Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

Газохроматографическое определение массовой концентрации бензола, толуола, этилбензола, м-, п- и о-ксилолов, изо-пропилбензола, н-пропилбензола, стирола, α-метилстирола в водных вытяжках из полистирольных пластиков

Методические рекомендации

Москва 2005 г.

gost.e-ecolog.ru

Газохроматографическое определение массовой концентрации бензола, толуола, этилбензола, м-, п- и о-ксилолов, изо-пропилбензола, н-пропилбензола, стирола, α-метилстирола в водных вытяжках из полистирольных пластиков. Методические рекомендации. Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России.

Методические рекомендации разработаны НИИ гигиены и охраны здоровья детей и подростков Научного центра здоровья детей РАМН (Текшева Л. М., Блинов В. Н.).

Одобрено Лабораторным советом

Секретарь санитарно-гигиенической секции

Брагина И.В

18.03 **2005г.**

Секретарь сектора физико-химических методов исследования

Зельвенский В.Ю.

18.03 **2005г.**

«УТВЕРЖДАЮ»
Главный врач Федерального центра Госсанэпиднадзора Минздрава России
Председатель Лабораторного Совета Госсанэпидслужбы России

Е.Н.Беляев

2005г.

N 29 ФЦ/830

Газохроматографическое определение массовой концентрации бензола, толуола, этилбензола, м-, п- и о-ксилолов, изо-пропилбензола, н-пропилбензола, стирола, α-метилстирола в водных вытяжках из полистирольных пластиков

Методические рекомендации

Назначение и область применения

Настоящие методические рекомендации устанавливают методику газохроматографического количественного анализа (ГОСТ 8.563-96) водных вытяжек из изделий и материалов на основе стирола для определения в них содержания бензола, толуола, м-, п-, о-ксилолов, этилбензола, изопропилбензола, н-пропилбензола, стирола, α-метилстирола в диапазоне концентраций 0.001-0.1 мг/дм^3.

Физико-химические свойства определяемых веществ представлены в табл. 1. Гигиенические нормативы определяемых веществ представлены в табл. 2.

Физико-химические свойства определяемых веществ

Таблица 1

№пп	Вещество	Формула	Молек. масса	$T_{кип.}$, °С	Плотность, г/см^3
1.	Бензол	C_6H_6	78.11	80.1	0.879
2.	Толуол	C_7H_8	92.13	110.6	0.867
3.	Этилбензол	C_8H_{10}	106.17	136.2	0.867
4.	п-Ксилол	C_8H_{10}	106.16	138.35	0.861
5.	м-Ксилол	C_8H_{10}	106.16	139.1	0.864
6.	изо-Пропилбензол	C_9H_{12}	120.20	152.4	0.862
7.	о-Ксилол	C_6H_6	106.16	144.4	0.88
8.	н-Пропилбензол	C_9H_{12}	120.19	159	0.862
9.	Стирол	C_8H_8	104.14	145.2	0.906
10	α-Метилстирол	C_9H_{10}	118.17	165.4	0.911

Гигиенические нормативы определяемых веществ

Таблица 2

№пп	Вещество	Формула	ДКМ мг/дм^3	ПДК мг/дм^3	Класс опасности
1.	Бензол	C_6H_6	-	0.01	I
2.	Толуол	C_7H_8	-	0.5	IV
3.	Этилбензол	C_8H_{10}	-	0.01	IV
4.	п-Ксилол	C_8H_{10}	-	0.05	III
5.	м-Ксилол	C_8H_{10}	-	0.05	III
6.	Изопропилбен-зол	C_9H_{12}	-	0.1	III
7.	о-Ксилол	C_6H_6	-	0.05	III
8.	н-Пропилбензол	C_9H_{12}	-	-	-
9.	Стирол	C_8H_8	0.01	0.1	III
10	α-Метилстирол	C_9H_{10}	-	0.1	III

1. Погрешность измерения

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ±25% ($\delta_{отн}$), при доверительной вероятности P = 0,95

2. Метод измерений

Измерение концентраций летучих органических веществ в водных вытяжках основано на извлечении их из водных вытяжек газовой экстракцией инертным газом с одновременным улавливанием их на твердый сорбент, последующей термодесорбцией, хроматографическом разделении на кварцевой капиллярной колонке, детектировании на пламенно-ионизационном детекторе, идентификации веществ по их временам удерживания и количественном определении методом абсолютной градуировки.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме водной пробы составляет 0.01 мкг. Определению бензола мешает этанол (в больших количествах), м-ксилола - н-бутанол (в больших количествах).

Продолжительность проведения хроматографического анализа составляет 35 минут.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

3.1. Средства измерений

Хроматограф газовый лабораторный серии "Кристалл-2000М" с ПИД (пламенно-ионизационным детектором), термодесорбер ТДС-1 из комплекта хроматографа и система обработки данных

Микрошприцы (фирмы "Гамильтон"):

7001KH (объем 1 мм^3)	СУ-20750
75RN (объем 5 мм^3)	СУ-26702
701RN (объем 10 мм^3)	СУ-20697

705RN (объем 50 мм^3)	СУ-20788
710RN (объем 100 мм^3)	СУ-20790-U
725RN (объем 250 мм^3)	СУ-24538-U
Шприцы медицинские вместимостью 10 см^3	ГОСТ 22967-90
Весы лабораторные аналитические	ГОСТ 24104-01
Меры массы	ГОСТ 7328-01
Колбы мерные вместимостью 50, 100 см^3	ГОСТ 1770-74Е
Термометр лабораторный ртутный: 0 – 60°С	ГОСТ 215-91
Барометр-анероид М-98	ТУ 2504-1797-75
Секундомер СоС Пр-2б-000	ГОСТ 5072-91

3.2. Вспомогательные устройства

Кварцевая капиллярная колонка ZB-Wax (фирмы «Phenomenex») длиной 60 м, внутренним диаметром 0.53 мм, покрытая слоем неподвижной жидкой фазы карбовакс 20М (аналоги - Supelcowax-10, DB-Wax, HP-Wax, HP-INNOWax, PEG 20M, CP-Wax 52 CB, AT-WAX) с толщиной слоя 1.0 мкм

7KK-G007-22

Концентрирующие трубки из комплекта

термодесорбера ТДС-1 с контейнерами для их хранения

Поглотительные приборы с пористой пластиной № 1	ТУ 25-111-1136
Аквадистиллятор	ГОСТ 28165-89
Термостат жидкостной типа ЛАБ-ТС-1 (15-150°С)	
Генератор водорода ГВЧ-6	ЖНЛК 2.000.010.ОТУ
Компрессор воздушный	ТУ 9443-003-12908609-98
Ванна ультразвуковая «Сапфир» УЗВ-1.3	ГОСТ Р 51318.14.1-99

3.3. Материалы

Гелий газообразный (сжатый) высокой чистоты марки «60»	ТУ 0271-001-45905715-02
Стекловата или стекловолокно	

3.4. Реактивы

Карбохром С фр. 0.4-0.6 мм (Россия) или Карбопак В (фирмы “Супелко”), фр. 60-80 меш	СУ-20273
Спирт метиловый, х.ч.	ГОСТ 6995-77
Бензол, х.ч. д/хромат.	ТУ 6-09-779-76
Толуол, х.ч. д/хромат.	ТУ 6-09-786-76
Этилбензол, х.ч. д/хромат.	ТУ 6-09787-76
п-Ксилол, х.ч. д/хромат.	ТУ 6-09-4609-86
м-Ксилол, х.ч. д/хромат.	ТУ 6-09-4556-77
изо-Пропилбензол (кумол), х.ч. д/хромат.	ТУ 6-09-4355-77
о-Ксилол, х.ч. д/хромат.	ТУ 6-09-915-76
н-Пропилбензол , х.ч. д/хромат.	ТУ 6-09-43-76
Стирол, puriss., monomer, (99.5%) (фирмы «Fluka»)	ФЛ-85959
α-Метилстирол, purum., (98.0%) (фирмы «Fluka»)	ФЛ-69170
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72

Примечания:

Указанные средства измерения, вспомогательное оборудование и другие материалы могут быть заменены другими с аналогичными техническими и метрологическими характеристиками.

**В позициях, где приведены реактивы иностранных фирм, указан их каталожный номер из каталога данной фирмы.*

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с реактивами по ГОСТ 12.1.007-76 и по ГОСТ 12.1.005-88.

4.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

4.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

4.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

4.5. К обслуживанию хроматографа допускаются лица, прошедшие производственное обучение, проверку знаний и инструктаж по безопасному обслуживанию хроматографа.

4.6. При установке, монтаже и эксплуатации хроматографа следует соблюдать "Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением (ПБ 10-115-96)", утвержденные Госгортехнадзором России 18.04.95 г. №20.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее техническое образование, опыт работы в химической лаборатории и с газовым хроматографом. Оператор должен быть знаком с устройством хроматографа и операциями, проводимыми при выполнении измерений и обработке результатов.

6. Условия измерений

При выполнении пробоподготовки и измерений в лаборатории соблюдают следующие условия:

6.1. Приготовление растворов и подготовку проб к анализу, осуществляют в следующих условиях (категория работ IIа по СанПиНу 2.2.4.548-96):

температура окружающей среды 19-22°С (для холодного и теплого периода);

относительная влажность от 40 до 60%;

6.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе производят в условиях, указанных в технической документации к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: подготовку хроматографа и термодесорбера, подготовку капиллярной колонки, подготовку концентрирующих трубок, приготовление градуировочных растворов, установление градуировочных характеристик.

7.1. Подготовка хроматографа, термодесорбера и капиллярной колонки

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

Подготовку термодесорбера проводят в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

Кварцевую капиллярную колонку предварительно кондиционируют, не соединяя выходной конец колонки с детектором, нагревая в термостате хроматографа ступенчато с 50°С до 230°С и выдерживая при этой температуре в течение 4 ч. После охлаждении термостата хроматографа выходной конец колонки подсоединяют к пламенно-ионизационному детектору. После подсоедине-

ния колонки к детектору устанавливают расход газа-носителя (гелия) через капиллярную колонку при начальной рабочей температуре (45°С). Проверяют герметичность соединений. Устанавливают необходимый режим работы хроматографа.

7.2. Приготовление и подготовка концентрирующих трубок, проверка чистоты концентрирующих трубок и чистоты газа-носителя

7.2.1. Подготовка концентрирующих трубок (КТ) с карбохромом С (карбопаком В).

При использовании в качестве сорбента карбохрома С перед заполнением концентрирующих трубок сорбент массой 3-5 г поместить в стеклянную или кварцевую трубку внутренним диаметром 6-10 мм и прокалить в токе чистого инертного газа в течение 8 часов при Т=350°С при скорости потока 50 $см^3$/мин.

При использовании в качестве сорбента нового карбопака В предварительное прокаливание большой массы сорбента можно не проводить.

После прокаливания сорбент необходимо хранить в герметичной таре.

В стеклянную трубку из комплекта термодесорбера насыпать 0.3 г предварительно прокаленного карбохрома С (карбопака В), закрепить сорбент в трубке стекловатой или стекловолокном.

7.2.2. Кондиционирование сорбента в концентрирующих трубках

При первичном кондиционировании концентрирующую трубку, содержащую карбохром С (карбопак В), помещают в печь термодесорбера и после стабилизации потока газа-носителя печь нагревают до 300°С и выдерживают в течение 60 мин при скорости потока 50 $см^3$/мин. Запрещается проводить первоначальную чистку КТ при подсоединении печи термодесорбера к капиллярной колонке.

7.2.3. Проверка чистоты концентрирующих трубок

Проверке на чистоту сорбента подвергаются как новые, так и использованные КТ.

КТ, содержащую карбохром С (карбопак В) помещают в печь термодесорбера и после стабилизации потока газа-носителя печь нагревают до 250°С, выдерживают в течение 1 мин 30 сек и начинают анализ одновременно нажимая кнопку "Анализ" и переводя кран переключения потока газа-носителя в положение "Продувка". Если при этом дрейф нулевой линии не превышает нормы и отсутствуют пики на хроматограмме, КТ готова к работе. В противном случае проводится повторная чистка КТ, которая заключается в повторении операции 7.2.2. при температуре 300°С.

Готовые к работе концентрирующие трубки, находящиеся в контейнерах, необходимо хранить в герметичной таре (типа эксикатора), в которую необходимо положить несколько мешочков с молекулярными ситами 13Х или активным углем.

Непосредственно перед проведением отбора пробы концентрирующие трубки необходимо чистить, проводя операцию по п. 7.2.2.

7.2.4. Проверка чистоты газа, используемого для продувки концентрирующих трубок.

Для продувки концентрирующих трубок нужно использовать чистые газы: гелий, азот или аргон.

После проверки чистоты концентрирующая трубка помещается в тракт для продувки КТ, состоящий из баллона с газом, регуляторов давления и расхода газа и фильтра, и в течение 11 минут продувается газом без ввода пробы.

Фильтр в тракте для продувки концентрирующих трубок заполняется или активным углем или сорбентом, которым заполняются концентрирующие трубки.

После этого КТ, содержащую карбохром С (карбопак В) помещают в печь термодесорбера, и после стабилизации потока газа-носителя печь нагревают до 250°С, выдерживают в течение 1 мин 30 сек и начинают анализ одновременно нажимая кнопку "Анализ" и переводя кран переключения потока газа-носителя в положение "Продувка". Если при этом дрейф нулевой линии не превышает нормы и отсутствуют пики на хроматограмме, то газ можно исполь-

зовать для продувки КТ.

При наличии пиков на хроматограмме надо: 1) заменить баллон с газом; 2) поставить дополнительные фильтры очистки газа.

7.3.Приготовление градуировочных растворов и установление градуировочных характеристик

Исходный раствор бензола, толуола, этилбензола, п-, м-, о-ксилолов, изо-пропилбензола, н-пропилбензола, стирола, α-метилстирола (с=1 мг/см^3). По 100 мг *бензола, толуола, этилбензола, п-, м-, о-ксилола, изо-пропилбензола, н-пропилбензола, стирола, α-метилстирола* вносят в одну мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят уровень метиловым спиртом до метки и тщательно перемешивают, используя ультразвуковую ванну. Срок хранения исходного раствора - 1 мес. при 4°С.

Рабочий раствор бензола, толуола, этилбензола, п-, м-, о-ксилолов, изо-пропилбензола, н-пропилбензола, стирола, α-метилстирола (с=0.1 мг/см^3). 10 см^3 исходного раствора вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят уровень метиловым спиртом до метки и тщательно перемешивают, используя ультразвуковую ванну. Срок хранения рабочего раствора - 1 неделя при 4°С.

Градуировочные характеристики устанавливают с помощью градуировочных растворов определяемых веществ в воде. Они выражают зависимость площади пиков (мВ×с) от концентрации (мг/дм^3) каждого вещества и строятся по 6 сериям градуировочных растворов. Для этого в мерную колбу вместимостью 100 см^3, в соответствии с табл. 3 вносят рабочий или исходный растворы определяемых веществ, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. По 10 см^3 каждого градуировочного раствора помещают в поглотитель с пористой пластиной. К выходному концу поглотителя подсоединяют встык с помощью шланга из силиконовой резины концентрирующую трубку, второй конец которой заглушен. Входной конец поглотителя заглушают, поглотитель помещают в жидкостной термостат с $T_{воды}$=35^{0}С и выдерживают 5

минут. После этого снимают заглушки с выходного конца КТ и входного конца поглотителя, к входному концу поглотителя подводят трубку с инертным газом, который пропускают через пробу в течение 11 минут со скоростью 40 $см^3$/мин. После окончания отбора пробы КТ сушат в потоке того же газа-носителя 3 минуты. По окончании сушки КТ вставляют в печь термодесорбера и проводят анализ (см. п. 7.2.3.).

Условия проведения газохроматографического анализа:

Температура детектора (ДИП)	250^{O}C;
Температура испарителя	250^{O}C;
Для капиллярной колонки:	
Температура первого изотермического участка	45^{O}C;
Длительность первого изотермического участка	7 мин;
Скорость программирования температуры	5^{O}C/мин;
Температура второго изотермического участка	160^{O}C;
Длительность второго изотермического участка	0 мин;
Скорость программирования температуры	20^{O}C/мин;
Температура третьего изотермического участка	220^{O}C;
Длительность третьего изотермического участка	3 мин;
Расход газа-носителя (гелий)	
через капиллярную колонку	5.1 $см^3$/мин;
Давление на входе в капиллярную колонку	44,6 кПа;
Сброс газа-носителя	10.0 $см^3$/мин;
Расход водорода	12 $см^3$/мин;
Расход воздуха	200 $см^3$/мин;
Высота окна снятия хроматограммы (для концентраций 0.01мг/$дм^3$ и ниже)	100 мв;
Общее время анализа	35 мин;

Времена удерживания веществ:

бензола	10м 52с;
толуола	14м 12с;
этилбензола	17м 05с;
п-ксилола	17м 21с;
м-ксилола	17м 36с;
изопропилбензола	18м 35с;
о-ксилола	19м 02с;
н-пропилбензола	19м 44с;
стирола	21м 18с;
α-метилстирола	23м 26с.

Идентификацию определяемых веществ в градуировочном растворе проводят путем сравнения времен удерживания определяемых компонентов, полученных при проведении анализа, с усредненными временами удерживания веществ, полученными при градуировке, и содержащимися в файле созданной методики.

На полученной хроматограмме измеряют площади пиков определяемых веществ. За результат измерения принимают среднее арифметическое значение трех параллельных определений, относительная разница между которыми не превышает 15% от среднего арифметического значения. По полученным средним значениям строят градуировочную характеристику для каждого вещества, выражающую зависимость площади пика от концентрации вещества.

Градуировочные растворы для установления градуировочных характеристик при определении концентраций ароматических углеводородов в воде

Таблица 3

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем исходного раствора (с=1мг/ $см^3$), $мм^3$	-	-	2.0	3.0	5.0	10.0
Концентрация вещества в воде, ($мг/дм^3$)	-	-	0.020	0.03	0.05	0.10
Объем рабочего раствора (с=0.1мг/ $см^3$), $мм^3$	1	5	-	-	-	-
Концентрация вещества в воде, ($мг/дм^3$)	0.001	0.005	-	-	-	-

7.4. Подготовка пробы водной вытяжки для анализа

Водную вытяжку из полимерного материала готовят в соответствии с действующими нормативно-методическими документами (СанПин, МУ, МУК, МР или другой НТД) на соответствующие виды изделий и материалов.

Водная вытяжка из полимерного материала хранится в химически чистой емкости с притертой пробкой в месте, защищенном от света. Объем пробы для анализа - 10 $см^3$. Для получения одного результата измерения отбирают две одинаковые пробы одной водной вытяжки. Срок хранения пробы – не более 1 суток в холодильнике в герметично закрытой таре, заполненной под пробку.

8. Выполнение измерений

После выхода хроматографа на режим 10 $см^3$ водной вытяжки помещают в поглотительный прибор и проводят операции, описанные в п. 7.3. По окончании газохроматографического анализа проводят определение времен удерживания, идентификацию, расчет площадей пиков и количественный расчет обнаруженных соединений.

Для получения результата измерений концентраций веществ проводят анализ двух параллельных проб одной водной вытяжки.

Если концентрации одного или нескольких веществ превышают верхний предел диапазона измерений, то анализируемый раствор необходимо разбавить и провести анализ разбавленного раствора.

Перед использованием дистиллированной воды для водных вытяжек необходимо проверить чистоту воды и системы в целом, проведя холостой анализ.

9. Обработка результатов

Концентрацию каждого определяемого вещества, содержащегося в пробе, рассчитывают с помощью предварительно полученной индивидуальной градуировочной зависимости типа: площадь хроматографического пика - концентрация вещества в воде.

Концентрацию (С) каждого идентифицированного вещества определяют, используя градуировочную характеристику, после обработки хроматограммы с помощью системы обработки данных.

За результат измерения принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений.

10. Оформление результатов измерений

Результаты измерений анализируемых веществ в водной вытяжке оформляют в виде протокола по форме:

Протокол №

Количественного химического анализа

1. Место проведения анализа_____
2. Юридический адрес лаборатории_____
3. Шифр пробы_____
4. Место отбора пробы_____
5. Дата проведения анализа_____

Результаты количественного химического анализа

№ пп	Определяемый компонент	Концентрация, мг/дм^3	Погрешность измерения, мг/дм^3

Исполнитель:

Руководитель лаборатории:

11. Контроль погрешности измерений

11.1. *Оперативный контроль погрешности.* Проводится при смене реактивов, после ремонта прибора. Образцами для контроля являются реальные водные вытяжки материалов, к которым делаются добавки измеряемых веществ в виде раствора. Отбирают две пробы водной вытяжки и к одной из них делают добавку таким образом, чтобы содержание определяемых веществ увеличилось по сравнению с исходным на 50-150%, так, чтобы концентрация вещества в пробе не выходила за верхний предел диапазона градуировки. Анализируя каждую пробу в точном соответствии с прописью методики, получают

результат анализа исходной рабочей пробы - $C_{исх}$ и рабочей пробы с добавкой - C'. Результаты анализа исходной рабочей пробы - $C_{исх}$ и рабочей пробы с добавкой - C' получают по возможности в одинаковых условиях, т. е. их получает один аналитик с использованием одного набора мерной посуды, одной партии реактивов и т. д.

Результаты контроля признаются удовлетворительными, если выполняется условие:

$$/ C' - C_{исх} - C / < K_g, \text{ где}$$

C - добавка вещества, мкг/дм^3;

K_g - норматив оперативного контроля погрешности, мг/дм^3.

При внешнем контроле (P=0.95) принимают:

$$K_g = \sqrt{\Delta^2 C' + \Delta^2 C_{исх}}, \text{ где}$$

$\Delta C'$ и $\Delta C_{исх}$ - характеристика погрешности исходной пробы и пробы с добавкой, мг/дм^3:

$$\Delta C_{исх} = 0.01 * \delta_{отн} * C_{исх} \text{ и}$$

$$\Delta C' = 0.01 * \delta_{отн} * C'.$$

При внутрилабораторном контроле (P=0.90) принимают:

$$K'_g = 0.84 * K_g.$$

При превышении норматива оперативного контроля погрешности эксперимент повторяют.

При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

gost.e-ecolog.ru