

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт машиностроения
(наименование института полностью)

Кафедра «Нанотехнологии, материаловедение и механика»
(наименование кафедры)

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов
(код и наименование направления подготовки, специальности)

Инжиниринг перспективных материалов и диагностика поведения материалов в изделиях
(направленность (профиль)/специализация)

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)**

на тему «Разработка методики термодесорбции/газовой хроматографии для оценки
содержания летучих органических соединений (ЛОС) в материалах салона
автомобиля»

Студент

В.М. Самаркина

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

д.т.н. профессор Д.А. Болдырев

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Литературный обзор.....	9
1.1. Влияние летучих органических соединений в транспортном средстве на здоровье человека	9
1.2. Метод газовой хроматографии и стандартизированные условия для измерения ЛОС в рабочей зоне в автомобилях.....	21
Глава 2. Экспериментальная часть.....	28
2.1. Оборудование к проведению методики термодесорбции/газовой хроматографии для оценки содержания летучих органических соединений в материалах салона автомобиля	28
2.2 Подготовка деталей к анализу	41
2.3 Отбор проб.....	43
2.4. Анализ картриджей DNPH методом ВЭЖХ	48
2.5. Расчет и представление результатов испытаний.....	50
Глава 3. Обсуждение результатов.....	56
Приложение А	81
Приложение Б	91

Введение

Автомобиль для современного человека давно не является предметом роскоши, а необходимостью. Зачастую человек вынужден находиться в нем по многу часов. Тем актуальнее звучит проблема безопасности нахождения человека в салоне автомобиля, в том числе безопасности материалов, из которых он изготовлен, и качества воздуха в салоне автомобиля [1]. Выбросы летучих и полуметучих органических соединений из компонентов салона автомобиля могут оказать неблагоприятное воздействие, что вызывает опасения за здоровье и безопасность пассажиров.

Несмотря на то, что в ряде стран установлены правила или имеются методические рекомендации относительно приемлемых концентраций химических веществ в автомобилях. Именно автомобильная промышленность выступает инициатором в решении вопросов введения ограничений химических выбросов и требований к испытаниям для автомобильных компонентов. Тестирование и отчетность по химическим выбросам в настоящее время являются основными требованиями к закупкам компонентов для большинства основных производителей автомобилей.

Результаты измерений химических веществ в воздухе рабочей зоны автомобиля зависят от многих факторов: возраста автомобиля, материалов в автомобиле, герметичности салона (в случае утечек в двигателе /топливной системе пары бензина могут попасть в моторный отсек в салон, также с выключенным двигателем), вентиляция / кондиционирование, температура, влажность и условия окружающей среды автомобиля (тень, солнце). В течение последних двадцати лет в исследовательских институтах и в промышленности постоянно совершенствуются методы измерения содержания летучих органических соединений (далее – ЛОС) в автомобилях.

В настоящее время большинство испытательных лабораторий используют традиционные схемы определения органических загрязнителей

воздуха такие, как аспирирование воздуха через фильтры, поглотители, газовые ловушки. Все эти схемы и методы устарели по сравнению с аспирированием воздуха через сорбенты с хорошо развитой поверхностью или их комбинациями с последующим извлечением аналита (термодесорбция или экстракция растворителем) и его анализом методом газовой хроматографии или высокоэффективной жидкостной хроматографией при использовании в качестве детекторов масс-спектрометра или хроматографических детекторов [1].

Актуальность темы исследования. Определение летучих органических соединений в салоне автомобиля на уровне предельно допустимых и фоновых концентраций требует применения высокоэффективных методов выявления и определения. Для оценки содержания летучих органических соединений в материалах салона автомобиля разработаны различные методы, позволяющие производить замеры для соблюдения относительной приемлемости концентрации химических веществ в нем, что, в свою очередь, позволяет соблюдать основные требования при покупке компонентов для большинства основных производителей автомобилей.

Хроматографический анализ занимает одно из ведущих мест в производственном контроле сложных продуктов и материалов, используемых в интерьере автомобиля. Метод газовой хроматографии позволяет идентифицировать летучие вещества. Сложной проблемой, которая встает перед исследователем, является подготовка проб к применению метода газовой термодесорбции/хроматографии.

Объект. Загрязняющие вещества (токсичность материалов) деталей интерьера салона автомобиля.

Для определения условий, повышающих точность (правильность и прецизионность) результатов при исследовании летучих органических соединений, содержащихся в деталях салона автомобиля, методом газовой

хроматографии, нами рассмотрены следующие «зоны» салона автомобиля: обивка крыши, обивка дверной панели, облицовка кузова, панель приборов, сидения, центральная консоль, ковер, отделка деталей багажника.

Предмет исследования. Условия, повышающие точность результатов исследования летучих органических соединений методом термодесорбции/газовой хроматографии.

Цель работы. Оптимизация процессов и выделение рекомендаций по подготовке проб к проведению исследования методом термодесорбции/газовой хроматографии для оценки содержания летучих органических соединений в деталях салона автомобиля.

Задачи.

1. Анализ научной литературы и технической документации по проблеме исследования.

2. Анализ проблемы влияния летучих органических соединений в салоне автомобиля на здоровье человека.

3. Оценка эффективности приемов подготовки пробы для определения химического состава воздуха в интерьере автомобиля(ей).

4. Проведение экспериментальных исследований с помощью методики термодесорбции/газовой хроматографии деталей салона автомобиля.

5. Разработка рекомендаций к проведению отбора проб при выполнении измерений массовой концентрации органических веществ в воздухе салона автомобиля газохроматографическим методом, повышающие представительность измерений.

Научная новизна. В работе впервые отобраны и выделены условия отбора проб и подготовки проб к анализу, влияющие на точность результатов содержания летучих органических соединений в деталях салона автомобиля, получаемых методом термодесорбции/газовой хроматографии. Полученные

данные могут быть использованы для уменьшения погрешностей определения, связанных с пробоотбором.

В работе показаны возможности повышения точности измерений при соблюдении условий исследования при хроматографическом анализе.

Практическая значимость. Установлено, что наличие летучих органических соединений присутствует в деталях салона автомобиля и его предельно допустимое значение может быть установлено методом газовой хроматографии. Однако несоблюдение условий при проведении хроматографического анализа может существенно повлиять на точность результатов. Определение условий, повышающих эффективность использования метода, позволит увеличить точность результатов. Определение наиболее токсичных материалов, используемых в деталях салона автомобиля. Полученные результаты по содержанию летучих органических соединений в деталях салона автомобиля могут использоваться для прогнозирования их наличия в других структурных аналогах.

Научные положения и результаты исследования, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования восьми деталей салона автомобиля, рассматриваемых в качестве потенциальных материалов с летучими органическими соединениями
2. Качественная и количественная оценка содержания летучих органических соединений, полученных в разных условиях подготовки проб и проведения исследования методом газовой хроматографии
3. Определение условий хранения и доставки проб для дальнейших исследований на наличие летучих органических соединений
3. Количественное определение основных летучих органических соединений в деталях салона автомобиля

4. Корреляционные зависимости «соблюдение условий подготовки проб – повышение точности результатов анализа химического состава воздуха в автомобиле» и их возможности для снижения влияния токсичных органических веществ, оказывающих влияние на здоровье человека.

Апробация работы и внедрение результатов велись в течение всего исследования. Результаты докладывались на научно-практической конференции «Студенческие дни науки в ТГУ». Опубликовано в журнале «Технологические исследования: информационное обеспечение, алгоритм проведения, интерпретация результатов: сборник статей по итогам Международной научно-практической конференции». (Казань, 23 мая 2020 г.): Самаркина В.М. Методы измерения термодесорбции/газовой хроматографии для оценки содержания летучих органических соединений (ЛОС) в материалах салона автомобиля. / В.М. Самаркина. – Агентство международных исследований. - Казань. – 23.05.2020. - Полнотекстовая электронная версия сборника размещена в свободном доступе на сайте <https://ami.im> Издание постранично размещено в научной электронной библиотеке elibrary.ru по договору № 1152 - 04 / 2015К от 2 апреля 2015 г. © ООО «АМИ», 2020

Личный вклад автора:

Заключается в подготовке литературного обзора, анализе литературных данных по проблеме исследования, проведении экспериментов, участие в обсуждении результатов исследования, рекомендации поставщикам, а также участие в написании тезисов и статей по результатам исследования.

Структура и объем работы:

Магистерская диссертация изложена на 89 страниц, содержит 20 рисунков, 11 таблиц, 81 источников, 2 приложений.

Работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и двух приложений.

Основное содержание работы:

Во введении дана общая характеристика проблемы исследования, обоснована актуальность темы, поставлены цель научного исследования, сформулированы задачи, научная новизна, практическая значимость, указан объект и предмет исследования, личный вклад автора и апробация результатов исследования.

В первой главе проведен аналитический обзор литературы. Глава содержит сведения о влиянии летучих органических соединений на человека, наличии их в транспортном средстве. Представлены методы, средства, способы сбора, методика анализа и измерений химического состава воздуха в салоне автомобиля газовой и жидкостной хроматографическим методом.

Вторая глава посвящена оборудованию, необходимому для отбора проб и определения состава воздуха, и его подготовке, описанию испытаний и методике исследований.

В третьей главе изложены результаты исследований.

В заключении сделаны выводы и подведены итоги работы, сформулированы рекомендации по подготовке проб деталей салона автомобиля к анализу на ЛОС методом газовой хроматографии/термодесорбции и жидкостной хроматографии.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Влияние летучих органических соединений в транспортном средстве на здоровье человека

В современном мире люди около 90% своего времени находятся в помещении, а также в автомобиле, что особенно актуально в крупных городах. Поэтому нестранно, что проблема ухудшения качества воздуха получает значительное внимание. Известно, что запах «нового автомобиля», который когда-то считался привлекательным при покупке или аренде автомобиля, стал результатом выделения химических веществ из множества деталей и компонентов, которые составляют салонное пространство автомобиля. К сожалению, в замкнутом пространстве салона автомобиля концентрации химических веществ, испускаемых этими компонентами, могут достигать потенциально опасного уровня для человека и пассажиров.

Салон автомобиля представляет собой специфическую среду относительно небольшого объема, в которой размещены различные материалы, включая твердые и мягкие пластмассы, клеи, краски, смазочные материалы и многие другие. В результате, особенно в случае вновь выпускаемых транспортных средств, могут выделяться большие количества и количество летучих веществ, особенно летучих органических соединений (ЛОС), которые могут влиять на качество воздуха в салоне автомобиля (VIAQ). Многие из этих соединений не могут быть вредными для здоровья человека, некоторые из них могут быть токсичными, и в последнее время это вызывает растущую обеспокоенность производителей и пользователей автомобилей. Уровень загрязнения варьируется от одного транспортного средства к другому и может зависеть от атмосферных условий, внешнего загрязнения, привычек пользователя, качества используемых материалов [1].

В дополнение к внешней среде, внутренняя среда также может влиять на качество воздуха в салоне. Особо вредные органические соединения такие как: бензол, толуол и формальдегид, монооксид углерода (СО) и оксид азота (NO_x), а также остаточный табачный дым, также пагубно влияют на наш организм [2–7]. На качество воздуха в салоне влияет не только химическое загрязнение, но и биологическое загрязнение бактериями и грибами и их побочными продуктами, например эндотоксинами из бактерий и бета (1,3) глюканами из грибов. Микробные запахи являются одной из наиболее заметных проблем, которые автомобильные пассажиры могут почувствовать сразу [8-10]. Многие из этих загрязнителей особенно опасны для людей с респираторными заболеваниями или заболеваниями сердца. Воздействие загрязнителей воздуха на протяжении многих лет считается основной причиной проблем со здоровьем. Исторически загрязняющие вещества из выхлопных газов автомобилей и сжигание топлива были первостепенной задачей, но, поскольку качество воздуха в городах в целом улучшилось, внимание переключилось на качество воздуха в салоне автомобиля. Выбросы летучих и полуметучих органических соединений из салона автомобиля могут оказать неблагоприятное воздействие, что вызывает опасения за здоровье и безопасность пассажиров.

Помимо внешней среды и интерьера автомобиля, возраста автомобиля и технического обслуживания, использование различных химикатов для очистки и освежения воздуха, а также использование автомобиля, например, открывание или закрывание окон и использование разных режимов вентиляции, могут влиять на качество воздуха в салоне [11].

Независимый экологический центр, штат Мичиган, на протяжении нескольких лет проводит инструментальную оценку токсичности автомобильных салонов. Результаты ежегодно публикуются, и составляются рейтинги как самых опасных, так и наиболее «безопасных» машин, продающихся и эксплуатируемых в США.

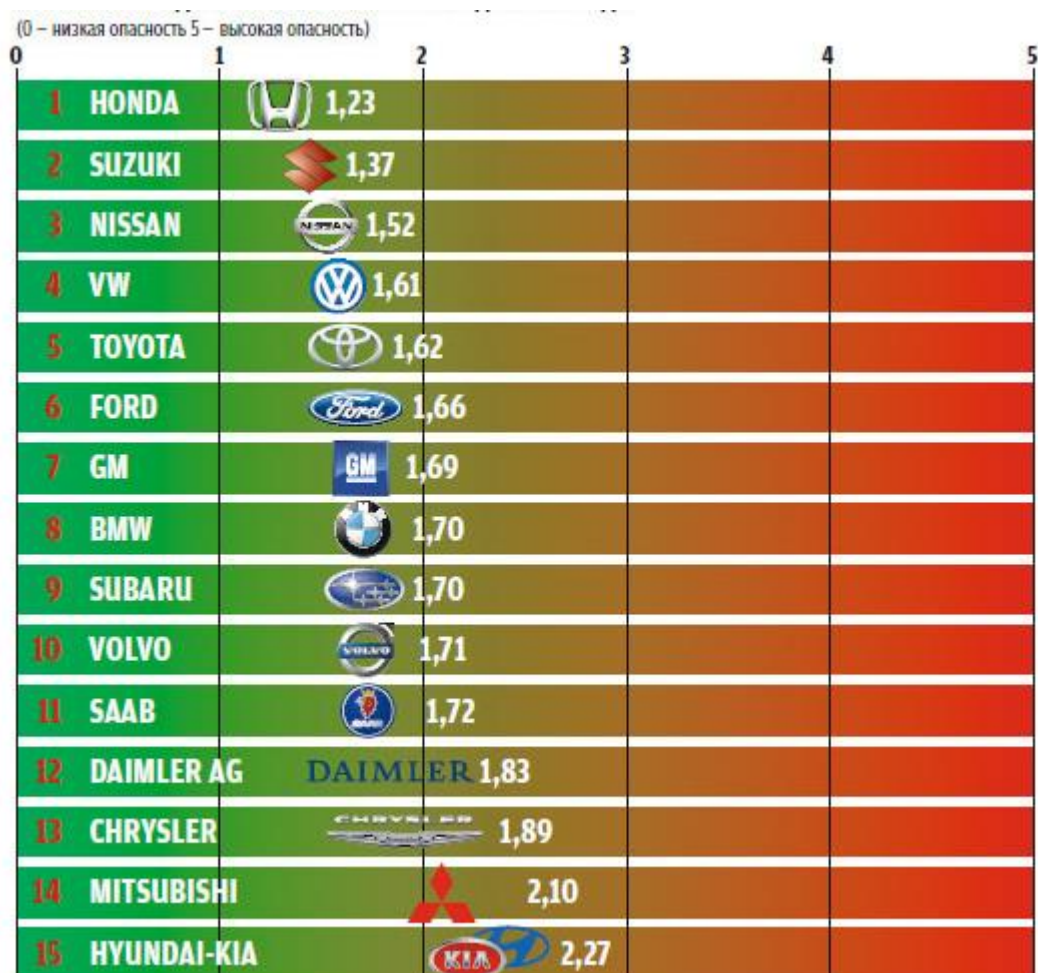


Рисунок 1 – Рейтинг производителей (2011/2012) по всему модельному ряду автомобилей

Экологи установили, что концентрация летучих органических соединений в салоне автомобиля значительно выше, чем в жилых домах и помещениях, и превышает в 2–3 раза по показателям других видов транспорта [2].

Органические соединения, которые присутствуют в воздухе, могут, как влиять на комфорт человека, так и оказывать негативное влияние на здоровье человека. Выбранные соединения несут ответственность за [8,9]:

- сонливость (например, насыщенные и ненасыщенные алифатические углеводороды, циклогексан, этилбензол, 1-бутанол);
- головную боль и головокружение (например, гексан, гептан, циклогексан, толуол, нафталин, триметилбензол);

- раздражение глаз (например, 2-этилгексанол, бензальдегид, стирол, пропилбензол);
- проблемы с дыханием и раздражение горла (например, стирол, метилциклопентан, декалин);
- усталость, тошнота, раздражение кожи,
- может оказывать токсическое, канцерогенное или мутагенное действие и многие другие.

Негативные последствия для здоровья были подтверждены в случае многих органических соединений [10]. Многие из этих соединений оказывают раздражающее действие на глаза, горло и дыхательную систему. Кроме того, для отдельных соединений были обнаружены некоторые другие серьезные эффекты:

- бензол: оказывает сильное негативное влияние на центральную нервную систему, может вызывать генетические заболевания, анемию и другие заболевания системы кровообращения, может вызывать усталость, сонливость и головную боль. Кроме того, бензол был классифицирован как канцерогенное соединение [10-14],

- толуол: оказывает негативное влияние на центральную нервную систему и дыхательную систему, вызывает головную боль, тошноту, оказывает влияние на сознание, репродукцию и гормональную систему [10,12,14],

- стирол: оказывает отрицательное невротическое действие, может вызывать генетические заболевания и оказывать канцерогенное действие [14],

- ксилолы (диметилбензолы) — ароматические углеводороды, гомологи бензола, вызывают раздражение и угнетение функции кроветворных органов, проявляют наркотическое действие, сходное с действием бензола и толуола.

- нафталин: вызывает генетические заболевания, разрушение клеток и анемию [11],

- изомеры триметилбензола: каждый изомер вызывает сонливость, головную боль и тошноту. В воздухе чаще всего встречается 1,2,4-триметилбензол. [12],

- альдегиды (особенно формальдегид, ацетальдегид, акролеин): известно, что они токсичны, мутагенны или канцерогены. Они известны как респираторная система и раздражители глаз, и их вдыхание может увеличить вероятность респираторных заболеваний [10,15].

- формальдегид: при остром ингаляционном отравлении явления конъюнктивита, острого бронхита, вплоть до отёка лёгких. Постепенно нарастают признаки поражения центральной нервной системы (головокружение, чувство страха, шаткая походка, судороги).

Некоторые из органических соединений обладают как краткосрочной, так и долгосрочной активностью, и отрицательные последствия для здоровья могут проявиться даже через несколько лет после воздействия, даже если концентрации соединений в воздухе были на низком уровне [4,16]. В транспортном средстве водитель и пассажиры подвергаются воздействию относительно высоких концентраций ЛОС в салоне автомобиля [17]. Органические соединения, присутствующие в салоне автомобиля, также могут влиять на безопасность вождения. Помимо вышеупомянутых воздействий на здоровье, полувolatile органические соединения с температурой кипения выше 240–260 ° С [5], в основном фталаты, конденсируются на внутренней поверхности стеклянного ветрового стекла, снижая прозрачность и вызывая отражения света. Это явление называется запотеванием [18,19].

Многие органические соединения имеют как раздражающий, так и пахучий характер. Люди обычно могут распознавать качество воздуха на основании окружающего запаха [20], и запах обычно проявляется быстрее, чем раздражение [4]. Человеческий нос - очень чувствительный детектор запаха, способный обнаруживать пахучие вещества на очень низком уровне концентрации [21]. С другой стороны, восприятие запаха очень субъективно,

и по этой причине люди могут по-разному распознавать один и тот же запах. Более того, даже если специфический запах признан приятным, после длительного воздействия может привести к неприятному запаху и дискомфорту [22].

На основе концентрации суммарных летучих органических соединений (TVOC) можно определить некоторые пороговые значения чувствительности (Таблица 2, [16]). Насколько нам известно, эти пороговые значения еще не подтверждены в научных исследованиях. По этой причине трудно установить точные руководящие принципы или законодательные требования [23]. Воздух в помещении может быть загрязнен несколькими сотнями различных органических соединений, включая алифатические и ароматические углеводороды, производные бензола, карбонильные соединения, галогенированные производные углеводородов, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и другие.

Салон транспортного средства считается специфической внутренней средой [24-33]. Интерьер транспортного средства представляет собой закрытое пространство, в котором сосредоточены вредные соединения, даже если первоначально они присутствуют при низких уровнях концентрации или их выбросы относительно низки [29,34]. Концентрации различных соединений в пассажирском салоне обычно выше (даже в 2-3 раза) по сравнению с концентрациями этих соединений в других закрытых помещениях, где люди проводят свое время (в жилых помещениях, на рабочих местах, в общественных зданиях, больницах и т. Д.) [24,29,35,36].

Летучие органические соединения являются основными загрязнителями воздуха внутри нового автомобиля. За выброс летучих органических соединений в воздух в салоне отвечают большинство пластиков, в том числе полистирол, полиэтилен, полипропилен, полиамид, полиэфир, полиацеталь, акрилонитрил-бутадиен-стирол и другие. Следующими источниками ЛОС являются каучук, натуральная или

искусственная кожа, текстиль, волокна, пенополиуретаны, покрытия, клеи и другие. Эти материалы используются для изготовления компонентов интерьера салона: приборной панели, рулевого колеса, шумоизоляции (пластик), сидений и дивана, обтекания руля (искусственная или натуральная кожа), обивки, звукоизоляции, потолка крыши, ковриков, ковриков сидений. (текстиль и волокна) [16,24,25,33,35,37-40]. Наиболее часто используемым материалом в автомобильной промышленности является полиэстер, который используется, в частности, для изготовления чехлов на сиденья, ковриков, ремней безопасности и других. Другими материалами, используемыми для оснащения салона автомобиля, являются, например, полиамид 6 и 6,6 и полипропилен (коврики), полиэтилен и поливинилхлорид (подголовники), полиуретан (сиденья, подголовники) [41]. Среди всех этих материалов натуральная кожа, вероятно, является крупнейшим источником выбросов летучих органических соединений [18,37].

Летучие органические соединения (ЛОС) являются хорошо известными загрязнителями воздуха, как наружными, так и внутренними. Поскольку интерьер автомобиля рассматривается как специфическая внутренняя среда, это важный путь воздействия различных ЛОС на человека. Существование ЛОС может привести к синдрому «больного» автомобиля, особенно в новых авто. Кроме того, формальдегид и бензол могут оказывать канцерогенное действие на организм человека и, следовательно, представляют особую озабоченность. По оценкам, люди тратят около 6-8% своих время внутри кабины транспортных средств. Поскольку проводят длительные периоды времени в автомобильных салонах для бизнеса, шоппинга, отдыха или путешествий. Принимая во внимание, что концентрации различных органических соединений в транспортных средствах могут быть в три раза выше, чем в других помещениях, долгосрочная эксплуатация пользователем автомобиля для ЛОС имеет первостепенное значение. Необходимо срочно изучить характеристики выбросов ЛОС в транспортной среде, с тем, чтобы

обеспечить эффективный контроль над источниками и снизить уровень риска для здоровья водителя и пассажиров [4].

В новых транспортных средствах концентрации различных органических соединений значительно выше, чем в используемых транспортных средствах. Это можно наблюдать на основе бензола, толуола и суммы концентраций ксилолов. Хотя известно, что эти соединения представляют собой выбросы выхлопных газов, их концентрации в новых транспортных средствах значительно выше, чем в подержанных транспортных средствах. Концентрации толуола и изомеров ксилола увеличивались с увеличением пробега, но не превышали начальные концентрации.

Наличие летучих органических соединений внутри нового транспортного средства в основном связано с внутренней эмиссией из материалов, используемых для оснащения салона. Материалы, которые являются основными источниками выбросов ЛОС, включают твердые пластмассы, эластомеры, резину, натуральную или синтетическую кожу, ткани и волокна; все они могут быть упомянуты. Внутренние отделочные материалы (кожа или ткань) значительно влияют на уровни ЛОС в транспортном средстве. Например, напольные ковры могут быть одним из источников выбросов стирола, тогда как 1-бутанол и 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол характерны для интерьеров с различными пластиками, каучуков и смол. Внутреннее оборудование, а также различия в материалах, используемых в автомобиле, влияют на качество воздуха, концентрацию ЛОС [4,5].

Воздух в салоне автомобиля может быть загрязнен несколькими сотнями различных органических соединений, включая алифатические и ароматические углеводороды, производные бензола, карбонильные соединения, галогенированные производные углеводородов, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и другие.

Салон транспортного средства считается специфической внутренней средой [24-33]. Интерьер транспортного средства представляет собой закрытое пространство, в котором сосредоточены вредные соединения, даже если первоначально они присутствуют при низких уровнях концентрации или их выбросы относительно низки [29,34]. Концентрации различных соединений в пассажирском салоне обычно выше (даже в 2-3 раза) по сравнению с концентрациями этих соединений в других закрытых помещениях, где люди проводят свое время (в жилых помещениях, на рабочих местах, в общественных зданиях, больницах и т. Д.) [24,29,35,36].

Летучие органические соединения являются основными загрязнителями воздуха внутри нового автомобиля. За выброс летучих органических соединений в воздух в салоне отвечают большинство пластиков, в том числе полистирол, полиэтилен, полипропилен, полиамид, полиэфир, полиацеталь, акрилонитрил-бутадиен-стирол и другие. Следующими источниками ЛОС являются каучук, натуральная или искусственная кожа, текстиль, волокна, пенополиуретаны, покрытия, клеи и другие. Эти материалы используются для изготовления компонентов интерьера салона: приборной панели, рулевого колеса, шумоизоляции (пластик), сидений и дивана, обтекателя руля (искусственная или натуральная кожа), обивки, звукоизоляции, потолка крыши, коврик, коврик сидений. (текстиль и волокна) [16,24,25,33,35,37-40]. Наиболее часто используемым материалом в автомобильной промышленности является полиэстер, который используется, в частности, для изготовления чехлов на сиденья, коврик, ремней безопасности и других. Другими материалами, используемыми для оснащения салона автомобиля, являются, например, полиамид 6 и 6,6 и полипропилен (коврики), полиэтилен и поливинилхлорид (подголовники), полиуретан (сиденья, подголовники) [41]. Среди всех этих материалов натуральная кожа, вероятно, является крупнейшим источником выбросов летучих органических соединений [18,37].

Летучие органические соединения являются хорошо известными загрязнителями воздуха, как наружными, так и внутренними. Поскольку интерьер автомобиля рассматривается как специфическая внутренняя среда, это важный путь воздействия различных ЛОС на человека. Существование ЛОС может привести к синдрому «больного» автомобиля, особенно в новых авто. Кроме того, формальдегид и бензол могут оказывать канцерогенное действие на организм человека и, следовательно, представляют особую озабоченность. По оценкам, люди тратят около 6-8% своего времени внутри кабины транспортных средств. Поскольку проводят длительные периоды времени в автомобильных салонах для бизнеса, шоппинга, отдыха или путешествий. Принимая во внимание, что концентрации различных органических соединений в транспортных средствах могут быть в три раза выше, чем в других помещениях, долгосрочная эксплуатация пользователем автомобиля для ЛОС имеет первостепенное значение. Необходимо срочно изучить характеристики выбросов ЛОС в транспортной среде, с тем чтобы обеспечить эффективный контроль над источниками и снизить уровень риска для здоровья водителя и пассажиров [4].

В новых транспортных средствах концентрации различных органических соединений значительно выше, чем в используемых транспортных средствах. Это можно наблюдать на основе бензола, толуола и суммы концентраций ксилолов. Хотя известно, что эти соединения представляют собой выбросы выхлопных газов, их концентрации в новых транспортных средствах значительно выше, чем в подержанных транспортных средствах. Концентрации толуола и изомеров ксилола увеличивались с увеличением пробега, но не превышали начальные концентрации.

Наличие летучих органических соединений внутри нового транспортного средства в основном связано с внутренней эмиссией из материалов, используемых для оснащения салона. Материалы, которые являются основными источниками выбросов ЛОС, включают твердые

пластмассы, эластомеры, резину, натуральную или синтетическую кожу, ткани и волокна; все они могут быть упомянуты. Внутренние отделочные материалы (кожа или ткань) значительно влияют на уровни ЛОС в транспортном средстве. Например, напольные ковры могут быть одним из источников выбросов стирола, тогда как 1-бутанол и 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол характерны для интерьеров с различными пластиками, каучуков и смол. Внутреннее оборудования, а также различия в материалах, используемых в автомобиле влияют на качество воздуха, концентрацию ЛОС [4,5].

Состав летучих органических соединений, выделяемых из материалов, представляет собой довольно сложную смесь, и могут возникнуть трудности с идентификацией источника органических соединений. На такие трудности влияет тот факт, что существует множество внутренних источников выбросов ЛОС, и одно соединение может выделяться различными материалами [20]. Кроме того, некоторые металлические или другие неорганические элементы также могут быть источником выбросов органических соединений из-за накопления ЛОС на поверхности элемента и их последующего постепенного выброса [42]. С другой стороны, пористые материалы могут действовать как сорбенты, поэтому ЛОС, выделяемые из одного материала, могут адсорбироваться на поверхности другого материала [43,44].

Эмиссия от материалов, называемых «материалами, выделяющими газы», может быть разделена на первичную и вторичную эмиссию [45,46]. Предполагается, что основным выбросом ЛОС из материалов является выброс, который происходит в течение первого года после даты производства материала. Выбрасываемые ЛОС представляют собой в основном низкомолекулярные органические соединения (то есть остатки растворителя, добавки и мономеры). Вторичная эмиссия происходит в течение одного года после изготовления / введения материала в окружающую среду и в основном связана с органическими соединениями,

которые являются продуктами реакции разложения, гидролиза или окисления и другими. Концентрация соединений в результате вторичной эмиссии обычно на несколько порядков ниже, чем из первичной эмиссии [47].

Количество летучих органических соединений, выделяемых из материалов, используемых для оснащения салона автомобиля, зависит от нескольких факторов, включая температуру воздуха и относительную влажность (RH) внутри транспортного средства, соединения, выделяемые из материалов, зависят главным образом от качества отдельных этапов обработки и подвержены влиянию, среди прочего, материал и его остаточная влажность, температура формы, время пребывания, скорость охлаждения, горячие точки и т. д. [55]. Кроме того, пластмассы часто обогащаются различными добавками для достижения желаемых свойств. Среди этих добавок можно найти пластификаторы, стабилизаторы или антипирены [19].

Законодательную базу, обеспечивающую санитарно-эпидемиологическое благополучие населения как одного из основных условий реализации конституционных прав граждан на охрану здоровья и благоприятную окружающую среду, определяет Федеральный закон "О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения" от 30.03.1999 N 52-ФЗ. В статье 20 «Санитарно-эпидемиологические требования к атмосферному воздуху.

Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 13 февраля 2018 г. N 25 «Об утверждении гигиенических нормативов ГН 2.2.5.3532-18 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны"1. Утвердить гигиенические нормативы ГН 2.2.5.3532-18 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны» устанавливает срок действия гигиенических нормативов ГН 2.2.5.3532-18 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны» до 10.02.2028.

ГОСТ 8.578 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах.

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

ГОСТ 33554-2015. Автомобильные транспортные средства. Содержание загрязняющих веществ в воздухе кабины водителя и пассажирского помещения. Технические требования и методы испытаний определяет цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации, установленные ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены».

1.2. Метод газовой хроматографии и стандартизированные условия для измерения ЛОС в рабочей зоне в автомобилях

Результаты измерений химических веществ в воздухе салона автомобиля зависят от многих факторов: возраста автомобиля, материалов в автомобиле, герметичности салона (в случае утечек в двигателе / топливной системе пары бензина могут попасть из моторный отсек в салон, также с выключенным двигателем), вентиляция / кондиционирование, температура, влажность и условия окружающей среды автомобиля (тень, солнце). Поэтому, в частности, в течение последних 20 лет в исследовательских институтах и в промышленности постоянно совершенствуются методы измерения содержания ЛОС в автомобилях.

Наибольшее распространение получил метод газовой хроматографии. К достоинствам метода на сегодняшний день относятся разработанная теория и аппаратное оформление.

Применение метода газовой хроматографии позволяет:

- идентифицировать и определять количество индивидуальных компонентов сложных смесей;
- изучать различные свойства веществ и физико-химических взаимодействий в газах, жидкостях и на поверхности твёрдых тел;
- с высокой чёткостью и быстротой проводить разделение, в том числе и микропроб;
- автоматически фиксировать результаты;
- анализировать широкий круг объектов (от лёгких газов до высокомолекулярных органических соединений);
- выделять чистые вещества в препаративном и промышленном масштабе.

Анализы летучих веществ имеют погрешность измерения 15-30% и представляют собой комбинацию неопределенностей путем отбора проб воздуха, калибровки с эталонными веществами, подготовки проб и аналитического оборудования. Для снижения данных погрешностей, для точности идентификации и определения количественного состава индивидуальных компонентов сложных смесей важно соблюсти все условия и требования как к применению данного метода, так и к отбору материалов при проведении проб.

Средой для сбора ЛОС при проведении проб обычно являются сорбционные трубки Tenax TA. Их использование позволяет связывать как полярные, так и неполярные летучие органические вещества, или комбинированные фильтры с активированным углем. Летучие органические вещества (VVOCs, VOCs и SVOCs) собираются на фильтре с высоким сродством, который обычно состоит из графит-сажи (Carbograph D1) или пористого полимера 2,6-дифениленоксида (Tenax TA) с последующий анализ

методом термической десорбции (TD), газохроматографического разделения (GC) и определения ионизации пламени либо с помощью (FID), либо с помощью масс-спектрометрии (MS). В дополнение к идентификации ЛОС по времени удерживания и эталонному времени удерживания, идентификация неизвестных веществ может быть проведена с использованием их масс-спектров и сравнения с базами данных Wiley и NIST MS. Вещества могут быть определены количественно с использованием чистых эталонных веществ для калибровки или в виде толуольных эквивалентов, где, согласно оценкам, вещество имеет тот же коэффициент отклика обнаружения, что и толуол. Стандартными методами испытаний, обычно используемыми для измерений ЛОС, являются VDA-278, EPA TO15 и ISO 16000-6 [7].

Очень летучие альдегиды, такие как формальдегид, ацетальдегид, пропанал и бутанал, являются VVOCs и не могут быть проанализированы с помощью газового хроматографа (ГХ), поэтому их количественно определяют путем сбора и деривации с динитрофенилгидразином (DNPH) с последующей экстракцией и анализом. Пробы воздуха собирают на DNPH-пробирках, а альдегиды анализируют ВЭЖХ (жидкостной хроматографией) с УФ-детектированием. Стандартными методами испытаний, обычно используемыми для сбора и анализа карбониллов (альдегидов и кетонов), являются VDA-277, EPA TO11A и ISO 16000-3. ISO 12219-1 (2012) указывает, что ЛОС собираются на Tenax TA и измеряются ГХ в соответствии с ISO 16000-6, а карбонилы собираются на DNPH и измеряются ВЭЖХ в соответствии с ISO 16000-3. Метод испытаний General Motors GMW15654 (2013) содержит подробные спецификации для отбора проб воздуха и параметры анализа для определения концентраций ЛОС внутри автомобиля, где автомобиль испытывается в соответствии с ISO 12219-1 [8].

Исследования качества воздуха в автомобиле по ISO проводятся либо при температуре окружающей природной среды в тени, либо при повышенной температуре в режиме парковки на солнце (искусственно: при

освещении лампами в зале или камере). Только два исследования были проведены в камерах, где окружающая среда вне автомобиля контролируется путем регулирования температуры, влажности, скорости воздуха, потока воздуха и подачи чистого фильтрованного воздуха. Некоторые исследования проводятся в режиме вождения, но они не относятся к новым автомобилям и не проводятся в контролируемых условиях в камере [7].

Выбросы ЛОС из материалов в салонах автомобилей зависят от воздушного потока в салоне и скорости воздуха над материалами. При движении на высокой скорости и/ или с максимальной вентиляцией автомобиля, воздушный поток в салоне значительно выше, чем при движении на низкой скорости. Исследовательский центр Toyota опубликовал отчет, описывающий методы их измерения, и здесь ЛОС измеряются при включенной системе кондиционирования воздуха и в режиме рециркуляции в качестве типичного сценария использования загрязнением воздуха в городских условиях. ISO 12219-1 (2013) устанавливает воздушный поток в климатической камере как минимум 2 ч^{-1} , но не определяет скорость окружающего воздуха. Поскольку автомобильные кабины не являются полностью герметичными, воздушный поток в автомобиле может увеличиваться с увеличением скорости воздуха в окружающей среде. Большинство эталонов измеряли ЛОС в припаркованном автомобиле в режиме окружающей среды, но не измеряли воздушный поток в автомобиле или скорость ветра в окружающей среде. Из измерения климатической камеры обнаружили корреляцию между общей концентрацией полу летучих органических соединений (TVOC) и воздушным потоком в кабине как функцией скорости воздуха в окружающей среде. Когда скорость воздуха увеличивается от $0,1$ до $0,7 \text{ м / с}$, скорость воздушного потока увеличивается от $0,15$ до $0,67 \text{ ч}^{-1}$, тогда как концентрации TVOC уменьшаются с 1780 до 1201 мкг / м^3 . При скорости $0,3 \text{ м / с}$ измеряли расход воздуха в автомобиле $0,41 \text{ ч}^{-1}$ с концентрацией TVOC 1201 мкг / м^3 . Измерения ЛОС в одном

новом и двух подержанных автомобилях проводились с контролируемой скоростью воздуха в кабине, не превышающей 0,3 м / с, но, к сожалению, результаты измерений были указаны только для 20 ЛОС, обнаруженных в самых высоких концентрациях. Измерения показали, что уровни TVOC могут варьироваться примерно до 50% в зависимости от скорости ветра или воздуха в окружающей среде автомобиля, а также от влияния потока воздуха из системы вентиляции автомобиля [10].

В течение нескольких лет в немецкой VDA (Verband der Automobilindustrie) применялись международно признанные методы определения выделения запахов (VDA-270) и летучих веществ, в т.ч. ЛОС (VDA-278) из материалов и компонентов, используемых в автомобилях. В Китае действует добровольный национальный стандарт (GB / T 27630-2011) для проверки выбросов отдельных летучих органических соединений и альдегидов из материалов, предназначенных для автомобилей. Соответственно, несколько производителей автомобилей разработали свои собственные методы, процедуры испытаний и критерии приемлемости для выделения ЛОС и запаха, которые не являются общедоступными. Примеры применения этих процедур: материалы Volvo были сертифицированы Oeko-Tex 100, т.е. измерены на выбросы летучих органических соединений и запах, а компания Ford провела тестирование на аллергию на нескольких моделях, то есть на содержание аллергенов, некоторые из которых могут быть ЛОС [3].

Японская ассоциация автопроизводителей (JAMA) использовала аналогичный метод испытаний с 2007 года, который в настоящее время заменен стандартом ISO 12219-1 для автомобилей. Согласно ISO 12219-1 автомобиль либо деталь помещается в испытательную камеру при температуре 23°C и относительной влажности 50%.

Метод JAMA отличается от метода ISO тем, что образцы не отбираются в режиме окружающей среды до тех пор, пока автомобиль не

прогрееется. В режиме парковки пробы воздуха отбираются после 4,5 часов нагревания, т. Е. Более 1 часа нагревания. В режиме движения пробы воздуха собираются в течение первых 15 минут в автомобилях с работающими двигателями и кондиционерами, настроенными на рециркуляцию воздуха, то есть в автомобиле нет воздушного потока. В режиме движения пробы воздуха собираются в течение 30 минут в грузовиках и в течение 120 минут в автобусах [5].

Согласованный на международном уровне стандарт ISO 12219-4:2013 («Interior air of road vehicles - Part 4: Method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials - Small chamber method», IDT) описывает процедуру измерения содержания ЛОС в салонах автомобилей и деталей салона, включая физические параметры, которым автомобиль должен соответствовать. Стандарт ISO/IEC 27001 относится к международным стандартам по информационной безопасности. Идентичный ему ИСО 12219-4-2015 «Воздух внутреннего пространства автотранспортных средств. Часть 4. Метод определения выделений летучих органических соединений материалами внутренней отделки и деталей салона. Метод с применением небольшой камеры» подготовлен Открытым акционерным обществом "Научно-исследовательский центр контроля и диагностики технических систем" (АО "НИЦ КД") на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4. Внесен Техническим комитетом по стандартизации ТК 457 «Качество воздуха»; утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 12 октября 2015 г. N 1540-ст. (Переиздание. Август 2019 г.)

Во введении к документу сказано, что мониторинг выделений внутренними компонентами отделки автотранспортного средства (АТС) может проводиться несколькими способами. Выбор способа зависит от цели исследования, состава и типа материала. Так, для получения данных по

выделениям ЛОС от собранных узлов необходимо применять эмиссионные камеры или эластичные емкости, имеющие достаточную вместимость для размещения в них собранного узла. Это также может оказывать влияние на продолжительность испытания: от несколько часов до нескольких суток в зависимости от времени установления равновесия и требований соответствующего протокола испытаний.

Данный метод, в том числе, позволяет произвести сравнения выделений от различных сборок по отношению к конкретным выделениям ЛОС; получать конкретные данные о выделении ЛОС.

Таким образом, метод газовой хроматографии является теоретически разработанными обоснованным методом анализа. Именно развитие теории и практики газовой хроматографии способствовало повышению точности и скорости исследований, необходимых в различных областях современной промышленности, способствуя ее развитию, в том числе в обеспечении безопасности используемых и разрабатываемых материалов.

К несомненным достоинствам метода газовой хроматографии относятся экспрессность, высокая точность, чувствительность, возможность автоматизации. С помощью этого метода могут быть решены многие проблемы анализа при выборе хроматографической системы и рабочих условий. Качество, универсальность и гибкость метода во многом определяется существующим техническим уровнем аппаратуры. Если в качественной газовой хроматографии надежная идентификация компонентов анализа пробы может быть чаще всего обеспечена лишь сочетанием с другими независимыми аналитическими методами, то количественный газохроматографический анализ может рассматриваться как самостоятельный аналитический метод, дающий результаты, не вызывающие сомнений.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Оборудование к проведению методики термодесорбции/газовой хроматографии для оценки содержания летучих органических соединений в материалах салона автомобиля

Термодесорбция является одним из методов экологического контроля. Термодесорбция включает статический парофазный анализ; твердофазную микроэкстракция; динамический парофазный анализ.

Термодесорбция имеет следующие области применения: проведение анализа воздуха; тестирование ЛОС выделяющихся из материалов (в оценке строительных и отделочных материалов, товаров народного потребления, упаковки, отделки салонов автомобилей); при анализе ароматических соединений и пищевых добавок (пищевая продукция, парфюмы, косметика); при анализе высокотоксичных и отравляющих веществ; при проведении пожаро-технических экспертиз.

Использование метода термодесорбции позволяет анализировать следующие вещества (Источник: Indoor air quality: organic pollutants. EURO reports and studies no 111. World Health Organization - Copenhagen, 1989):

- высоколетучие органические соединения (ВЛОС), температура кипения которых находится в диапазоне от -100°C до 50°C (С2-С5, ацетальдегид, винилхлорид, дихлорметан...);
- летучие органические соединения (ЛОС) с температурой кипения от 50°C до 250°C (С6-С13, метилэтилкетон, толуол, фенол, хлорбензол...);
- среднелетучие органические соединения (СЛОС) с температурой кипения от 250°C до 400°C (С14 и выше, фталаты, ПАУ...).

Хроматография – это метод исследования газовых, жидкостных, паровых или растворенных веществ путем их физико-химического разделения на монокомпоненты. Применение хроматографического анализа активно практикуется в лабораториях и промышленности с целью

комплексного исследования многокомпонентных смесей, контроля качества производства, выделения индивидуальных компонентов, разделения рассеянных и редких элементов.

Хроматография в настоящее время занимает первое место среди всех аналитических методов. Хроматография позволяет одновременно проводить идентификацию компонентов смеси, их количественное определение, возможность разделения близких по свойствам веществ, что в дальнейшем упрощает их идентификацию, позволяет количественно определять их массу, концентрацию любыми химическими, физическими и физико-химическими методами. Высокая эффективность, экспрессность метода, связанные с возможностью автоматизации для получения объективной информации, изучения физико-химических свойств соединений; возможность определения широкого интервала концентрации соединений являются достоинствами хроматографического анализа. Метод хроматографии применяют для контроля и автоматического регулирования технологических процессов.

Разработаны разные методы хроматографии, которые позволяют разделять и определять от смесей газов до смесей высокомолекулярных соединений, представлены тремя основными направлениями: ионная хроматография; газовая хроматография; жидкостная хроматография.

Жидкостная хроматография используется для анализа, разделения и очистки синтетических полимеров, лекарственных препаратов, детергентов, белков, гормонов и др. биологически важных соединений. Газовая хроматография используется для анализа сложных газовых веществ путем их дифференцирования на монокомпоненты.

Газовый хроматограф работает согласно общим принципам хроматографии: элементы смеси распределяются между двумя фазами: подвижной (элюентом) и неподвижной. Для газового хроматографа характерно проведение исследований, где в качестве подвижной фазы выступает газ или пар. Чаще всего в качестве элюента выступают гелий, водород и азот. Неподвижной фазой может быть как твердое тело (тогда речь

идет о газообсорбционной хроматографии), так и жидкое вещество (в таком случае, принято говорить о газожидкостной хроматографии).

Необходимое оборудование: газовые пипетки, мешки, канистры, сорбционные трубки - представлено на рисунке 2.

Сорбционные трубки могут быть представлены двух видов: однослойные сорбционные трубки, которые используются для отбора определенной группы соединений, и многослойные (комбинированные) сорбционные трубки, которые используются для отбора широкого спектра соединений.



Рисунок 2 – Оборудование, необходимое для термодесорбции/ газовой хроматографии

Оборудование, применяемое для анализа:

1. Камера для испытаний VCE 1000. Обладает герметичностью, химически инертная и оборудована вентилятором для обеспечения воздухообмена и однородности смеси (Рисунок 3). Имеет возможность регулирования температуры и относительной влажности с высокой точностью. Для определения и вычисления VOC, порожденных продуктом испытания, камера испытания снабжена средством отбора воздуха, которое позволяет захватить образец из атмосферы в ходе цикла нагрева. По объему

камера почти совпадает с салоном автомобиля, поэтому детали помещаются в том количестве и объеме, как и в салон автомобиля.



Рисунок 3 - Испытательная камера для определения выброса веществ,
модель VCE 1000

Для отбора проб на наличие летучих органических соединений используется насос «GilAir plus STP» (Рисунок 4). Данный насос обладает возможностями:

- Определять расход воздуха от 20 см³/мин до 5100 см³/мин.
- Оснащена источником питания батарея или DC.
- Имеет систему для отбора пробы воздуха.
- Способна корректировать скорость потока, объем воздуха и производительность потока.
- Обладает функцией таймера с возможностью отключения после набора заданного объема воздуха.



Рисунок 4 – Насос «GilAir plus STP»

Количество воздуха фиксируется в помощью расходомера «Defender 530+» (Рисунок 5). Его возможностями:

- Время на измерение: 1-15 сек
- Тип измерений: одиночный, непрерывный или импульсный
- Диапазон от 5 см³/мин до 30 000 см³/мин



Рисунок 5 – Калибратор расхода газа «Defender 530+»

Отбор проб для исследования на ЛОС производится в сорбционные трубки. Сорбционные трубки, применяемые в газовой хроматографии, превосходно подходят для поглощения органических загрязнителей из воздуха. Адсорбированные загрязнители под воздействием высокой температуры переносятся газом носителем в хроматографическую колонку, и количественно определяется с помощью пламенно-ионизационного детектора. Преимуществами данной техники являются чувствительность и количественное восстановление, как и превосходная стабильность образца и удобство отбора проб [11].

Мы использовали сорбционные трубки Tenax TA. Сорбционные трубки Tenax-TA представляют собой пористый полимер, наполняющий стеклянные трубки (рисунок 6), которые служат для отбора проб воздуха рабочей зоны и атмосферного воздуха. Отличаются высоким температурным пределом (275-300 °С) и высокими свойствами к удержанию загрязняющих компонентов.



Рисунок 6 – Трубка Tenax TA

Отбор проб на альдегиды производится в картридж DNPH (Рисунок 7). Альдегиды и кетоны, содержащиеся в воздухе, собираются путем пропускания воздуха через картридж, содержащий 2,4-динитрофенилгидразин (DNPH). Карбонильные соединения реагируют с DNPH с образованием гидразонов, которые иммобилизуются на картридже. Эти соединения могут быть легко вымыты из картриджа с ацетонитрилом и проанализированы с помощью ВЭЖХ.



Рисунок 7 – Картридж DNPН

2. Инструмент для анализа трубок Tenax- масс-селективный детектор Agilent 5977B MSD / 7890B GC представлен на рисунке 8.



Рисунок 8 – Масс-селективный детектор Agilent 5977B MSD / 7890B GC

С помощью прибора обеспечивается получение высококачественных классических спектров ХИ, включающих в себя молекулярные ионы-аддукты. В приборе можно использовать различные газы-реагенты.

К инструменту для подготовки проб относится термодесорбер UNITY 2 Markes, представленный на рисунке 9.



Рисунок 9 – Термодесорбер UNITY 2 Markes

3. Инструмент для анализа картриджей DNPН - высокоэффективный жидкостной хроматограф Agilent (Рисунок 10).



Рисунок 10 – Высокоэффективный жидкостной хроматограф Agilent

4. Необходимые вспомогательные материалы: чистый азот 99.99999%; стандартный образец толуол 99.9%; производные от DNPН (стандарты:

Коммерческий раствор из смеси 13 альдегидов и кетонов (Carbonyl-DNPH Mix 1, фирмы Sigma-Aldrich,); капиллярная колонка, неполярная капиллярная колонка в стационарной фазе: 5% фенилметил силоксан длиной в 50м; неполярная хроматографическая колонка (Poroshel 120 (C18)4 μm); ацетонитрил качества HPLC; очень чистая бидистиллированная вода.

В выборе и разработке методик оценки учитываются следующие тенденции и требования: наличие большого числа загрязнителей, не только в рамках методик аналитического контроля; высокая ответственность и достоверность результатов; высокая точность измерений; ограниченное финансирование; минимизация ошибок при выполнении измерений; повышение производительности и автоматизация; коммерческое использование аналитического оборудования.

В последнее время внимание уделялось повышению скорости анализа, разрешающей способности и автоматизации измерения, а также разработке и совершенствованию программного обеспечения, обработки данных и генерации отчетов (рисунок 11). Системы данных хроматографии на базе интеграторов и персональных компьютеров сделали интерпретацию данных относительно незначительной задачей. Лабораторные системы управления информацией позволяют химику или руководителю лаборатории контролировать анализ проб после того, как они были помещены в прибор и подвергнуты различным методам.

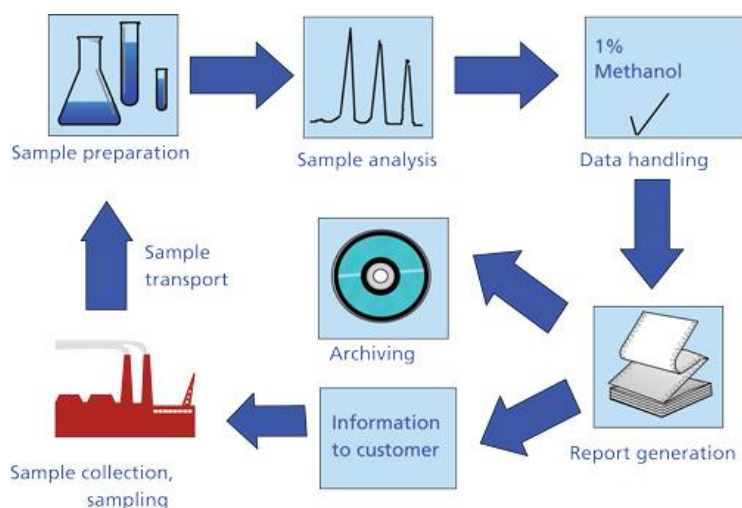


Рисунок 11: Блок-схема анализа образца.

Методики и результаты анализа, включая хроматограммы, записываются на жесткий диск компьютера, что позволяет хранить большие объемы информации, и подвергать их анализу, выводить на экран монитора, распечатывать.

Подготовка сорбционных трубок

Перед каждой серией испытаний проводят обязательную очистку сорбционных трубок Tenax. Очистка трубок осуществляется путем помещения адсорбирующих трубок в печь (Рисунок 12) при температуре $300^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ и продувания нейтральным газом в течение 2 часов.



Рисунок 12- Печь для очистки трубок Tenax

После возврата к комнатной температуре (всегда под потоком азота) трубки вынимаются из печи и сразу же закупориваются с помощью винтов Swagelok. Выполнялась проверка чистоты адсорбента с помощью анализа TDS/MS. Адсорбент считается "чистым", когда на хроматограмме не остается остаточных пиков. Затем пробирки хранятся при комнатной температуре (до 2 недель).

Подготовка насосов

Вставляются "чистые" трубки в насос и проверяется герметичность установки. Подготавливается как минимум 2 пробирки на каждый образец (тест на повторяемость). С помощью интегрированного ПО программируется поток в соответствии с контрольным перечнем рабочего цикла. Проверяется расход с помощью откалиброванного расходомера.

Затем герметично подсоедините комплект “картриджи/трубки + насос” к отводу точки отбора проб с помощью гексагональной трубки

Отбор проб:

Таблица 1- Циклы камеры

Время (ч:мин)	Температура (°C)	Обновляемый воздух (час-1)	Температура точки росы (°C)	Влажность (% при 65°C)	Комментарий
-1:00	80	0,6	10,4	7 ± 2	Предварительное кондиционирование
0:00	70	0,6	10,4	7 ± 2	Установка детали
2:30	70	0,6	10,4	7 ± 2	Начало отбора проб
4:50	70	0,6	10,4	7 ± 2	Конец цикла

-запускаем цикл предварительного кондиционирования, (температура =70°C, температура точки росы 10,4 °C, обновление воздуха = 0,4 ч-1)

-после того, как температура, влажность и скорость замещения воздуха устанавливаются в камере, извлеките деталь из упаковки и поместите ее в камеру, убедившись, что она не касается стенок камеры, и начните испытание (температура =70°C, температура точки росы 10,4 °C или влажность = 7% ± 2% при 70°C, обновление воздуха = 0,6 ч⁻¹),

-подождите 2 часа 30 минут после начала теста, а затем начните брать пробы из среды испытательной камеры. Каждая проба ЛОС должна быть продублирована объемами отбора проб, следующие:

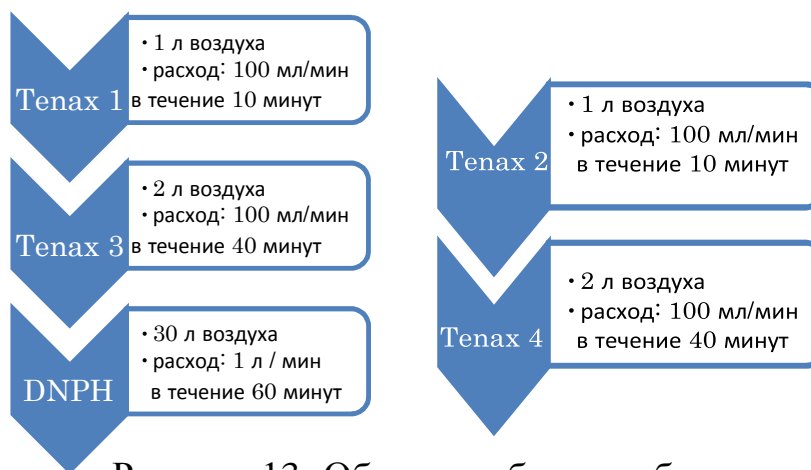


Рисунок 13- Объемы отбора проб

-после завершения отбора проб пробоотборные трубки Tenax закрываются винтами Swagelock.

Фиксируется величина объема воздуха, отобранного для каждой трубки и для картриджа.

Хранение картриджей DNPH и трубок Tenax

Картриджи DNPH (до или после отбора проб) хранятся в холодильнике-морозильнике (при температуре ниже 4°C).

После отбора проб пробоотборные трубки Tenax хранятся при температуре окружающей среды 23±5 °С до тех пор, пока их не используют для анализа.

Анализ проводится в максимально короткие сроки, максимум 2 недели для картриджей DNPH и 4 недели для трубок Tenax

Подготовка хроматографических колонок

Кварцевые капиллярные колонки диаметром 0,53 мм устанавливают в термостат хроматографа. Колонки кондиционируют с газом-носителем в

режиме программирования температуры со скоростью 5-8°C/мин до максимально допустимой рабочей температуры (около 200 - 230 °С) и еще 0,5 - 1,0 час при конечной температуре.

Подготовка хроматографа

Подготовка хроматографа к работе проводят согласно инструкции по эксплуатации.

Ссылки на нормативы

— ISO 12219-2: воздух внутреннего пространства автотранспортных средств - Часть 2: проверочный метод для определения выделений летучих органических соединений из внутренней отделки и деталей салона автомобилей - Метод с применением пакета

— ISO 12219-4: воздух внутреннего пространства автотранспортных средств - Часть 4: Метод определения выделений летучих органических соединений из внутренней отделки и деталей салона автомобилей - Метод с применением небольших камер.

— ISO 16000-6: Воздух замкнутых помещений. Часть 6. Определение летучих органических соединений в воздухе замкнутых помещений и испытательной камеры путем активного отбора проб на сорбент Tenax TA® с последующей термической десорбцией и газохроматографическим анализом с использованием МСД или МСД/ПИД.

— ISO 16000-3: Воздух замкнутых помещений. Часть 3. - Определение содержания формальдегида и других карбонильных соединений - Метод активного отбора проб.

— ISO 16017-1: Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом.

2.2 Подготовка деталей к анализу

Используемый в эксперименте метод испытаний основан на стандарте ISO 12219-4.

При использовании метода термодесорбции особое внимание уделяется подготовке проб для анализа. Существует 2 метода отбора проб: пассивный (рисунок 14) и активный (рисунок 15).

- Масса диффундировавшего вещества m определяется первым законом диффузии Фика:

$$m = D \cdot \frac{A}{L} \cdot (C_{\infty} - C_0) \cdot t$$

- D – коэффициент диффузии;
- A – площадь сечения трубки;
- L – расстояние до сорбента.

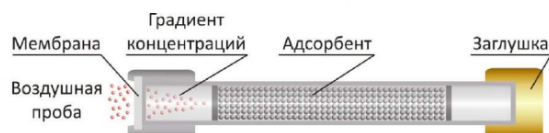


Рисунок 14 – Пассивный отбор проб при термодесорбции

- Масса сорбированного вещества m определяется объемом пропущенного воздуха:

$$m = C \cdot V$$

- C – концентрация вещества;
- V – объем пробы.

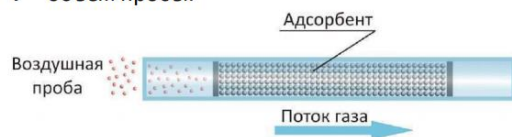


Рисунок 15 – Активный отбор проб при термодесорбции

Условия для проведения анализа

Аналитические условия собраны в таблице 2.

Таблица 2 – Аналитические условия для TD/GC/MS

		Анализ ЛЮС	Калибровка	Обязательно
TD	Температура клапана	300°C		Нет
	Температура трубки	300°C		Нет
	Время десорбции трубки	50 мин (процедура десорбции в 2 стадии)	25мин (процедура десорбции в 2 стадии)	Нет
	Продувочная трубка	3 мин		Нет
	Скорость делителя входящего потока	50 мл/мин		Нет
	Скорость делителя выходящего потока	50 мл/мин		Нет
	Расход при десорбции	50 мл/мин		Нет
	Давление на входе в колонку	Средний расход 1,3 мл/мин 14 PSI (25 PSI, при использовании MSvent)		Нет
	Фаза улавливания	Мониторинг воздуха		Нет
	Криогенная температура	- 30°C		Нет
	Температура нагрева ловушки	300°C		Нет
	Рампа нагрева ловушки	50°C/с		Нет
	Время нагрева ловушки	30 мин		Нет
	Газ-носитель	Гелий 5.0		Нет
GC	Капиллярная колонка	Неполярная капиллярная колонка (длиной 50 м и неподвижной фазой): 5% фенил метилсилоксан)		Да
	Программирование температуры GC	50°C в течение 2 мин 3°C/мин до 92°C 5°C/мин до 160°C 10°C/мин до 280°C 280°C в течение 10 мин		Нет
	Линии передачи T°	300°C		Нет
MS	Сканирование	От 29 до 520 uma		Нет
	Меж сканирование	0,3с		Нет
	Время между сканированиями	0,1с		Нет
	Порог MS	100		Нет

Качественный и полуколичественный анализ ЛЮС проводится на полной хроматограмме (TIC), полученной с помощью масс-спектрометрии.

Также выполняется холостой анализ системы перед каждой серией и между каждым образцом детали.

Калибровка масс-спектрометра проходит поверку перед каждой серией (калибровочный коэффициент напечатан и заполнен вместе с остальными анализами).

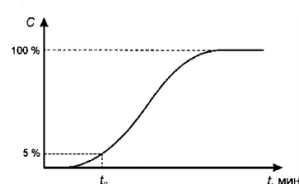
Проверка чистоты адсорбента выполняется с помощью анализа TDS/GC/MS. Адсорбент считается "чистым", когда на хроматограмме не остается остаточных пиков.

Затем пробирки хранятся при комнатной температуре, продолжительность хранения составляет до 2-х недель.

2.3 Отбор проб

При анализе данных, полученных методом термодесорбции/газовой хроматографии, учитывается «проскок» пробы (рисунок 16) и гарантированный объем пробы для сорбционных трубок (рисунок 17).

- Объем «проскока» – это объем газовой смеси, который может быть пропущен через сорбционную трубку до того, как содержание элюированного вещества достигнет уровня 5% его содержания в исходной смеси.



$$V_B = F \cdot t_B$$

- Гарантированный объем пробы – рекомендуемый максимальный объем отбираемой пробы. Гарантированный объем пробы не должен превышать 70% объема «проскока».

Рисунок 16 – «Проскок» пробы»

Гарантированный объем пробы для сорбционных трубок (115 мм x 6 мм) при 20 °С

	Carbopack C	Tenax TA	Carbopack B	Chromosorb 106	Carbosieve III
Метан	0.0001	0.0006	0.0008	0.001	0.03
Этан	0.0007	0.002	0.003	0.005	0.6
Пропан	0.0017	0.015	0.03	0.09	2.6
Бутан	0.01	0.1	0.2	0.6	17
Пентан	0.06	0.5	1.1	5.6	160
Гексан	0.3	3.2	8	30	
Гептан	1.7	17	45	162.5	
Октан	7	80	750	1038	
Нонан	25	200	7000	7000	
Декаан	125	390	80000	37000	
Ундекан	620	1260	200000		
Додекан	3000	5000			
Тридекан	9000	12500			
Тетрадекан	28000	30000			
Пентадекан	58000	57000			
Тип сорбента	Слабый		Средний		Сильный

Рисунок 17 – Значения гарантированного объема пробы

При проведении испытания обязательно соблюдаются следующие требования к хранению картриджей DNPН и трубок Tenax:

1. Картриджи DNPН (до или после отбора проб) хранятся в холодильнике морозильнике (при температуре ниже 4°С).
2. После отбора проб пробоотборные трубки Tenax хранятся при температуре окружающей среды 23+/-5°С до тех пор, пока их не используют для анализа.
3. Анализ проводится в максимально короткие сроки, максимум 2 недели для картриджей DNPН и 4 недели для трубок Tenax.

В таблице 2 приведены значения продолжительности каждого цикла метода исследования.

Таблица 3 -Циклы камеры

Время (ч:мин)	Температура (°С)	Обновляемый воздух (час ⁻¹)	Температура точки росы (°С)	Влажность (% при 65°С)	Комментарий
-1:00	80	0,6	10,4	7 ± 2	Предварительное кондиционирование
0:00	70	0,6	10,4	7 ± 2	Установка детали
2:30	70	0,6	10,4	7 ± 2	Начало отбора проб
4:50	70	0,6	10,4	7 ± 2	Конец цикла

Методика исследования. Циклы.

1. Цикл предварительного кондиционирования. Требования: температура =80°C, температура точки росы 10,4°C, обновление воздуха=0,6ч⁻¹.

2. Запуск испытания. После того, как температура, влажность и скорость замещения воздуха устанавливаются в камере, деталь извлекается из упаковки и помещается в камеру. При этом она не должна касаться стенок камеры. Испытание начинается после установления температуры =65°C, температуры точки росы 10,4°C или влажности =5%±2% при 65°C, обновлении воздуха =0,4ч⁻¹).

3. Проведение испытания детали в камере с установленными условиями составляет 2 часа 30 минут после начала теста.

4. Забор пробы из среды испытательной камеры. При этом каждая проба ЛОС должна быть продублирована объемы отбора проб по рекомендуемому.

5. Завершение испытания. После завершения отбора проб пробоотборные трубки Tenax закрываются винтами Swagelock. Фиксируется величина объема воздуха, отобранного для каждой трубки и для картриджа.

К соединениям, определяемым данным способом относятся: формальдегид, ацетальдегид, акролеин, бензол, толуол, этилбензол, ксилол, стирол, тетрадекан, ди-Н-бутилфталат, ди-2-этилгексилфталат.

Для подготовки стандартизированных растворов трубок Tenax со смесью Стандарт 50 ЛОС, используется две смеси-Стандарт по 1 мл для калибровочной кривой:

- 1 стандартизированный раствор при 100 мкг/мл (Раствор S1);
- 1 стандартизированный раствор при 1000 мкг/мл (Раствор S2).

Далее готовится 2 стандартизированных раствора с помощью промышленного раствора толуола 5000мг/мл:

- раствор S2: в градуированную колбу объемом 5мл введите 1 мл промышленного раствора (5.3.2) с помощью пипетки. Добавляется метанол до мерной линии и доводится до однородности.

- Раствор S1: в градуированную колбу объемом 10 мл вводится 1 мл раствора S2 с помощью пипетки. Добавляется метанол до мерной линии, и доводится до однородности.

Из 99,9% чистого толуола следующим образом готовится 2 стандартизированных раствора: растворы готовятся в соответствии с правилами лабораторной защиты, которые неразрывно связаны с применением химических продуктов (должны применяться защитные очки, перчатки и спецодежда, включена вытяжка).

- Раствор S1: в градуированной колбе объемом 50 мл взвешиваются 5 мг толуола с помощью точных весов. Добавляется метанол до мерной линии и доводится до однородности.

- Раствор S2: в градуированной колбе объемом 50 мл взвешивается 50 мг толуола с помощью точных весов. Добавляется метанол до мерной линии и доводится до однородности.

Растворы хранятся в холодильнике (от 4 до 10°C). Они пригодны для использования в течение 3 месяцев.

Подготовка к калибровке трубок, заполненных Tenax

Перед подготовкой к калибровке трубки Tenax вынимаются из холодильника растворы и выдерживаются 30 минут при температуре окружающей среды. Вначале вводится наименее концентрированный раствор, для избегания возможного загрязнения и предотвращения загрязнения шприца.

Протокол впрыска:

- ранее кондиционированная трубка Tenax подключается устройству впрыска.

- Подсоединяется электронный расходомер к концу трубки Tenax.

- Включается подача инертного газа.

- Регулируем расходомер от 100 мл/мин до 500 мл/мин. Выбранный расход должен иметь точность ± 5 мл/мин.

- С помощью шприца объемом 1 мкл, берем пробу

стандартизированного раствора в объеме, указанном в таблице ниже.

- Во время забора не допускается образование пузырей. Для этого: вставляем шприц в устройство впрыска; вводим объем шприца, оставляем шприц в устройстве на 10 секунд; снимаем трубку Tenax. Трубка Tenax готова к анализу.

- Повторяются описанные выше операции для 2-ой и 3-ей трубки Tenax.

- Перед возобновлением нового впрыска в трубку Tenax следует промыть шприц несколько раз метанолом в объеме 1 мкл.

Получаем как минимум 4 точки калибровки, по 3 повторения для каждого значения.

Объемы для каждого раствора, вводимого в трубки адсорбента, суммируются в таблице ниже (таблица 3):

Таблица 4 - Стандартизированные растворы

Раствор	Объем впрыска (мкл)	Масса каждого вводимого соединения (мкг)
S1	3	0,05
S1	1	0,1
S2	0,5	0,5
S2	0,5	0,5

При подготовке к каждой пробе сорбционные трубки выдерживали в термодесорбере при температуре равной 280 °С в течение 10 минут при расходе газа-носителя 100 мл/мин.

Направление потока газа-носителя должно быть обратным направлению оттока газа-носителя при отборе проб из сорбционных трубок Tenax. С целью подтверждения того, что термическая десорбция при холостом опыте незначительна, анализировали подготовленные трубки, установив обычный режим хроматографического анализа. Если уровень холостых показаний неприемлем, то повторяли процедуру подготовки трубок. Трубки герметично закрывали с помощью металлических

завинчивающихся крышек с прокладкой из тефлона и хранили в герметичных контейнерах. После проведения анализа пробы трубки сразу же можно использовать повторно для отбора другой пробы. Если перед повторным использованием трубок проходил достаточный период времени или трубки планировали использовать в скором времени для отбора других веществ, то дополнительно проверяли значение холостого опыта в соответствии с техническими рекомендациями. Результат засчитывался, если при нагревании сорбционной трубки Тенах-ТА до 250 °С на хроматограмме юыла видна лишь нулевая линия, не было пиков индивидуальных ЛОС, которые входят в состав полимера при его синтезе. Это свидетельствовало о чистоте сорбента Тенакса ТА как материала для ловушки ЛОС.

Ввод пробы в сорбционную трубку осуществлялся с помощью устройства ввода в сорбционную трубку. Вводили микрошприц в адаптер до упора и дозировали 1 мкл раствора искомого вещества в сорбционную трубку. Вынимали микрошприц из адаптера и продувочным газом отдували растворитель из сорбционной трубки. Время отдувки рассчитывали в зависимости от используемого растворителя при приготовлении жидкой смеси, а также от типа сорбционной трубки. После продувки сорбционную трубку снимали с устройства и перекрывали вентиль подачи газа, повернув его по часовой стрелке до упора. После этого трубку помещали в термодесорбер.

2.4. Анализ картриджей DNPН методом ВЭЖХ

Технология подготовки отобранных образцов включает:

- закрепление картриджа для отбора проб DNPН под стеклянным шприцем Lue;
- добавление в шприц 2 мл ацетонитрила, измеренного с помощью пробирки;
- сбор элюат капля за каплей в мерную колбу объемом 2 мл;

добавление 2 мл ацетонитрила;

- перенос анализируемых растворов в клапаны пробоотборников с помощью Пастеровских пипеток (используется по одной пипетке на раствор).

Обязательным условием для проведения анализа выступает использование адаптированных условий для колонки, которые позволяют получить хорошее разделение смеси из 13 альдегидов и кетонов, полученных с помощью DNPH. Длина волны поглощения детектора составляет 360 Нм.

Подготовка производных стандартизированных растворов DNPH, выбранных для калибровки, адаптируется к измеряемому содержимому. Для этого подготавливаем 4 стандартизированных раствора следующим образом:

- S1: в мерную колбу объемом 10 мл наливаем 1 мл промышленного раствора с помощью пипетки. Доливаем ацетонитрил до отметки наполнения и доводим до однородности.

- S2: в мерную колбу объемом 25 мл наливаем 5 мл раствора S1 с помощью пипетки. Доливаем ацетонитрил до отметки наполнения и доводим до однородности.

- S3: в мерную колбу объемом 5 мл наливаем 500 мкл раствора S1 с помощью микропипетки. Доливаем ацетонитрил до отметки наполнения и доводим до однородности.

- S4: в мерную колбу объемом 10 мл наливаем 500 мкл раствора S1 с помощью микропипетки. Доливаем ацетонитрил до отметки наполнения и доводим до однородности.

Растворы хранятся в холодильнике (от 4 до 10°C). Они могут храниться в течение 3-х месяцев. Переносим стандартизированные растворы для анализа во флаконы-пробоотборники с помощью Пастеровских пипеток. Флаконы, заполненные стандартизированными растворами, можно использовать дважды, при условии, что они хранятся

в холодильнике (4 -10°C) между двумя циклами анализов.

Концентрации карбонильных соединений в различных стандартизированных растворах заполняются в таблице ниже (таблица 5):

Таблица 5 - Стандартизированные растворы

Стандартизированный раствор	[аналитическая концентрация] / объем ацетонитрила	
	Концентрация непроизводного формальдегида (мкг/мл)	Концентрация прочих непроизводных соединений (мкг/мл)
S1	3	2
S2	0,8	0,4
S3	0,4	0,5
S4	0,3	0,1

Выполнение операций происходит в следующем порядке: вначале впрыскивается ацетонитрил, чтобы промыть колонку и стабилизировать систему. Вводятся стандартизированные растворы, а затем каждый раствор анализируется дважды. Стандартизированный дочерний раствор (например, S2) вводится в середине и в конце последовательности, чтобы следить за сдвигом реакции во время последовательности.

2.5. Расчет и представление результатов испытаний

Испытание позволяет получить количественные значения по концентрациям веществ в воздухе испытательной камеры. Тип, определение и расчет данных результатов испытаний являются неотъемлемой частью метода аналитического химического анализа, определенного стандартной рабочей инструкцией, разработанной для каждого типа испытаний.

Расчет концентрации ЛОС производится для каждого отдельного компонента, где результаты выражаются в мкг /м³. Для ТЛОС результаты выражаются в толуольном эквиваленте.

Для построения и анализа калибровочной кривой вносятся данные с каждого пика компонента и сформируется калибровочная кривая, уравнение которой выглядит следующим образом:

$$S_{\text{компонент}} = F \times M_{\text{компонент}}, \quad (2.1)$$

где $S_{\text{компонент}}$: поверхность пика компонента (uA)

$M_{\text{компонент}}$: впрыскиваемая масса компонента (мкг)

F : коэффициент калибровочной кривой (uA / мкг)

Рассчитываем коэффициент детерминации (r^2), чтобы убедиться в правильности калибровочной кривой ($r^2 > 0,99$).

Качественный анализ определения индивидуальной концентрации ЛОС (чистые соединения) включает определение пиков, присутствующих в хроматограмме, осуществляется методом масс-спектрометрии путем сравнения масс-спектра соединения, наблюдаемого в масс-спектрах, указанных в библиотеке.

У анализируемых характеристик молекул в расчет берется:

- время удержания;
- название (если молекула не распознана, указывают ее химическое семейство (например, амин, алкан ...) или фрагменты, характерные для этой молекулы);
- номер CAS.

При количественном анализе проверяется чистота пиков, полученных на хроматограмме. Вводим пики и рассчитываем массу чистых соединений, с помощью уравнения:

$$m_{\text{ЛОС}} = \frac{S_{\text{ЛОС}}}{F}, \quad (2.2)$$

где $m_{\text{ЛОС}}$: масса отдельных ЛОС (мкг)

$S_{\text{ЛОС}}$: площадь индивидуального пика ЛОС (uA)

F : коэффициент калибровочной кривой (uA / mg)

Затем производим расчет индивидуальной концентрации ЛОС в атмосфере:

$$C_{\text{ЛОС}} = \frac{m_{\text{ЛОС}}}{V}, \quad (2.3)$$

где $C_{\text{ЛОС}}$: индивидуальная концентрация ЛОС (г / м³)

$m_{\text{ЛОС}}$: масса отдельных ЛОС (мкг)

V : объем отбираемого воздуха (м³).

Определение общего количества ЛОС

Вводим области пиков хроматограммы, которые располагаются между гексаном (n-C6) и гексадеканом (n-C16). Рассчитайте эквивалентный вес толуола, при помощи следующего соотношения:

$$m_{\text{общийЛОС}} = \frac{S_{\text{общийЛОС}}}{F}, \quad (2.4)$$

где $m_{\text{общийЛОС}}$: масса общего ЛОС (ЛОС, находящиеся между nC6 и nC16) в толуольном эквиваленте (мкг)

$S_{\text{общийЛОС}}$: площадь всех пиков находящихся между ЛОС nC6 и nC16 (uA),

F : коэффициент калибровочной прямой, выполненной с толуолом (uA / mg)

Затем рассчитываем общую концентрацию ЛОС в камере:

$$C_{\text{общийЛОС}} = \frac{m_{\text{общийЛОС}}}{V}, \quad (2.5)$$

где $C_{\text{общийЛОС}}$: общая концентрация ЛОС в толуоловом эквиваленте (мкг/м³)

$m_{\text{общийЛОС}}$: масса общего ЛОС в толуоловом эквиваленте (мкг)

V : объем воздуха, отбираемого в камере (м³).

Расчет концентрации карбониллов

Идентификация соединений на хроматограмме

Соединения идентифицируют путем сравнения времени удержания пиков хроматограммы образцов с пиками стандартизированного исходного раствора.

Программное обеспечение для обработки данных автоматически интегрирует пики. Проверяем интеграцию для каждой хроматограммы.

Определение коэффициентов отклика (RF)

Рассчитайте коэффициенты отклика R_{f360} для каждого карбонильного соединения.

$$R_{fi360} = \frac{Ci}{Si}, \quad (2.6)$$

где Ci : концентрация производного соединения i в мкг / мл

Si : площадь полученного пика DNPH i , площадь, используемая для расчета, соответствующая среднему значению поверхности, полученной за 2 впрыска.

Расчет концентрации каждого не производного альдегида / кетона в мкг / мл

Пустой картридж:

$$C_{\text{пустой}} \text{ (в мкг / мл производного соединения)} = S_{\text{пустой}} \times R_{f360}$$

Образец:

$$C_{\text{образец}} \text{ (в мкг / мл производного соединения)} = S_{\text{образец}} \times R_{f360}$$

S: площадь полученного пика DNPH соответствующая среднему значению площадей, полученных за 2 инъекции.

Расчет количества каждого альдегида / кетона, содержащегося в картридже $C(\text{мкг/ испытание}) = C * V_f$

Где:

C (мкг /испытание): концентрация отобранного соединения в картридже

C: аналитическая концентрация в мкг/мл соединения в пробоотборном картридже

V_f : объем пробы

Расчет содержания в атмосфере каждого альдегида / кетона

$$C (\text{мкг/м}^3) = \frac{C(\frac{\text{мкг}}{\text{испытание}}) \times 1000}{V_{\text{воздуха}}}, \quad (2.7)$$

где C (мкг/м³): концентрация соединения в атмосфере

C (мкг /испытание): концентрация отобранного соединения в картридже

V: объем отбора в литрах

Требования по содержанию ЛОС и альдегидов представлены в таблице 5.

Таблица 6 - Предельные уровни концентрации по каждому из семейств соединений

Предельные значения (мкг.М ⁻³)	Σ ЛОС	Бензол	Толуол	Этилбензол	Ксилолы (o, m, p)	Стирол	Тетрадекан	ДЭГФ	ДВР	Формальдегид	Ацетальдегид	Акролеин
Приборная панель	40 000	18	50	60	200	100	Реф.	Реф.	Реф.	120	120	Для инф орм аци и
Консоль	25 000	15	40	50	70	40				100	100	
Сидения	35 000	20	100	100	200	60				220	100	
Крыша	20 000	13	150	50	150	50				100	150	
Обивка кузова	50 000	15	30	40	100	50				100	30	
Дверная панель	35 000	25	40	30	100	60				80	30	
Отделка багажника	50 000	16	30	50	100	50				100	30	
Ковер	25 000	15	100	100	150	50				80	80	

Таким образом, определение летучих органических соединений в салоне автомобиля на уровне предельно допустимых и фоновых концентраций требует применения высокоэффективных методов выявления и определения. Для оценки содержания летучих органических соединений в материалах салона автомобиля разработаны различные методы, позволяющие производить замеры для соблюдения относительной приемлемости концентрации химических веществ в нем, что, в свою очередь, позволяет соблюдать основные требования при покупке компонентов для большинства основных производителей автомобилей.

Используемый нами метод хроматографического анализа занимает одно из ведущих мест в производственном контроле сложных продуктов и материалов, используемых в интерьере автомобиля, позволяет идентифицировать летучие органические соединения. В нашем исследовании мы во многом пытались решить проблему, связанную с подготовкой проб к применению метода газовой термодесорбции/хроматографии, для определения загрязняющих веществ (токсичности материалов) деталей интерьера салона автомобиля.

Глава 3. Обсуждение результатов

3.1 Результаты исследования

Заявленная в работе цель исследования «Оптимизация процессов пробоподготовки методики термодесорбции/газовой хроматографии для оценки содержания летучих органических соединений (ЛОС) в материалах салона автомобиля» достигалась за счет решения поставленных задач, а именно разработки активного и эффективного способа отбора деталей, разработки рекомендаций к подготовке и отбору деталей для проведения анализа ЛОС методикой термодесорбции / газовой хроматографии.

Одним из основных элементов анализа качества атмосферного воздуха является отбор проб и подготовка пробы к анализу. Все стадии анализа связаны между собой. Так, тщательно измеренный аналитический сигнал не дает правильной информации о содержании определяемого компонента, если неправильно осуществлен отбор деталей или неверно проведена подготовка пробы к анализу. В большинстве случаев именно отбор и подготовка пробы к химическому анализу определяют надежность и качество получаемых результатов, а также трудоемкость и длительность аналитического цикла.

Погрешность при отборе пробы и ее подготовке часто становится причиной общей ошибки определения компонента и делает бессмысленным использование высокоточных методов.

В литературе по применению метода хроматографии даны характеристики используемых материалов и аппаратуры, указан выбор оптимальных условий разделения и анализа при использовании метода; описаны методы качественного и количественного анализа. Однако в описании исследования R. E. Majors, An overview of sample preparation, LC-GC, 9, 16 (1991), перечислены следующие источники аналитических ошибок и частота их появления:

- подготовка пробы - 30%;
- ошибка оператора - 19%;
- загрязнения - 4%;
- градуировка - 9%;
- ошибка анализа - 38%.

Также указываются затраты времени в процессе анализа:

- подготовка пробы - 61%;
- отбор пробы - 6%;
- анализ - 27%;
- обработка данных - 6%.

Таким образом, более половины ошибок относятся к подготовке и отбору проб и проведению процедуры хроматографии. Отобранная проба должна быть представительной, т.е. статистически правильно отражать состояние объекта окружающей среды, из которого она взята. Универсального способа пробоотбора, позволяющего одновременно улавливать из воздуха все загрязняющие вещества, не существует. Выбор адекватного способа отбора определяется, прежде всего, агрегатным состоянием веществ, а также их физико-химическими свойствами.

В свою очередь, отбор и подготовка пробы зависят не только от природы анализируемого объекта, но и от способа измерения аналитического сигнала. Так как до 30% аналитических ошибок может быть связано с подготовкой проб, нами был проведен поиск факторов, влияющих на возникновение таких ошибок.

На первом этапе эксперимента были определены зоны – детали салона автомобиля для исследования: обивка крыши, обивка дверной панели,

облицовка кузова, панель приборов, сидения, центральная консоль, ковер, отделка деталей багажника.

Состояние всех изделий-образцов: «серийные детали с производства».

Упаковка всех деталей-образцов: «алюминий».

Условия хранения с момента изготовления образцов: 23°C/50% Rh.

Существенные различия отмечены в структуре материала, из которого изготовлены образцы (таблица 6).

Таблица 7 – Структура материала изделий-образцов

Изделие образец	Структура материала
Стойки	Минералонаполненный ударопрочный ПП
Сиденья передние	ПУ; гобелен
Сиденья задние	ПУ; гобелен
Приборная панель	Минералонаполненный ударопрочный ПП
Ковры	Полотно нетканое ворсовое иглопробивное
Консоль	Минералонаполненный ударопрочный ПП
Дверная панель	ПП; ПК; АБС; ПОМ
Отделка багажника	ПП + этилео-пропиленовая резина

Таблица 8 – Результаты измерений на ЛОС изделий-образцов (констатирующий этап)

	крыша	стойки	сиденья передние	сиденья задние	приборная панель	ковры	консоль	дверная панель	отделка багажника
Формальдегид	402	112	188	160	41	35	32	275	201
Ацетальдегид	105	52	132	86	185	62	26	56	91
Акролеин	130	-	-	4	-	-	4	-	15
Бензол	10	13	49	9	63	-	10	35	15
Толуол	16	24	764	35	15	-	10	245	46
Этилбензол	-	10	309	135	13	-	18	10	10
Ксилол	-	63	11300	2630	60	-	18	41	51
Стирол	81	0	93	15	10	205	10	9	2
Тетрадекан	9	-	-	41	-	-	30	-	-
Ди-бутилфталат	11	-	-	10	-	-	10	-	-
Ди-2-этилгексилфталат	10	-	-	10	-	136	10	-	-
ОБЩ ЛОС	11852	38440	28306	17352	34135	2324	8513	63580	68459

Сравнительный анализ результатов исследования образцов на ЛОС с предельно-допустимыми значениями (приложение 2, таблица 1) показал, что наблюдается превышение значений по некоторым соединениям с предельно-допустимым значениям.

Превышения по формальдегиду:

- значительно: крыша, дверная панель, отделка багажника;
- незначительно: стойки.

Превышения по ацетальдегиду:

- значительно: приборная панель, отделка багажника;
- незначительно: стойки, сиденья передние, дверные панели.

Превышения по бензолу:

- значительно: сиденья передние, приборная панель;
- незначительно: дверная панель.

Превышения по толуолу:

- значительно: сиденья передние, дверная панель;
- незначительно: отделка багажника.

Превышения по этилбензолу:

- значительно: сиденья передние, сиденья задние.

Превышения по ксилолу:

- значительно: сиденья передние, сиденья задние.

Превышения по стиролу:

- значительно: ковры;
- незначительно: крыша, сиденья передние.

Превышения по общему ЛОС: дверная панель, отделка багажника.

На втором этапе эксперимента были подготовлены предложения, содержащие рекомендации для подготовки, транспортировки, хранения образцов – деталей автомобиля к исследованию. Организации-поставщики, заводы изготовители были ознакомлены с результатами измерений и заключениями с рекомендациями. Во время посещения заводов-поставщиков в мае 2019 года (завод Renault, г. Москва, ВАЗ завод Тольятти, ДСК

Тольятти, ППИ Тольятти, Martur, Ульяновская область, Сатурн Тольятти, Компания Faurescia Тольятти) был определен ряд замечаний, относящихся к условиям хранения и транспортировки деталей автомобиля, используемых для дальнейшего анализа:

- условия производства и комплектования деталей заводом-поставщиком: производственная линия, доставка грузовыми автомобилями (внутри и снаружи) области, склад: сырье и готовая продукция; местоположение, запах; условия окружающей среды, условия хранения сырья и готовой продукции, место, продолжительность хранения, регулярность обновления воздуха и т.д.; условия окружающей среды, место и состояние хранения сырья и готовой продукции, производственный процесс, освоение производственных параметров и т. д.; используемые продукты, условия хранения; условия лаборатории, наличие аэрационной комнаты и другие условия;

- зоны доставки деталей грузовыми автомобилями;

- местоположение и место выгрузки деталей;

- склад;

- условия окружающей среды, условия хранения деталей, местоположение и др.;

- сборочная линия;

- место и состояние хранения деталей, процесс сборки и т. д....

- проведение проверки результаты применения необязательных материалов (ковролин, ламинированный пенопласт), а также влияние трансформирующих процессов (например, сжигание тканей и ТЭП, выполненных местным поставщиком).

Исходя из выявленных проблемных зон, поставщикам были предложены рекомендации, применение которых позволит снизить количество загрязняющих веществ в поставках.

Для повышения точности и прецизионности измерений в лаборатории необходимо знать перемещение каждого компонента до места испытания,

возможности аэрации каждой детали, возможности исследования каждой детали и деталей в сборке, наличие и качество, материал упаковки деталей и другие условия. В нашем исследовании мы использовали активный способ отбора проб.

В условиях лаборатории при подготовке проб к анализу мы учитывали:

- для анализа используются детали, взятые непосредственно после производства (не учитываются первые 10 отлитых образцов), без дополнительной очистки.

- Детали-пробы вентилируются ровно 7 дней после изготовления, в проветриваемом темном, прохладном, без каких-либо загрязнений месте (рекомендуемая температура: $20^{\circ}\text{C} + / - 3^{\circ}\text{C}$; влажность: $45\% + / - 5\%$) на подходящей опоре.

- После вентилирования образцы герметично упаковываются в запаянный пакет и хранятся до проведения анализа. Для каждого образца используется индивидуальная упаковка.

- Испытания проводятся с 7-ого по 42-ой день после изготовления образцов.

Проведение лабораторных испытаний на определение ЛОС в образцах позволяет найти источник загрязняющих веществ в материалах. Все замечания по содержанию ЛОС в образцах доводятся до сведения поставщиков. Таким образом, метод выступает инструментом, который позволяет поставщикам получить точные данные о содержании загрязняющих веществ в материалах, учитывать полученные результаты при выборе материалов и разработке технологии их изготовления.

При проведении методики газовой хроматографии на определение ЛОС следует учитывать, что на результаты анализа существенное влияние будут оказывать условия поставки, окружающей среды доставки, разгрузки и хранения проб перед лабораторными испытаниями.

Так же, чтобы уменьшить процент погрешности при введении пробы, в жидкостный хроматограф было закуплено устройство автоматического ввода

пробы для ВЭЖХ системы «Agilent 1260 Infinity», оно позволяет исключить ошибку оператора при вводе образцов, а так же повысит производительность метода. Высокопроизводительный автосамплер дает возможность варьирования объема вводимой пробы и времени, затрачиваемого на один цикл ввода пробы, с правильной скоростью вводить образец, в образце отсутствуют пузырьки воздуха. К его достоинствам относятся:

- Высокая производительность, быстрый цикл ввода пробы, и высочайшая эффективность с использованием режима перекрывающихся вводов пробы.
- Минимальный внутренний объем, позволяющий использовать крутые профили градиента, а также для быстрого установления равновесия во время перезапуска автосамплера между вводами пробы.
- Большой выбор диапазонов объема вводимой пробы от 0.1 – 100 мкл до 1500 мкл без замены петли.
- Отсутствие потерь (сброса) пробы, что особенно важно, если количество пробы ограничено.
- Промывка внешней стороны иглы для максимально точного количественного переноса пробы.



Рисунок 18-Устройство автоматического ввода пробы «Agilent 1260
Infinity

При проведении лабораторных испытаний при отсутствии устройства автоматического ввода пробы для ВЭЖХ системы «Agilent 1260 Infinity», для снижения аналитических ошибок и повышения прецизионности и точности результатов, необходимо соблюдение ряда условий, который позволяют

На третьем заключительном этапе эксперимента был проведен анализ двух деталей салона автомобиля, которые на первом этапе показали наибольшее превышения предельно-допустимой концентрации ЛОС: полка багажника проект DAC и панель дверная проект DJD (протоколы анализа представлены в приложении 3).

Использованные методы анализа: ВЭЖХ и ГХ/МС/термодесорбция.

Анализ проводился на оборудовании:

- Agilent Technologies
- LC 1260 Agilent Technologies 5977B GC/MS, термодесорбер UNITY 2.

Контроль точности:

- Калибровка на CARBONYL-DNPH MIX 1
- Калибровка на толуоле.

В таблицах 9 и 10 представлены результаты исследований 2 изделий образцов на содержание загрязняющих веществ на констатирующем и контрольном этапах эксперимента.

Таблица 9 – Результаты исследования констатирующего и контрольного этапов на загрязняющие вещества детали «Отделка багажника»

Соединения	Отделка багажника	
	Результаты констатирующего этапа (мг/м ³)	Результаты контрольного этапа (мг/м ³)
Формальдегид	201	30
Ацетальдегид	91	26
Акролеин	15	не обнаружено
Толуол	46	35
Этилбензол	10	9
о-, п-Ксилол	51	36
Общее количество ЛОС	68459	43556

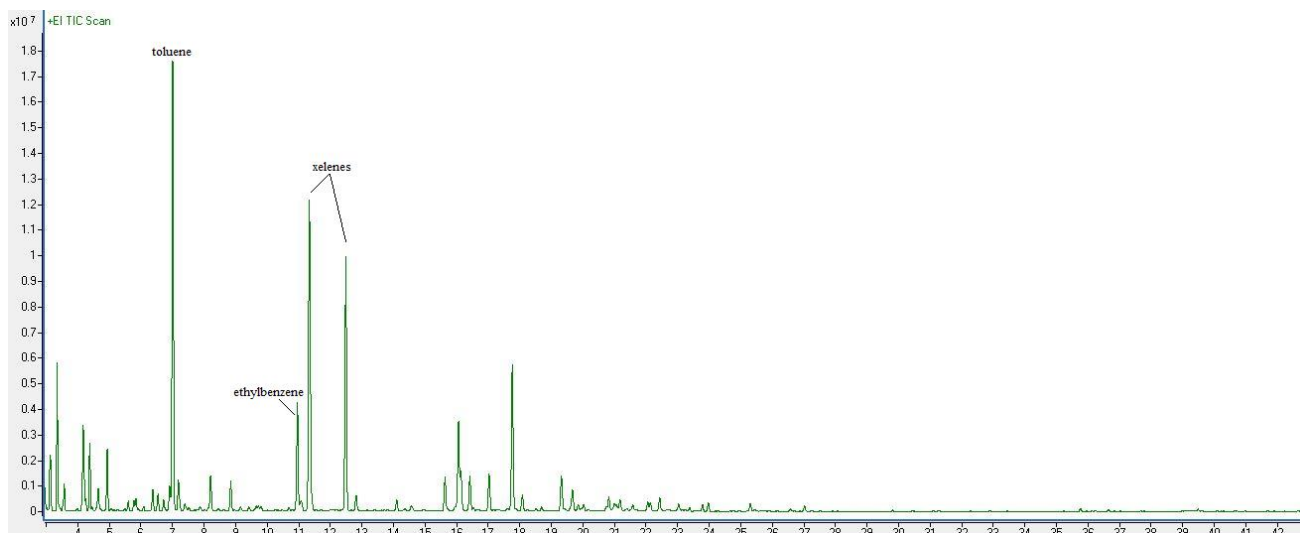


Рисунок 19 – Хроматограмма для отдеки багажника, полученная методом ГХ/МС/термодесорбции

Таблица 10 – Результаты исследования констатирующего и контрольного этапов на загрязняющие вещества детали «Панель дверная»

Соединения	Панель дверная	
	Результаты констатирующего этапа (мг/м ³)	Результаты контрольного этапа (мг/м ³)
Формальдегид	275	80
Ацетальдегид	56	26
Акролеин	не обнаружено	не обнаружено
Толуол	245	42
Этилбензол	10	6
о-, п-Ксилол	41	2
Общее количество ЛОС	63580	35549

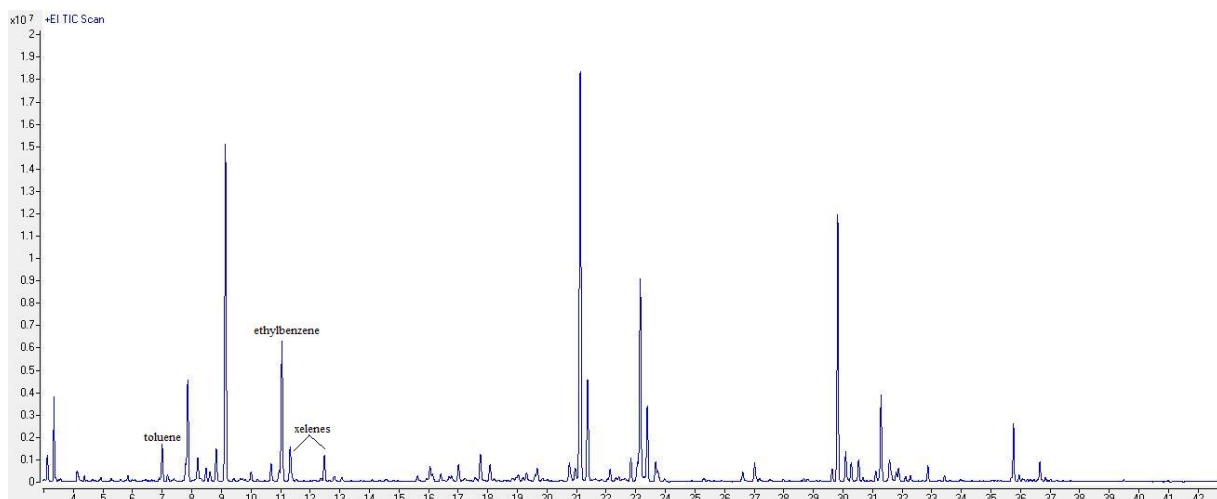


Рисунок 20 – Хроматограмма для панели дверной, полученная методом ГХ/МС/термодесорбции

Хроматограммы для обоих образцов, полученные методом ГХ/МС/термодесорбции, наглядно демонстрируют содержание токсичных соединений.

В таблице 11 представлена таблица с результатами исследования обоих образцов и предельно допустимыми значениями на контрольном этапе эксперимента.

Таблица 11 – Результаты измерений на ЛОС изделий-образцов (контрольный этап)

Соединения	Отделка багажника		Панель дверная	
	Допускается (мг/м ³)	Результаты (мг/м ³)	Допускается (мг/м ³)	Результаты (мг/м ³)
Формальдегид	120	30	120	80
Ацетальдегид	100	26	100	26
Акролеин	25	не обнаружено	25	не обнаружено
Толуол	50	35	50	42
Этилбензол	40	9	60	6
о-, п-Ксилол	30	36	200	2
Общее количество ЛОС	60000	43556	50000	35549

Сравнительный анализ результатов констатирующего и контрольного этапов эксперимента показал значительное изменение в результатах измерения деталей интерьера на содержание токсичных веществ. Так, общее содержание ЛОС в изделиях-образцах значительно уменьшилось:

полка багажника – на 68024(мг/м³);

панель дверная - 63031 (мг/м³).

В заключении по результатам испытаний обоих образцов фиксируется соответствие требованиям по общему содержанию летучих органических соединений.

Заключение

В настоящий момент существует много научных публикаций и методик по определению различных летучих веществ в воздухе газохроматографическим методом с применением термодесорбции [3 - 5], но современные испытательные лаборатории, работающие в экологической сфере, сталкиваются как с проблемой выбора подходящих сорбционных трубок как по химическим свойствам, так и с созданием условий, позволяющих провести точный анализ. При проведении хроматографического анализа воздуха на первое место выходят процедуры отбора пробы и ввода анализируемого образца воздуха в систему хроматографа.

При проведении хроматографического анализа воздуха на первое место выходят процедуры отбора пробы и ввода анализируемого образца воздуха в систему хроматографа. От этих стадий зависит точность и правильность определения вредных веществ в воздухе, и фактически заранее предопределяется получение достоверных результатов. Следует учитывать, что все стадии анализа связаны между собой. Так тщательно измеренный аналитический сигнал еще не дает правильной информации о содержании определяемого компонента, если неправильно осуществлен отбор или неверно проведена подготовка пробы к анализу. В большинстве случаев именно отбор и подготовка пробы к химическому анализу позволяют снизить трудоемкость и длительность аналитического цикла, в том числе за счет уменьшения количества повторных проб.

Универсального способа пробоотбора, позволяющего одновременно улавливать из воздуха все загрязняющие вещества, не существует. Однако проведение следующих процедур и соблюдение рекомендаций позволит увеличить точность получаемых результатов: Необходимость выполнения рекомендуемых процедур обуславливается, в том числе, задачей анализа.

Условия подготовки изделия-образца для анализа:

1. Для анализа используются детали, взятые непосредственно после производства, без дополнительной очистки (не учитываются первые 10 отлитых образцов).
2. Предварительно детали-пробы в течение 7 дней после изготовления вентилируются в проветриваемом темном, прохладном, без каких-либо загрязнений месте (рекомендуемая температура: $20^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$; влажность: $45\% \pm 5\%$) на подходящей опоре.
3. После вентилирования образцы герметично упаковываются в запаянный пакет и хранятся до проведения анализа. Для каждого образца используется индивидуальная упаковка.
4. Испытания проводятся с 7-ого по 42-ой день после изготовления образцов.
5. Предварительно определяется и производится отбор порции анализируемого материала, при необходимости проводится ее консервация для транспортировки в аналитическую лабораторию. Отобранная проба не должна отличаться по качественному и количественному составу от анализируемого материала, т.е. быть представительной.
6. Процедура отбора должна быть легко воспроизводимой, транслируемой.
7. Удаляются посторонние, мешающие вещества. Для этого используются простые, унифицированные операции.
8. Время хранения отобранных проб перед анализом должно быть минимальным, а условия и способы хранения должны исключать неконтролируемые потери легколетучих соединений за счет испарения и других физических и химических реакций.
9. Заранее, еще на стадии подготовки в зависимости от материала к анализу проб для гетерогенных объектов проводится их гомогенизация.
10. Определяемые соединения методом депривации переводятся в более удобные аналитические формы.

11. Доза подготовленного образца вводится непосредственно в хроматографическую колонку, для исключения утечки, смешивания, включения и др.

12. Проводится тщательный анализ оборудования для исключения возможности изменения результатов анализа со стороны оборудования (потери, утечки, включения дополнительных соединений, испарений и других факторов).

Таким образом, было определено, что более половины ошибок относятся к подготовке и отбору проб и проведению процедуры хроматографии. Отобранная проба должна быть представительной, т.е. статистически правильно отражать состояние объекта окружающей среды, из которого она взята. Универсального способа подготовки пробы и пробоотбора, позволяющего одновременно улавливать из воздуха все загрязняющие вещества, не существует. При этом процесс подготовки пробы и дальнейший анализ включает несколько этапов, каждый из которых вносит свой вклад в общую погрешность количественного результата.

Таким образом, было определено, что более половины ошибок относятся к подготовке и отбору проб и проведению процедуры хроматографии. Отобранная проба должна быть представительной, т.е. статистически правильно отражать состояние объекта окружающей среды, из которого она взята. Универсального способа подготовки пробы и пробоотбора, позволяющего одновременно улавливать из воздуха все загрязняющие вещества, не существует. При этом процесс подготовки пробы и дальнейший анализ включает несколько этапов, каждый из которых вносит свой вклад в общую погрешность количественного результата.

В качестве этапов подготовки пробы к анализу можно выделить:

1. Этап отбора пробы. Учитывается: дата изготовления материала-образца, условия хранения, условия доставки, соседство с другими материалами, упаковка, температура, влажность и др.

2. Этап подготовки пробы к анализу. Учитывается: соответствие составов пробы и исследуемого объекта, гомогенность объекта, его размер, учет агрегатного состояния материала, его физико-химические свойства, выбор метода пробоотбора, число отобранных проб, разложение или загрязнение проб, условия хранения, маркировка проб и др.

3. Этап проведения анализа на оборудовании.

4. Этап качественного и количественного анализа полученных результатов, составление протокола, заключения по результатам исследования.

Стремиться следует к сведению к минимуму частных погрешностей каждого отдельного этапа или их исключению. Уменьшение погрешности /минимизация погрешности на каждом этапе работы с пробой-образцом позволит снизить общую погрешность результата, повысит точность и прецизионность аналитических данных. Снижение погрешности на этапе подготовки пробы достигается во многом за счет использования разработанных нами рекомендаций.

Исследование показало, что для повышения точности (правильности и прецизионности) результатов испытаний на определение летучих органических соединений, содержащихся в деталях салона автомобиля, методом газовой хроматографии, в рассмотренных нами «зонах» салона автомобиля: обивка крыши, обивка дверной панели, облицовка кузова, панель приборов, сидения, центральная консоль, ковер, отделка деталей багажника, были определены и применены условия отбора проб и подготовки проб к анализу, повышающие точность анализа содержания веществ методом термодесорбции/газовой хроматографии. Полученные данные могут быть использованы для уменьшения погрешностей определения, связанных с пробоотбором.

Практическая значимость данной работы заключается в том, что показано как наличие летучих органических соединений, присутствующих в

деталях салона автомобиля с определением их предельно допустимых значений, может быть установлено методом газовой хроматографии; полученные результаты по содержанию летучих органических соединений в деталях салона автомобиля могут использоваться для прогнозирования их наличия в других структурных аналогах; показаны возможности повышения точности измерений при соблюдении условий исследования при хроматографическом анализе; разработаны рекомендации к созданию условий, повышающих эффективность использования метода.

Список используемых источников

1. Аналитическая хроматография /К.И. Сакодынский, В.В. Бражников, С.А. Волков, В.Ю. Зельвенский, Э.С. Ганкина, В.Д. Шатц. – М.: Химия. – 1993. – 464 с.
2. Березкин, В. Г. Химические методы в газовой хроматографии./ В.Г. Березкин. - М.: Химия. – 1980. – 256 с.
3. Березкин, В.Г. Газовая хроматография в нефтехимии / В.Г. Березкин, В.С. Гавричев, Л.Н. Коломиец, А.А. Королев, В.Н. Липавский, Н.С. Никитина, В.С. Татаринский. - М.: Наука. - 1975. – 271 с.
4. Березкин, В.Г. Использование неорганических солей для газохроматографического разделения непредельных соединений / В.Г. Березкин, Е.Н. Викторова // Журн. анал. Химии. - 1992 . - Т.47. - № 5. - С. 835-839.
5. Березкин, В.Г. Поверхностно-слойные сорбенты в газовой хроматографии / В.Г. Березкин, Н.С. Никитина.// Успехи химии. - 1971. - Т. 40. - № 5. - С. 927-942.
6. Бражников, В.В. - Детекторы для хроматографии. М.: Машиностроение. – 1992. - 320 с.
7. Бугайченко, А.С. Разработка поверхностно-слойных поверхностно-слойных сорбентов для сорбционного и хроматомембранного концентрирования органических соединений при анализе воздуха. Дис. канд. Хим. наук / Бугайченко Александра Сергеевна. - СПб. - 2011. - 112 с.
8. Виттенберг, А.Г. Газовая экстракция в хроматографическом анализе / А.Г. Виттенберг, Б.В. Иоффе. - Л.: Химия. - 1982. - 279 с.
9. ГОСТ 12.1.007 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
10. ГОСТ 12.1.016-76. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных соединений. М.: Издательство стандартов, 1976.

11. ГОСТ 17567-81. Хроматография газовая. Термины и определения. М.: Издательство стандартов.

12. ГОСТ 2.1.6.695-98. Предельно допустимые концентрации вредных соединений в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы. М.: Издательство стандартов.

13. ГОСТ 33554-2015. Автомобильные транспортные средства. Содержание загрязняющих веществ в воздухе кабины водителя и пассажирского помещения. Технические требования и методы испытаний определяет цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации.

14. ГОСТ 8.207-76. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдения М.: Издательство стандартов, 1976.

15. ГОСТ 8.578 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах.

16. ГОСТ ИСО 16017-1-2007. Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках.

17. ГОСТ Р ИСО 12219-1-2014 Воздух внутреннего пространства автотранспортных средств. Часть 1. Камера для испытания автотранспортного средства. Технические требования и условия испытания для определения летучих органических соединений в воздухе салона.

18. Даванков, В.А. Материалы и методы пробоподготовки в хроматографии: твердофазное концентрирование и адсорбционная очистка / В.А. Даванков, К.С. Сычев // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. - Т. 4. - Вып.1. - С. 5-28.

19. Другов, Ю.С. — Пробоподготовка в экологическом анализе. Практическое руководство. / Ю.С. Другов, А.М. Родин. - Санкт-Петербург: Анатолия. – 2002. - с. 755.
20. Другов, Ю.С. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, почвы, биосред: Практическое руководство. / Ю.С. Другов, И.Г. Зенкевич, А.А. Родин. – 2-е издан. перераб. и дополн. – М.БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2005. – 752 с.
21. Другов, Ю.С. Газохроматографический анализ газов. Практическое руководство. / Ю.С. Другов, А.М. Родин. – 2-е, перераб. и дополн. – Изд. СПб.: Анатолия. - 2001. – 425 с.
22. Другов, Ю.С. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха: практическое руководство. / Ю.С. Другов, А.М. Родин. – Бином. - Лаборатория знаний. - 2006. - 528 с.
23. Другов, Ю.С. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха: практическое руководство. / Ю.С. Другов, А.М. Родин. – М.: Бином. - Лаборатория знаний. - 2006. - 528 с.
24. Зенкевич, И. Г. Десорбция парами растворителей как способ подготовки проб при сорбционном концентрировании соединений из воздуха рабочей зоны и промышленных газовых выбросов / И.Г. Зенкевич, Л. И. Короленко, Н. Б. Хроменкова // Журн. аналит. химии. - 1986. - Т. 50. - № 10. - С. 1027- 1035.
25. Зенкевич, И. Г. Применение методов молекулярной динамики для хромато-спектральной идентификации продуктов органических реакций. / И.Г. Зенкевич. – Ж. орг. Химии. – 1998. - т. 34. - с. 1463-1470.
26. Золотов, Ю.А. Основы метода химического анализа. Кн. 2. Методы химического анализа / Ю.А. Золотов М.: Высшая школа. - 2004. - С. 461.
27. Исидоров, В.А. Введение в курс химической экотоксикологии. / В.А. Исидоров. - СПб.: Изд-во СПбГУ. – 1997. - 88с.

28. Исидоров, В.А. Введение в химическую экотоксикологию. / В.А. Исидоров. - СПб.: Химиздат. – 1999. - 144с.
29. Исидоров, В.А. Хромато-масс-спектрометрическое определение следов органических соединений в атмосфере / В.А. Исидоров. - Л. Ленингр. отд-ние. - 1982. - 136 с.
30. Как диагностировать запах в автомобиле // Техническое обслуживание автомобилей /<https://ru.wikihow.com/диагностировать-запах-в-автомобиле>.
31. Карцова, Л. А. Свойства углеродистых материалов, комплексы на их основе и использование в хроматографии / Л. А. Карцова, А. А. Макаров // Журн. прикл. химии. - 2002. - Т. 75. - № 11. - С. 1761-1767.
32. Клайн, Г. Аналитическая химия полимеров./ Г. Клайн. – М.: Химия. - 1963. - 543с.
33. Кутенев, В.Ф. Что скрывается за фасадом международных нормативных требований по экологии автомобильного транспорта // В.Ф. Кутенев, Г.С. Корнилов, А.Л. Киреев, Ю.В. Шютте. / Журнал ААИ. 2003 - С.14-16.
34. Кутенев, В.Ф. Экологическая безопасность автомобилей с двигателями внутреннего сгорания. / В.Ф. Кутенев, Б.В. Кисуленко, Ю.В. Шютте. – «Экология. Машиностроение». - 2009 . - С. 253.
35. Методика выполнения измерений массовой концентрации органических веществ в промышленных выбросах и в воздухе рабочей зоны газохроматографическим методом с использованием универсального многообразового пробоотборника. / АЮВ 0.005.169 МВИ. - Санкт-Петербург. - 2004. - 18 с.
36. Москвин, Л.Н. Аналитическая химия: В 3 т. Т. 2 / Под ред. Москвина Л.Н. (1-е изд.) учебник / Л.Н. Москвин. Спб. Академия. - 2008. - 304 с.
37. МУК 4.1.598-96. Методические указания по газохроматографическому определению ароматических, серосодержащих,

галогенсодержащих веществ, метанола, ацетона и ацетонитрила в атмосферном воздухе.

38. Немировский, А.М. Расчеты во фронтальной хроматографии / А.М. Немировский // Завод. лаб. - 1996. - № 3. - С. 13-15.

39. Определение концентрации химических веществ в воздухе. Сборник методических указаний. МУК4.1.1044—1053-01. - Вып. 2-4.1.2./ М.: Минздрав России. – 2002. - с. 128.

40. Павлюк, Т.С. Сорбционные трубки Tenax-та как эффективный инструмент при выполнении анализа воздушной среды методом газовой хроматографии. / Т.С. Павлюк, М.А. Ануфриев, О.Н. Понаморева. – Известия ТулГУ. - Естественные науки. - Химические науки. - 2016. - Вып. 4.

41. Плиев, И.А., Сайкин А.М., Евдокимов В.Д. и др. Острая проблема повышенного загрязнения воздуха в салонах автомобилей и пути ее решения. Автомобили / Сб. науч. тр. - 2004. - НАМИ. - С.116-130.

42. Понизовский, А.З. Опытные-промышленные испытания установок для очистки отходящих газов от оксидов азота и органических соединений // А.З.Понизовский, Л.З. Понизовский, С.П. Крючков и др. – Наука - производству. – 2002. - С. 22-25.

43. Практическая газовая и жидкостная хроматография / Учеб. пособие. – Б.В. Столяров, И.М. Савинов, А.Г. Витенберг и др. - СПб.: Изд-во С.–Петербург. ун-та. - 1998. - 612 с.

44. Родинков, О.В. Композиционные сорбенты на основе неорганических солей для экспрессного концентрирования низкомолекулярных полярных органических соединений из влажного воздуха с последующим газохроматографическим определением / О.В. Родинков, Г.А. Журавлёва, А.А. Маслякова, М.В. Петрова, Л.Н. Москвин // Журн. аналит. химии. - 2014. - №4. - С. 390-394.

45. Родинков, О.В. Поверхностно-слоистые сорбенты для экспрессного концентрирования летучих органических соединений из

водных и газовых сред / О.В. Родинков, Л.Н. Москвин // Журн. аналит. химии. - 2012. - Т. 67. - № 10. - С. 908 – 916.

46. Родинков, О.В. Повышение эффективности адсорбционного концентрирования полярных органических соединений при анализе влажного воздуха / О.В. Родинков, Г.А. Журавлёва // Вестник СПбГУ. - 2011. - Сер. 4. - Вып. 4. - С. 93–96.

47. Родинков, О.В. Сорбционное концентрирование полярных органических соединений из влажного воздуха с селективным удалением водяного пара / О.В. Родинков, Г.А. Журавлёва // Журнал "Сорбционные и хроматографические процессы". - 2014. - Т. 14. - Вып. 1. - С. 138-143.

48. Сайкин, А.М. К оценке экологичности и пожаробезопасности полимерсодержащих материалов интерьера АТС // А.М. Сайкин, О.Б. Рябиков, О.С. Юдаева, Г.Е. Заиков / Автомобили и агрегаты. - 2012. - С. 78-91.

49. Соколовский, А.Е. Хроматографические методы анализа: методические указания по разделу курса «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов химико-технологических специальностей / А.Е. Соколовский, Н. А. Коваленко, Г. Н. Супиченко, Е. В. Радион. - Под редакцией Е. В. Радион. - Минск. – 2002.

50. Столяров, Б.В. Практическая газовая и жидкостная хроматография./ Б.В. Столяров. - Изд-во С.- Петербургского университета: СПб. – 1998. - 610 с.

51. Супина, В. Насадочные колонки в газовой хроматографии / В. Супина. - М.: Изд-во «Мир». - 1977. - 256 с.

52. Федеральный закон РФ «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения» от 30.03.1999 N 52-ФЗ.

53. Хроматографический анализ примесей : учебное пособие / состав. И.А. Платонов, Ю.И. Арутюнов. – Самара : Изд-во «Универс-групп». - 2006 – 59 с.

54. Царев, Н.И. Практическая газовая хроматография: Учебно-методическое пособие для студентов химического факультета по спецкурсу: «Газохроматографические методы анализа» / Н.И. Царев, В.И. Царев, И.Б. Катраков. – Барнаул. – Изд-во Алт.ун-та. – 2000. – 156 с.
55. Щербакова, К.Д. Углеродные адсорбенты в хроматографии / К.Д. Щербакова, Я.И. Яшин // 100 лет хроматографии./ М.: Наука. - 2003. - С. 670-697.
56. Яворовская, С. Ф. Газовая хроматография – метод определения вредных веществ в воздухе и биосредах. / С.Ф. Яворовская. – М.: Медицина. - 1972.
57. Alfeeli, B. Evaluation of Tenax TA thin films as adsorbent material for micro preconcentration applications / B. Alfeeli, L.T. Taylor, M. Agah // Microchemical Journal. - 2010. - V. 95. - P. 259.
58. Analysis of air pollution by means of gas chromatography / U.G. Shirokov, U.S. Drugov, G.V. Murav'eva [et al.] // Gigiena i sanitariia. - 1976. - № 1. - P. 50-54.
59. Brodzik K., Faber J. In-vehicle VOCs composition of unconditioned, newly produced cars // Journal of Environmental Sciences 26. - 2014. - p. 1052–1061.
60. Desmet, K. Evaluation of the suitability of sampling on Tenax TA and polydimethylsiloxane for the analysis of combustion gases / K. Desmet, M. Schelfaut, T. Górecki, P. Sandra // Talanta. - 2009. - V. 79. - P. 967–970.
61. Faber J. Comparison of Air Pollution by VOCs inside the Cabins of New Vehicles // Environment and Natural Resources Rese. - 2014.
62. Fadeyi M. O. Ozone in indoor environments: Research progress in the past 15 years // Sustainable Cities and Society. - 2015. - p. 78-94.
63. Fedoruk M.J., Kerger B.D. Measurement of volatile organic compounds inside automobiles // J Epos Anal Environ Epidemiol - 13(1) 31 – 41. - January 2003.

64. Holtkamp D. Emissions and odour in passenger car interiors: Global harmonisation efforts on test methods, exposure scenarios and limit values // *PU Magazine* 13(1). - 2016. - p. 40-45.
65. Indoor air quality: organic pollutants. EURO reports and studies no 111. World Health Organization – Copenhagen. - 1989.
66. ISO 16000-3-2011. Indoor air – Part 3: Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds in indoor air and test chamber air - Active sampling method.
67. ISO 16000-6-2011. Indoor air – Part 6: Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS/FID.
68. Izrael Y. A. Ecology and control of the natural environment // Springer Science & Business Media. – 2012.
69. John W. Russell Analysis of air pollutants using sampling tubes and gas chromatography // *Environmental Science and Technology*. - 1975. - № 9-13. - P. 1175–1178.
70. John W. Russell Analysis of air pollutants using sampling tubes and gas chromatography // *Environmental Science and Technology*. - 2018. - p. 1175-1178.
71. Kumar A., Viden I. Volatile organic compounds: Sampling methods and their worldwide profile in ambient air // *Environmental Monitoring and Assessment* 131. - 2017. - p. 301–321.
72. Mandin C. Personlig kommunikation med dr. Corinne Mandin // Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB). – 2016.
73. Misharina, T. A. Determination of Volatile Organics in Gaseous Phase Using Porous Adsorbents / T. A. Misharina // *Journal of Analytical Chemistry*. - 2010. - V. 65. - № 2. - P. 127–134.
74. Müller D. Car indoor air pollution - analysis of potential sources // *Journal of Occupational Medicine and Toxicology* 6. – 2011 - p. 33.

75. Neil Klepeis. National Human Activity Pattern Survey (NHAPS): Use of nationwide activity for human exposure assessment // *Journal of Exposure, Analysis and Environmental Epidemiology*/ 2001.
76. Overton S.V., Manura J.J. Identification of volatile organic compounds in a new automobile // *Scientific Instrument Services*. - 1999.
77. Seifert B. Volatile organic compounds // *Elsevier Science*. - 1995. p. 819–21.
78. Study of the relative response factors of various gas chromatograph–flame ionisation detector systems for measurement of C₂–C₉ hydrocarbons in air / J. Slemr, F. Slemr, H. D'Souza [et al.] // *Journal of Chromatography A*. - 2004. - № 1061 1. - P. 75-84.
79. Tangerman A. Determination of volatile sulphur compounds in air at the parts per trillion level by Tenax trapping and gas chromatography // *Journal of Chromatography*. - 1986. - № 366. - P. 205-216.
80. Waring M. S., Siegel J. A. The effect of an ion generator on indoor air quality in a resi-dential room // *Indoor Air*. - 2011. - p. 267-276.
81. Xiong J. Characterization of VOC Emission from Materials in Vehicular Environment at Varied Temperatures Correlation Development and Validation // *PLOS one*. - 2015.

Приложение А

Таблица А.1 – Протокол испытания зоны «Крыша» проекта ДАС

Название образца		КРЫША
Структура материала		ПВХ + подкладочная ткань
Состояние изделия - образца		Серийная деталь с производственной линии
Дата производства детали		10 сентября 2019
Дата упаковки		17 сентября 2019
Упаковка образца		Алюминий
Дата отбора проб ЛОС/альдегидов		20 сентября 2019
Дата анализа ЛОС		23 сентября 2019
Дата анализа на альдегид		23 сентября 2019
Условия хранения с момента изготовления образцов		23°C/50% Rh
Результат измерения образца, из которого общий СЛОС является самым высоким (мкг/м ³)	Вещество	Результат измерений
	Формальдегид	402
	Ацетальдегид	105
	Акролеин	130
	Бензол	10
	Толуол	16
	Этилбензол	-
	Ксилол	-
	Стирол	81
	Тетрадекан	9
	Ди-бутилфталат	11
	Ди-2-этилгексилфталат	10
	ОБЩ ЛОС	11852

Таблица А.2 – Протокол испытания зоны «Стойки» проекта ДАС

Название образца		Стойки
Структура материала		Минералонаполненный ударопрочный ПП
Состояние изделия - образца		Серийная деталь с производственной линии
Дата производства детали		5 октября 2019
Дата упаковки		12 октября 2019
Упаковка образца		Алюминий
Дата отбора проб ЛОС/альдегидов		14 октября 2019
Дата анализа ЛОС		16 октября 2019
Дата анализа на альдегид		16 октября 2019
Условия хранения с момента изготовления образцов		23°C/50% Rh
Результат измерения образца, из которого общий СЛОС является самым высоким (мкг/м ³)	Вещество	Результат измерений
	Формальдегид	112
	Ацетальдегид	52
	Акролеин	-
	Бензол	13
	Толуол	24
	Этилбензол	10
	Ксилол	63
	Стирол	0
	Тетрадекан	-
	Ди-бутилфталат	-
	Ди-2-этилгексилфталат	-
	ОБЩ ЛОС	38440

Таблица А.3 – Протокол испытания зоны «Сидения передние» проекта ДАС

Название образца		Сидения передние
Структура материала		ПУ; гобелен
Состояние изделия - образца		Серийная деталь с производственной линии
Дата производства детали		8 ноября 2019
Дата упаковки		15 ноября 2019
Упаковка образца		Алюминий
Дата отбора проб ЛОС/альдегидов		16 ноября 2019
Дата анализа ЛОС		18 ноября 2019
Дата анализа на альдегид		18 ноября 2019
Условия хранения с момента изготовления образцов		23°C/50% Rh
Результат измерения образца, из которого общий СЛОС является самым высоким (мкг/м ³)	Вещество	Результат измерений
	Формальдегид	188
	Ацетальдегид	132
	Акролеин	-
	Бензол	49
	Толуол	764
	Этилбензол	309
	Ксилол	11300
	Стирол	93
	Тетрадекан	-
	Ди-бутилфталат	-
	Ди-2-этилгексилфталат	-
	ОБЩ ЛОС	28306

Таблица А.4 – Протокол испытания зоны «Сидения задние» проекта ДАС

Название образца		Сидения задние
Структура материала		ПУ; гобелен
Состояние изделия - образца		Серийная деталь с производственной линии
Дата производства детали		8 ноября 2019
Дата упаковки		15 ноября 2019
Упаковка образца		Алюминий
Дата отбора проб ЛОС/альдегидов		16 ноября 2019
Дата анализа ЛОС		18 ноября 2019
Дата анализа на альдегид		18 ноября 2019
Условия хранения с момента изготовления образцов		23°C/50% Rh
Результат измерения образца, из которого общий СЛОС является самым высоким (мкг/м ³)	Вещество	Результат измерений
	Формальдегид	160
	Ацетальдегид	86
	Акролеин	4
	Бензол	9
	Толуол	35
	Этилбензол	135
	Ксилол	2630
	Стирол	15
	Тетрадекан	41
	Ди-бутилфталат	10
	Ди-2-этилгексилфталат	10
	ОБЩ ЛОС	17352

Таблица А.5 – Протокол испытания зоны «Приборная панель» проекта ДАС

Название образца		Приборная панель
Структура материала		Минералонаполненный ударопрочный ПП
Состояние изделия - образца		Серийная деталь с производственной линии
Дата производства детали		10 декабрь 2019
Дата упаковки		17 декабрь 2019
Упаковка образца		Алюминий
Дата отбора проб ЛОС/альдегидов		20 декабрь 019
Дата анализа ЛОС		21 декабрь 2019
Дата анализа на альдегид		21 декабрь 2019
Условия хранения с момента изготовления образцов		23°C/50% Rh
Результат измерения образца, из которого общий СЛОС является самым высоким (мкг/м ³)	Вещество	Результат измерений
	Формальдегид	41
	Ацетальдегид	185
	Акролеин	
	Бензол	63
	Толуол	15
	Этилбензол	13
	Ксилол	60
	Стирол	10
	Тетрадекан	-
	Ди-бутилфталат	-
	Ди-2-этилгексилфталат	-
	ОБЩ ЛОС	34135

Таблица А.6 – Протокол испытания зоны «Ковры» проекта ДАС

Название образца		Ковры
Структура материала		Полотно нетканое ворсовое иглопробивное
Состояние изделия - образца		Серийная деталь с производственной линии
Дата производства детали		10 март 2020
Дата упаковки		17 март 2020
Упаковка образца		Алюминий
Дата отбора проб ЛОС/альдегидов		20 март 2020
Дата анализа ЛОС		26 март 2020
Дата анализа на альдегид		26 март 2020
Условия хранения с момента изготовления образцов		23°C/50% Rh
Результат измерения образца, из которого общий СЛОС является самым высоким (мкг/м ³)	Вещество	Результат измерений
	Формальдегид	35
	Ацетальдегид	62
	Акролеин	-
	Бензол	-
	Толуол	-
	Этилбензол	-
	Ксилол	-
	Стирол	205
	Тетрадекан	-
	Ди-бутилфталат	-
	Ди-2-этилгексилфталат	136
	ОБЩ ЛОС	2324

Таблица А.7 – Протокол испытания зоны «Консоль» проекта ДАС

Название образца		Консоль
Структура материала		Минералонаполненный ударопрочный ПП
Состояние изделия - образца		Серийная деталь с производственной линии
Дата производства детали		2 апрель 2020
Дата упаковки		9 апрель 2020
Упаковка образца		Алюминий
Дата отбора проб ЛОС/альдегидов		13 апрель 2020
Дата анализа ЛОС		14 апрель 2020
Дата анализа на альдегид		14 апрель 2020
Условия хранения с момента изготовления образцов		23°C/50% Rh
Результат измерения образца, из которого общий СЛОС является самым высоким (мкг/м ³)	Вещество	Результат измерений
	Формальдегид	32
	Ацетальдегид	26
	Акролеин	4
	Бензол	10
	Толуол	10
	Этилбензол	18
	Ксилол	18
	Стирол	10
	Тетрадекан	30
	Ди-бутилфталат	10
	Ди-2-этилгексилфталат	10
	ОБЩ ЛОС	8513

Таблица А.8 - Протокол испытания зоны «Дверная панель» проекта ДАС

Название образца		Дверная панель
Структура материала		ПП;ПК;АБС;ПОМ
Состояние изделия - образца		Серийная деталь с производственной линии
Дата производства детали		7 мая 2020
Дата упаковки		14 мая 2020
Упаковка образца		Алюминий
Дата отбора проб ЛОС/альдегидов		15 мая 2020
Дата анализа ЛОС		18 мая 2020
Дата анализа на альдегид		8 мая 2020
Условия хранения с момента изготовления образцов		23°C/50% Rh
Результат измерения образца, из которого общий СЛОС является самым высоким (мкг/м ³)	Вещество	Результат измерений
	Формальдегид	275
	Ацетальдегид	56
	Акролеин	-
	Бензол	35
	Толуол	245
	Этилбензол	10
	Ксилол	41
	Стирол	9
	Тетрадекан	-
	Ди-бутилфталат	-
	Ди-2-этилгексилфталат	-
	ОБЩ ЛОС	63580

Таблица А.9 - Протокол испытания зоны «Отделка багажника» проекта ДАС

Название образца		Отделка багажника
Структура материала		ПП+Этилен-пропиленовая резина
Состояние изделия - образца		Серийная деталь с производственной линии
Дата производства детали		6 мая 2020
Дата упаковки		13 мая 2020
Упаковка образца		Алюминий
Дата отбора проб ЛОС/альдегидов		14 мая 2020
Дата анализа ЛОС		18 мая 2020
Дата анализа на альдегид		18 мая 2020
Условия хранения с момента изготовления образцов		23°C/50% Rh
Результат измерения образца, из которого СЛОС является самым высоким (мкг/м ³)	Вещество	Результат измерений
	Формальдегид	201
	Ацетальдегид	91
	Акролеин	15
	Бензол	15
	Толуол	46
	Этилбензол	10
	Ксилол	51
	Стирол	2
	Тетрадекан	-
	Ди-бутилфталат	-
	Ди-2-этилгексилфталат	-
	ОБЩ ЛОС	68459

Таблица А.10 – Результаты исследований изделий-образцов и предельно-допустимые значения (1 этап)

Значения (мкгм-3)	Крыша		Стойки		Сиденья передние		Сиденья задние		Приборная панель		Ковры		Консоль		Дверная панель		Отделка багажника	
	Рез-т	Предел. знач.	Рез-т	Предел. знач.	Рез-т	Предел. знач.	Рез-т	Предел. знач.	Рез-т	Предел. знач.	Рез-т	Предел. знач.	Рез-т	Предел. знач.	Рез-т	Предел. знач.	Рез-т	Предел. знач.
Формальдегид	402	120	112	100	188	220	160	220	41	120	35	80	32	100	275	80	201	120
Ацетальдегид	105	150	52	30	132	100	86	100	185	100	62	80	26	100	56	30	91	20
Акролеин	130	Реф.	-		-		4	Реф.		Реф.	-		4	Реф.	-		15	Реф.
Бензол	10	15	13	15	49	20	9	20	63	20	-	15	10	15	35	25	15	15
Толуол	16	150	24	30	764	200	35	200	15	50	-	100	10	40	245	50	46	30
Этилбензол	-	50	10	50	309	100	135	100	13	60	-	100	18	50	10	30	10	50
Ксилол	-	100	63	100	11300	200	2630	200	60	200	-	150	18	70	41	100	51	100
Стирол	81	50	0	50	93	50	15	50	10	100	205	50	10	40	9	50	2	50
Тетрадекан	9	Реф.	-		-		41	Реф.	-		-		30	Реф.	-		-	
Ди-бутилфталат	11	Реф.	-		-		10	Реф.	-		-		10	Реф.	-		-	
Ди-2-этилгексилфталат	10	Реф.	-		-		10	Реф.	-		136		10	Реф.	-		-	
ОБЩ ЛОС	11852	15000	38440	60 000	28306	30 000	17352	30 000	34135	50 000	2324	30 000	8513	35 000	63580	30 000	68459	60 000

Приложение Б

Таблица Б.1 - Протокол анализа детали зоны багажника проект DAC

Предметы исследования

№ п/п	Наименование детали	Исходное состояние
1	производство FAURECIA, проект DAC	Дата производства детали 19.11.2019

Методы анализа

№ п/п	Метод анализа	Оборудование	Контроль точности
1	ВЭЖХ	Agilent Technologies LC 1260	Калибровка на CARBONYL-DNPH MIX 1
2	ГХ/МС/термодесорбция	Agilent Technologies 5977B GC/MS и термодесорбер UNITY 2	Калибровка на толуоле

Результаты анализа альдегидов и кетонов

Соединения	Допускается (мг/м ³) (RNES-B-00115)	Результаты (мг/м ³)
Формальдегид	80	30
Ацетальдегид	30	26
Акролеин	25	не обнаружено

Результаты анализа летучих органических соединений

Соединения	Допускается (мг/м ³) (RNES-B-00115)	Результаты (мг/м ³)
Общее количество ЛОС	50000	43556
Толуол	50	35
Этилбензол	40	9
о-, п-Ксилол	30	36

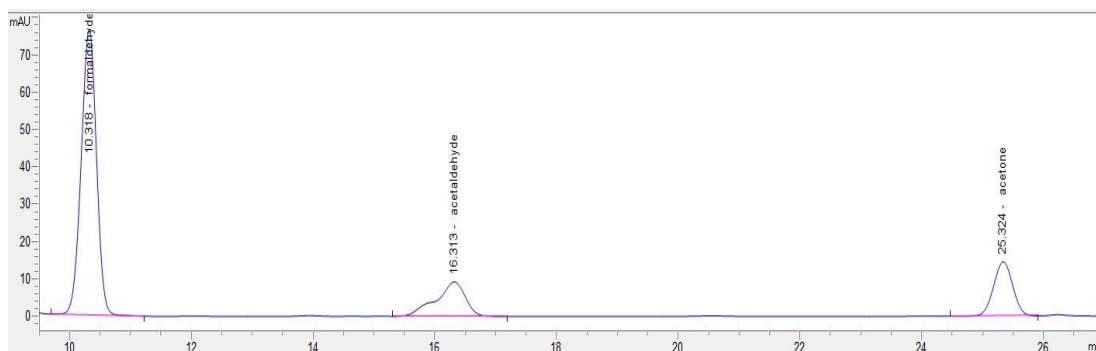


Рисунок 1 – Хроматограмма для зоны «Отделка багажника», полученная методом ВЭЖХ

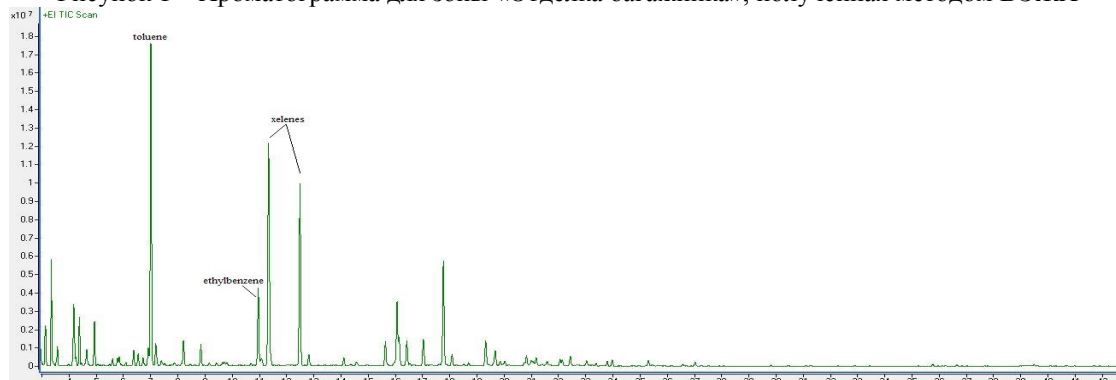


Рисунок 2 – Хроматограмма для зоны «Отделка багажника», полученная методом ГХ/МС/термодесорбции

Заключение

По результатам испытаний в предоставленной зоне багажника выявлены превышение по содержанию альдегидов и небольшое превышение по содержанию толуола и ксилолов.

Таблица Б.2 - Протокол анализа зоны панель дверная проект DAC

Предметы исследования

№ п/п	Наименование детали	Исходное состояние
1	Панель дверная, цвет NOIR TITAN, проект DAC	Дата производства детали 19.11.2019

Методы анализа

№ п/п	Метод анализа	Оборудование	Контроль точности
1	ВЭЖХ	Agilent Technologies LC 1260	Калибровка на CARBONYL-DNPH MIX 1
2	ГХ/МС/термодесорбция	Agilent Technologies 5977B GC/MS и термодесорбер UNITY 2	Калибровка на толуоле

Результаты анализа альдегидов и кетонов

Соединения	Допускается (мг/м ³) (RNES-B-00115)	Результаты (мг/м ³)
Формальдегид	120	80
Ацетальдегид	100	26
Акролеин	25	не обнаружено

Результаты анализа летучих органических соединений

Соединения	Допускается (мг/м ³) (RNES-B-00115)	Результаты (мг/м ³)
Общее количество ЛОС	50000	35549
Толуол	50	42
Этилбензол	60	6
о-, п-Ксилол	200	2

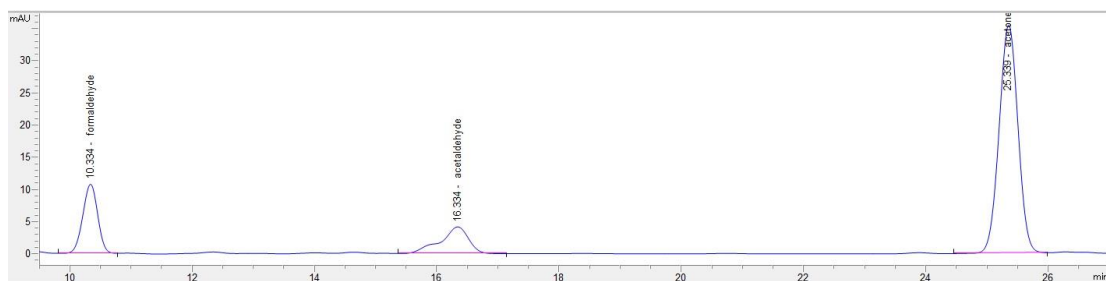


Рисунок 1 – Хроматограмма для зоны «Дверная панель», полученная методом ВЭЖХ

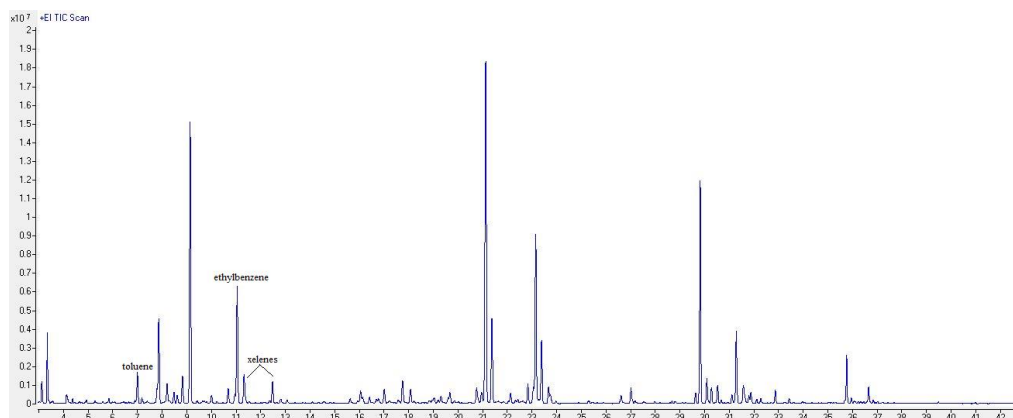


Рисунок 2 – Хроматограмма для зоны «Дверная панель», полученная методом ГХ/МС/термодесорбции

Заключение

По результатам испытаний предоставленная зона панель дверная соответствуют требованиям по содержанию альдегидов и кетонов и летучих органических соединений.