3.1 ГХ-МС анализ

Экстракты пробы вынимают из холодильника и выдерживают при комнатной температуре до достижения теплового равновесия (при необходимости). После того, как газовый хроматограф и масс-спектрометр выйдут на рабочий режим, проверяют метрологические характеристики системы, анализируя градуировочные растворы. Затем вводят от 1 до 3 мкл экстракта каждой пробы и фиксируют выходной сигнал масс-спектрометра. Для каждых десяти экстрактов проб следует провести анализ не менее одного градуировочного раствора, а также не менее одного чистого растворителя, чтобы проверить, не произошло ли привнесение загрязнения за счет остаточных ПАУ в системе.

6.2.5.3.2 Идентификация

Правильная идентификация аналитов основана на:

- относительном времени удерживания. Относительное время удерживания аналита должно быть в пределах ± 3 % от ожидаемого относительного времени удерживания аналита;

- отношении интенсивностей пиков ионов. Отношение интенсивностей пиков Q добавочного иона к характеристическому иону [см. формулу (5)] должно быть в пределах ± 30 % от ожидаемого отношения.

6.2.6 Вычисления

Количественно аналиты определяют по площади пика основного характеристического иона аналита и площади пика основного характеристического иона внутреннего стандарта. Массу аналита в экстракте пробы m_{ai} вычисляют по формуле

$$m_{ai} = \frac{m_{\mathrm{is},j}}{R_{\mathrm{RF},i,j}} \frac{A_{\mathrm{a},i}}{A_{\mathrm{is},j}}, \tag{7}$$

где $m_{\mathrm{is},j}$ — масса соответствующего внутреннего стандарта j, введенного в пробу;

$R_{\mathrm{RF},i,j}$ — коэффициент отклика i-го аналита относительно соответствующего стандартного образца для определения эффективности извлечения j;

A_{ai} — площадь пика характеристического иона аналита i в экстракте пробы;

$A_{\mathrm{is},j}$ — площадь пика характеристического иона внутреннего стандарта j в экстракте пробы.

Если отклик характеристического иона любого аналита выходит за пределы линейного диапазона градуировочной характеристики ГХ-МС системы, то экстракт разбавляют и проводят повторный анализ. Разбавление осуществляют путем добавления растворителя. При этом не следует вводить добавочных внутренних стандартов.

Эффективность извлечения внутренних стандартов $Rec_{\mathrm{is},j}$, %, количественно определяют на основе введенных шприцем стандартных веществ по формуле

$$Rec_{\mathrm{is},j} = \frac{100}{m_{\mathrm{is},j}} \frac{m_{\mathrm{ss}}}{R_{\mathrm{F},j,s}} \frac{A_{\mathrm{is},j}}{A_{\mathrm{ss}}}, \tag{8}$$

где $m_{\mathrm{is},j}$ — масса внутреннего стандарта j, введенного в пробу;

m_{ss} — масса стандартного вещества, введенного в экстракт пробы шприцем;

$R_{\mathrm{F},j,s}$ — коэффициент отклика по внутреннему стандарту j относительно стандартного вещества, введенного шприцем;

$A_{\mathrm{is},j}$ — площадь пика основного характеристического иона внутреннего стандарта j в экстракте пробы;

A_{ss} — площадь пика основного характеристического иона стандартного вещества, введенного в экстракт пробы шприцем.

Степень извлечения внутренних стандартов, введенных в пробу перед экстракцией и анализом, должна тщательно контролироваться для гарантии качества выполнения анализа. Эффективность извлечения внутреннего стандарта должна составлять от 50 % до 150 %. Пробы, для которых эти значения составляют не более 50 % или более 150 %, должны быть отбракованы.

Количество выделяющихся ПАУ выражают через массу ПАУ в кубическом метре сухого отходящего газа, приведенную к содержанию кислорода или диоксида углерода. Массовую концентрацию ρ_i, нг/м^3, каждого ПАУ в отходящем газе вычисляют по формуле

$$\rho_i = \frac{m_{\mathrm{a},i}}{V_{\mathrm{nr}}}, \tag{9}$$

где $m_{\mathrm{a},i}$ — масса аналита i, содержащегося в пробе, нг;

V_{nr} — объем пробы газа, приведенный к нормальным условиям, м^3.

6.2.7 Обеспечение качества результатов измерений

Необходимо проводить анализ градуировочных растворов непосредственно после ввода каждой десятой пробы в ГХ-МС систему.

Для обеспечения допустимой прецизионности, относящейся к аналитической процедуре, приблизительно 10 % экстрактов проб должны быть повторно проанализированы методом ГХ-МС.

Необходимо проводить отбор и анализ холостых проб, относящихся к условиям применения и лаборатории для каждой серии измерений количества выделяющихся ПАУ.

Рекомендуется проводить анализ не менее одной серии отобранного материала приведенным в стандарте методом, чтобы обеспечить допустимые уровни холостых показаний. Допустимым считается уровень холостых показаний не более 10 нг индивидуального соединения на пробу, за исключением нафталина или фенантрена. Однако поскольку эти соединения обычно содержатся в воздухе в относи-

тельно больших концентрациях, для них устанавливается допустимый уровень холостых показаний не более 50 нг. Результаты измерений считаются допустимыми, если количество определяемых ПАУ в холостой пробе, относящейся к условиям применения, составляет не более 10 % количества определяемых ПАУ в реальной пробе.

Градуировочные растворы следует готовить не реже, чем через каждые шесть месяцев. Точность следует определять путем сравнения градуировочного раствора с серийно выпускаемым образцом сравнения.

Для обеспечения допустимой точности анализа необходимо периодически анализировать известные стандартные вещества[1)].

6.2.8 Чувствительность, точность и прецизионность метода

Чувствительность метода зависит от объема отобранной пробы. При объеме пробы 6 $м^3$ предел обнаружения метода составляет от 0,1 до 1 мкг/$м^3$. Выпаривание экстрактов проб до объема не более 1 мл перед проведением анализа повысит чувствительность, но при этом появится риск потери аналита, особенно ПАУ, состоящих из двух -трех конденсированных колец.

7 Ограничения и влияющие факторы

7.1 Ограничения

Метод ВЭЖХ был оценен для ПАУ, приведенных в приложении А, а метод ГХ-МС — для ПАУ, приведенных в приложении В. Оба метода применяют и для определения других ПАУ, но при этом пользователь должен продемонстрировать приемлемую эффективность анализа. При испарении и выпаривании экстракта пробы могут иметь место потери нафталина, аценафтилена и аценафтена, т. к. эти соединения имеют относительно высокое давление насыщенных паров.

7.2 Влияющие факторы

Влияющие факторы, обусловленные загрязнением растворителей, реактивов, стеклянной лабораторной посуды и другого оборудования, используемого для подготовки проб, могут привести к дискретным помехам и (или) завышению базовой линии детектора. Влияние матрицы пробы может быть обусловлено загрязняющими веществами, которые совместно экстрагируются из исследуемой пробы воздуха. При обнаружении значительных влияющих факторов (например, неприемлемых отношений интенсивностей пиков ионов) необходимо проводить дополнительную очистку пробы методом колоночной хроматографии.

Аналитическая система должна в плановом порядке проходить проверку на отсутствие внутренних загрязнителей, которые могут быть внесены при использовании загрязненных растворителей, стеклянной лабораторной посуды, реактивов и оказать мешающее влияние. Каждая порция реактивов должна быть проанализирована на отсутствие примесей.

При ВЭЖХ анализе необходимо дегазировать подвижные фазы, т. к. растворенный кислород оказывает мешающее влияние на отклик флуоресцентного детектора.

Лабораторную стеклянную посуду необходимо тщательно очищать (например, промыть кислотой с последующим нагреванием при температуре 300 °С в течение 12 ч в муфельной печи и непосредственно перед использованием промыть растворителем).

Не все влияющие факторы, с которыми можно столкнуться при газохроматографическом анализе, были полностью оценены. Хотя приведенные условия ГХ-МС анализа обеспечивают достаточную разрешающую способность для обнаружения большинства ПАУ, некоторые изомеры ПАУ могут элюироваться совместно и не могут быть разделены хроматографически (например бенз(b)флуорантен и бенз(k)флуорантен, хризен и трифенилен).

Мешающее влияние некоторых не-ПАУ соединений, в особенности масел и некоторых полярных органических соединений, можно снизить или устранить, если перед проведением анализа методами ВЭЖХ или ГХ-МС проводить дополнительную очистку пробы методом колоночной хроматографии.

Воздействие тепла, озона, диоксида азота (NO_2) и ультрафиолетового излучения может вызвать разложение ПАУ во время отбора, хранения и подготовки проб воздуха. Данные проблемы должны решаться в рамках стандартной рабочей процедуры, подготовленной пользователем. По возможности для предотвращения фоторазложения ПАУ во время анализа в лаборатории могут быть установлены лампы накаливания или флуоресцентные лампы с УФ-фильтрами.

[1)] Примером подходящей серийно выпускаемой продукции (Национальный Институт Стандартов и Технологий (NIST), Министерство торговли США, Гайтерсбург, Мэриленд, США) является NIST SRM 1649 (городская пыль, с аттестованными значениями для пяти ПАУ). Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой ИСО данной продукции.

Приложение А
(справочное)

Длина волны максимума поглощения аналита в УФ области спектра и рекомендуемые комбинации длин волн для возбуждения-испускания при использовании метода ВЭЖХ

Таблица А.1

Соединение	λ_{max} для УФ поглощения, нм	Рекомендуемое $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ [1], нм	Оптимальное $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$, нм
Нафталин	220	254/350	280/334
Аценафтилен	229	Не применяется	Не применяется
Аценафтен	229	254/350	280/324
Флуорен	261	254/350	268/308
Фенантрен	251	254/350	292/366
Антрацен	252	254/420	253/402
Флуорантен	236	254/420	360/460
Пирен	240	254/420	336/376
Бенз(а)антрацен	287	254/420	288/390
Хризен	267	254/420	268/383
Бенз(b)флуорантен	256	305/430	300/436
Бенз(k)флуорантен	307	305/430	308/414
Бенз[а]пирен	296	305/430	296/408
Бенз(ghi)перилен	300	305/430	300/410
Дибенз(а,h)антрацен	297	305/430	297/398
Индено[1,2,3-cd]пирен	250	305/500	302/506

[1] λ_{ex} — длина волны для возбуждения (индекс ex — сокращенное от excitation).
λ_{em} — длина волны испускания (индекс em — сокращенное от emission).

Приложение В
(справочное)

Молекулярные формулы и физические свойства некоторых ПАУ, анализируемых методом ГХ-МС

Таблица В.1

Соединение	Молекулярная формула	Молярная масса	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Давление насыщенного пара, кПа при 25 °С
Нафталин	$C_{10}H_8$	128,18	80,2	218	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Аценафтилен	$C_{12}H_8$	152,20	От 92 до 93	От 265 до 280	$3,9 \cdot 10^{-3}$
Аценафтен	$C_{12}H_{10}$	154,20	От 90 до 96	От 278 до 279	$2,1 \cdot 10^{-3}$
Флуорен	$C_{13}H_{10}$	166,23	От 116 до 118	От 293 до 295	$8,7 \cdot 10^{-5}$
Антрацен	$C_{14}H_{10}$	178,24	От 216 до 219	340	$3,6 \cdot 10^{-6}$
Фенантрен	$C_{14}H_{10}$	178,24	От 96 до 101	От 339 до 340	$2,3 \cdot 10^{-5}$
Флуорантен	$C_{16}H_{10}$	202,26	От 107 до 111	От 375 до 393	$6,5 \cdot 10^{-7}$
Пирен	$C_{16}H_{10}$	202,26	От 150 до 156	От 360 до 404	$3,1 \cdot 10^{-6}$
Циклопента[cd]пирен	$C_{18}H_{10}$	226,28	От 174 до 176	—	10^{-7}
Бенз[a]антрацен	$C_{18}H_{12}$	228,30	От 157 до 167	435	$1,5 \cdot 10^{-8}$
Хризен	$C_{18}H_{12}$	228,30	От 252 до 256	От 441 до 448	$5,7 \cdot 10^{-10}$
Ретен	$C_{18}H_{18}$	234,34	101	390	10^{-6}
Бенз(b)флуорантен	$C_{20}H_{12}$	252,32	От 167 до 168	481	$6,7 \cdot 10^{-8}$
Бенз(k)флуорантен	$C_{20}H_{12}$	252,32	От 198 до 217	От 480 до 481	$2,1 \cdot 10^{-8}$
Перилен	$C_{20}H_{12}$	252,32	От 273 до 278	От 500 до 503	$7,0 \cdot 10^{-10}$
Бенз(a)пирен	$C_{20}H_{12}$	252,32	От 177 до 179	От 493 до 496	$7,3 \cdot 10^{-10}$
Бенз(e)пирен	$C_{20}H_{12}$	252,32	От 178 до 179	493	$7,4 \cdot 10^{-10}$
Бенз(ghi)перилен	$C_{22}H_{12}$	276,34	От 275 до 278	525	$1,3 \cdot 10^{-11}$
Индено(1,2,3-cd)пирен	$C_{22}H_{12}$	276,34	От 162 до 163	—	10^{-11}
Дибенз(ah)антрацен	$C_{22}H_{14}$	278,35	От 266 до 270	524	$1,3 \cdot 10^{-11}$
Коронен	$C_{24}H_{12}$	300,36	От 438 до 440	525	$2,0 \cdot 10^{-13}$

Приложение С
(справочное)

Характеристические ионы для ГХ-МС детектирования некоторых ПАУ, эффективность извлечения и заменители стандартных веществ для определения эффективности извлечения

Таблица С.1

Соединение	Основной ион	Добавочный ион	Добавочный ион
Аценафтен	154	153	152
Аценафтен –d_{10}	164	163	162
Аценафтилен	152	151	153
Антрацен	178	89	179
Бенз(а)антрацен	228	114	229
Бенз(а)пирен	252	253	126
Бенз(е)пирен	252	253	126
Бензо(b)флуорантен	252	253	126
Бензо(ghi)перилен	276	138	277
Бензо(k)флуорантен	252	253	125
Хризен	228	114	229
Хризен d_{12}	240	126	241
Коронен	300	150	301
Циклопента(cd)пирен	226	113	228
Дибенз(ah)антрацен	278	139	279
Флуорантен	202	101	203
Флуорен	166	165	167
Индено(1,2,3-cd)пирен	276	138	227
Нафталин	128	129	127
Нафталин d_8	136	137	134
Перилен	252	253	126
Перилен d_{12}	264	265	138
Фенантрен	178	179	176
Фенантрен d_{10}	188	189	186
Пирен	202	101	203
Ретен	219	234	205
Дибромбифенил	312	310	314
Декафторбифенил	334	335	265

Приложение D
(справочное)

Применимость внутренних стандартов для ГХ-МС детектирования некоторых ПАУ

Таблица D.1

Аналит	Система колец	Внутренний стандарт	Стандартное вещество для введения шприцем
Нафталин	2	Нафталин d_8	Декафторбифенил
Аценафтилен		Аценафтен d_{10}	
Аценафтен			
Флуорен			
Фенантрен	3	Фенантрен d_{10}	
Антрацен			
Ретен			
Флуорантен	3+		
Бенз(а)антрацен	4	Хризен d_{12}	
Хризен			
Пирен			
Циклопента[cd]пирен	4+	Перилен d_{12}	
Бенз(k)флуорантен			
Бенз(b)флуорантен			
Перилен			
Бенз(а)пирен	5	Бенз(а)пирен d_{12}	
Бенз(е)пирен			
Дибенз[ah]антрацен			
Индено[1,2,3-cd]пирен	5+		
Бензо[ghi]перилен			
Коронен	6		

Приложение Е
(обязательное)

Характеристики метода ВЭЖХ

Предел детектирования (16 ПАУ, требования к ПДК которых установлены в EPA[1]):	От 0,1 до 1 мкг/м^3 при объеме пробы 6 м^3 (приведенном к нормальным условиям) и коэффициенте разбавления 100
Относительное стандартное отклонение (повторяемость):	От 2,5 % до 17 %
Относительное стандартное отклонение (воспроизводимость):	От 6,9 % до 37 %
Число параллельных измерений:	30
Число лабораторий-участников:	6.

Статистические результаты, приведенные выше, были получены на основе анализа экстрактов проб реальных отходящих газов.

Относительное стандартное отклонение (повторяемости):	От 5,1 % до 22 %
Относительное стандартное отклонение (воспроизводимости):	От 15 % до 62 %
Число повторений:	30
Число лабораторий-участников:	6.

Статистические результаты, приведенные выше, были получены на основе экстракции и анализа проб реальных отходящих газов.

Пробы, использованные для межлабораторных сличений, результаты которых приведены выше, были получены от источника со следующими характеристиками:

Температура отходящего газа:	66 °С
Давление:	60 Па
Массовая концентрация твердых частиц:	100 мг/м^3 (приведенная к нормальным условиям)
Содержание кислорода:	17,1 %
Скорость отходящего газа:	14 м/с
Объем пробы:	6 м^3 (приведенный к нормальным условиям).

[1] EPA — Управление по охране окружающей среды.

Приложение F
(справочное)

Сведения о соответствии национальных стандартов Российской Федерации ссылочным международным стандартам

Таблица F.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарт Российской Федерации
ИСО 4225:1994	*
ИСО 11338-1:2003	ГОСТ Р ИСО 11338-1—2008 Выбросы стационарных источников. Определение полициклических ароматических углеводородов в газообразном состоянии и в виде твердых взвешенных частиц. Часть 1. Отбор проб
ИСО 12884:2000	ГОСТ Р ИСО 12884—2007 Воздух атмосферный. Определение общего содержания (в газообразном состоянии и в виде твердых взвешенных частиц) полициклических ароматических углеводородов. Отбор проб на фильтр и сорбент с последующим анализом методом хромато-масс-спектрометрии

* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта. Перевод данного международного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

Библиография

[1] ISO 11338-1:2003 Stationary source emissions — Determination of gas and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons — Part 1: Sampling

ISO 12884:2000[1)] Ambient air — Determination of total (gas and particle-phase) polycyclic aromatic hydrocarbons — Collection on sorbent-backed filters with gas chromatographic/mass spectrometric analyses

NVN 2816:1990[1)] Air quality — Stationary source emissions — Determination of concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons

VDI 3872-1:1989[1)] Emission measurement — Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) — Measurement of PAH in the exhaust gas from gasoline and diesel engines of passengers cars — Gas chromatographic determination

VDI 3872-2:1995[1)] Emission measurement — Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) — Measurement of PAHs in the diluted exhaust gas from gasoline and diesel engines of passengers cars — Gas chromatographic determination — Dillution tunnel method

VDI 3873-1:1992[1)] Emission measurement — Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) — Measurement of PAH in stationary industrial plants — Dilution method (RWTÜV method) — Gas chromatographic determination

[1)] Ссылка приведена для сохранения идентичности стандарта.

УДК 504.3:006.354 ОКС 13.040.40 Т58

Ключевые слова: выбросы стационарных источников, полициклические ароматические углеводороды, подготовка, очистка, анализ проб

Редактор *Н.О. Грач*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *М.В. Бучная*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Сдано в набор 28.11.2008. Подписано в печать 13.01.2009. Формат 60x84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 3,26. Уч.-изд. л. 3,60. Тираж 203 экз. Зак. 6.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6