ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ЗАЩИТЫ ПРАВ ПОТРЕБИТЕЛЕЙ И БЛАГОПОЛУЧИЯ ЧЕЛОВЕКА

ЛАБОРАТОРНЫЙ СОВЕТ ФЕДЕРАЛЬНОЙ СЛУЖБЫ ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ЗАЩИТЫ ПРАВ ПОТРЕБИТЕЛЕЙ И БЛАГОПОЛУЧИЯ ЧЕЛОВЕКА

Газохроматографическое определение диметилфталата, диметилтерефталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бутилбензилфталата, бис(2-этилгексил)фталата и диоктилфталата в водных вытяжках из материалов различного состава

Методические рекомендации
№ 01.025—07

Издание официальное

Москва
2007

gost.e-ecolog.ru

Газохроматографическое определение диметилфталата, диметилтерефталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бутилбензилфталата, бис(2-этилгексил)фталата и диоктилфталата в водных вытяжках из материалов различного состава

Методические рекомендации

№ 01.025—07

Газохроматографическое определение диметилфталата, диметилтерефталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бутилбензилфталата, бис(2-этилгексил)фталата и диоктилфталата в водных вытяжках из материалов различного состава: Методические рекомендации.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2007.—12 с.

1. Разработаны НИИ гигиены и охраны здоровья детей и подростков научного центра здоровья детей РАМН (В. Н. Блинов, А. В. Игошина).

2. Утверждены и введены в действие Председателем Лабораторного совета, Главным врачом ФГУЗ ФЦГиЭ Роспотребнадзора А. И. Верещагиным 28 мая 2007 г.

3. Введены впервые.

Подписано в печать 21.09.07

Тираж 100 экз.

Подготовлены к печати и тиражированы
отделом информационно-издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское шоссе, 19а

Содержание

1. Общие положения и область применения 4
2. Погрешность измерения 5
3. Метод измерения 6
4. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы 6
5. Требования безопасности 8
6. Требования к квалификации операторов 8
7. Условия измерений 8
8. Подготовка к выполнению измерений 8
9. Выполнение измерений 11
10. Обработка результатов измерений 11
11. Контроль точности результатов измерений 12
12. Оформление результатов измерений 12

УТВЕРЖДАЮ
Главный врач ФГУЗ «Федеральный центр гигиены и эпидемиологии» Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека,
Председатель Лабораторного совета Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

А. И. Верещагин
28 мая 2007г.

Газохроматографическое определение диметилфталата, диметилтерефталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бутилбензилфталата, бис(2-этилгексил)фталата и диоктилфталата в водных вытяжках из материалов различного состава

Методические рекомендации
№ 01.025—07

1. Общие положения и область применения

1.1. Настоящие методические рекомендации устанавливают процедуру количественного газохроматографического анализа воды и водных вытяжек из материалов различного состава для определения в них содержания фталатов в диапазоне концентраций 0,004—2,0 мг/дм^3.

1.2. Настоящие методические рекомендации разработаны в связи с необходимостью усовершенствования методов газохроматографического анализа игрушек в целях гармонизации национальных методов исследования с современными международными стандартами.

1.3. Методические рекомендации предназначены для органов и организаций Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, а также других испытательных лабораторий, аккредитованных в порядке, установленном Правительством Российской Федерации, осуществляющих деятельность по санитарно-эпидемиологической оценке игрушек.

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

Таблица 1

Физико-химические свойства определяемых веществ

№ пп	Вещество	Формула	Молек. масса	$T_{кип.}$, °С	Плотность, г/см^3
1	Диметилфталат	$C_{10}H_{10}O_4$	194	282	1,190
2	Диметилтерефталат	$C_{10}H_{10}O_4$	194	282	1,190
3	Диэтилфталат	$C_{12}H_{14}O_4$	222,24	296	1,118
4	Дибутилфталат	$C_{16}H_{22}O_4$	278	340	1,047
5	Бутилбензилфталат	$C_{19}H_{20}O_4$	312,26	–	1,1
6	Бис(2-этил-гексил) фталат	$C_{24}H_{38}O_4$	390,57	–	0,984
7	Диоктилфталат	$C_{24}H_{38}O_4$	390,56	340	0,98

Таблица 2

Гигиенические нормативы определяемых веществ

№ пп	Вещество	Формула	ДКМ, мг/дм^3	ПДК, мг/дм^3	Класс опасности
1	Диметилфталат	$C_{10}H_{10}O_4$	–	0,3	3
2	Диметилтерефталат	$C_{10}H_{10}O_4$	–	1,5	4
3	Диэтилфталат	$C_{12}H_{14}O_4$	–	3,0(ОДУ)	–
4	Дибутилфталат	$C_{16}H_{22}O_4$	Не доп.	0,2	3
5	Бутилбензилфталат	$C_{19}H_{20}O_4$	–	–	–
6	Бис(2-этил-гексил) фталат	$C_{24}H_{38}O_4$	–	–	–
7	Диоктилфталат	$C_{24}H_{38}O_4$	2,0	0,008	2

2. Погрешность измерений

Диапазон измерений, значение показателей точности, повторяемости и правильности приведены в табл. 3.

Таблица 3

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости, σ_r, %)	Показатель правильности (граница относительной систематической погрешности методики при доверительной вероятности P = 0,95) ± δ_c, %	Показатель точности (граница относительной погрешности методики при доверительной вероятности P = 0,95) ±δ, %
0,004—0,1	12	12	27
0,1—2,0	11	11	26

3. Метод измерений

Измерение концентраций фталатов основано на извлечении их из водных вытяжек жидкостной экстракцией гексаном, упаривании растворителя до безводного органического масла, реэкстракции метанолом, хроматографическом разделении на кварцевой капиллярной колонке, идентификации веществ по их временам удерживания и количественном определении методом абсолютной градуировки.

Нижний предел измерения в объеме экстракта и границы диапазона измерения концентраций указаны в табл. 4.

Таблица 4

№ пп	Вещество	Диапазон измеряемых концентраций, мг/дм^3	Нижний предел измерения в объеме пробы, мкг
1	Диметилфталат	0,08—1,5	0,01
2	Диметилтерефталат	0,08—2,0	0,01
3	Диэтилфталат	0,08—1,5	0,01
4	Дибутилфталат	0,08—1,5	0,005
5	Бутилбензилфталат	0,08—1,5	0,005
6	Бис-2-этилгексилфталат	0,08—1,5	0,005
7	Диоктилфталат	0,004—1,5	0,005

Определению не мешают летучие органические соединения, в том числе этанол, метанол, пентан, гексан, гептан, бензол, толуол, метилэтилкетон.

Продолжительность проведения хроматографического анализа составляет 25 минут.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

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

4.1. Средства измерений

Хроматограф газовый лабораторный серии «Кристалл-2000М» с ПИД (пламенно-ионизационным детектором) и программное обеспечение *Хроматек Аналитик 2.5.*

Микрошприцы фирмы «Гамильтон»

7001KH (объем 1 мм^3)	СУ-20750
701RN (объем 10 мм^3)	СУ-20697
705RN (объем 50 мм^3)	СУ-20788
710RN (объем 100 мм^3)	СУ-20790
725RN (объем 250 мм^3)	СУ-24538-U
750RN (объем 500 мм^3)	СУ-24539

Посуда лабораторная стеклянная ГОСТ 29227—91

Термометр лабораторныи ртутный: 0—60 °С	ГОСТ 215—91
Колбы мерные вместимостью 50 см^3	ГОСТ 1770—74Е
Барометр-анероид М-98	ТУ2504-1797—75

4.2. Вспомогательные устройства

Кварцевая капиллярная колонка ZB-5 длиной 30 м, внутренним диаметром 0,53 мм со слоем неподвижной жидкой фазы 5 %-фенилдиметилполисилоксан (аналоги – SPB-5, DB-5, HP-5, SE-52, SE-54) толщиной 1,5 мкм

Воронки делительные ВД-3–500	ГОСТ 9613—75
Колбы плоскодонные со шлифами (П-1) вместимостью 500 см^3	ТУ 92-891029—91
Колбы для выпаривания растворителя вместимостью 50 см^3 с узким оттянутым цилиндрическим дном или микроконцентратор Кудерна-Дэниша вместимостью 40 см^3 с пробиркой вместимостью 2 см^3 (фирмы «Супелко»)	СУ-64718
Вакуумный насос	ТУ 26-06-459—89
Аквадистиллятор	ГОСТ 28165—89
Генератор водорода ГВЧ-6	ЖНЛК 2.000.010.ОТУ
Компрессор воздушный	ТУ 9443-003-12908609—98
Редуктор кислородный	ТУ 26-05-235—70
Баня водяная	ТУ 61-1-423—91

4.3. Материалы

Гелий газообразный (сжатый) высокой чистоты марки «55»	ТУ 0271-001-4590571—02

*4.4. Реактивы**

Стандарт** фирмы «Супелко» – смесь 6 фталатов с концентрацией 2 мг/см^3 каждый в метаноле, 1 см^3	СУ 48805-U
Диметилтерефталат, purum, 99 %, (фирма «Fluka»),	ФЛ-86440
Гексан эталонный ***	Э4-08-04
Спирт метиловый*** «Метанол PESTANAL» (фирма «Riedel-de Haën»)	RdH 34485
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72

Примечания:

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

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

**** При покупке новой партии реактивов необходимо проверять чистоту метанола и гексана в каждой бутыли, так как в них могут находиться фталаты. Проверка чистоты гексана проводится после его выпаривания и реэкстракции остатка метанолом.*

5. Требования безопасности

5.1. 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.

5.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019—79.

5.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004—90.

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

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

5.6. 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 № 20.

6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений 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.

7. Условия измерений

При выполнении измерений в лаборатории соблюдают следующие условия:

7.1. Приготовление растворов и подготовку проб к анализу, осуществляют в следующих условиях (категория работ IIа по СанПиН 2.2.4.548—96):

температура окружающей среды 19—22 °С;

относительная влажность от 40 до 60 %;

7.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе производят в условиях, указанных технической документацией к прибору.

8. Подготовка к выполнению измерений

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

8.1. Подготовка хроматографа и капиллярной колонки

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

Кварцевую капиллярную колонку (ККК) предварительно кондиционируют, не соединяя выходной конец колонки с детектором, нагревая с программированием температуры от 70 до 300 °С и выдерживая при этой температуре в течение 4 ч. После охлаждении термостата колонок хроматографа выходной конец колонки подсоединяют к пламенно-ионизационному детектору. После подсоединения колонки к детектору проверяют герметичность соединений и задают необходимый режим работы хроматографа.

8.2. Приготовление градуировочных растворов

В качестве исходного раствора № 1 используют готовый стандарт фирмы «Супелко» – смесь 6 компонентов с концентрацией 2 мг/см³ каждый в метаноле.

В качестве исходного раствора № 2 (С = 0,2 мг/см³) используют разбавленный в 10 раз стандарт фирмы «Супелко». Срок хранения исходного раствора № 2—1 месяц при 4 °С.

Исходный раствор № 3 диметилтерефталата (с = 1 мг/см³). 50 мг диметилтерефталата вносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят уровень метиловым спиртом до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения исходного раствора – 1 месяц при 4 °С.

8.3. Установление градуировочных характеристик

Градуировочные характеристики устанавливают с помощью градуировочных растворов фталатов в воде. Они выражают зависимость площади пика соответствующего вещества (мВ×с) от концентрации (мг/дм³) каждого вещества и строятся по 6 сериям градуировочных растворов. Для этого в мерную колбу вместимостью 500 см³, в соответствии с табл. 4, 5 помещают исходные растворы фталатов, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Таблица 4

Градуировочные растворы для установления градуировочных характеристик при определении концентраций фталатов в воде

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем исходного раствора № 1 (c = 2мг/см³), мм³	–	20	75	150	250	375
Объем исходного раствора № 2 (c = 0,2мг/см³), мм³	10	–	–	–	–	–
Концентрация веществ, мг/дм³	0,004	0,08	0,3	0,6	1,0	1,5

Таблица 5

Градуировочные растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций диметилтерефталата в воде

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем исходного раствора (c = 1мг/см³), мм³	20	50	100	250	500	1 000
Концентрация вещества, мг/дм³	0,04	0,10	0,20	0,50	1,0	2,0

Для построения градуировочного графика 250 $см^3$ градуировочного раствора помещают в делительную воронку вместимостью 500 $см^3$, добавляют 25 $см^3$ гексана и встряхивают в течение 3 минут. После расслоения жидкостей (приблизительно через 15 мин) гексановый слой сливают в колбу с узким оттянутым цилиндрическим дном и упаривают гексан досуха под небольшим вакуумом* на водяной бане при температуре 40 °С. К остатку добавляют 0,1 $см^3$ метилового спирта и, выдержав раствор 40 мин, 0,5 $мм^3$ экстракта анализируют.

Примечание:

** Величина вакуума при выпаривании гексана подбирается экспериментально и зависит от объема вакуумной системы и объема и формы колбы для выпаривания гексана. Нельзя допускать образования пузырей и разбрызгивания гексана по колбе. Время полного испарения гексана из выпаривателя должно находиться в интервале 18—20 минут.*

Условия проведения газохроматографического анализа:

Температура детектора (ДИП)	300 °С;
Температура испарителя	300 °С;
Для капиллярной колонки:	
Температура первого изотермического участка	110 °С;
Длительность первого изотермического участка	1 мин;
Скорость программирования температуры	10 °С/мин;
Температура второго изотермического участка	280 °С;
Длительность второго изотермического участка	7 мин;
Давление на входе в капиллярную колонку (110 °С)	61,5 кПа;
Расход газа-носителя через ККК	10 $см^3$/мин;
Сброс газа-носителя с испарителя:	
0—1 мин	0 $см^3$/мин;
1—2 мин	60 $см^3$/мин;
2—25 мин	20 $см^3$/мин;
Расход водорода	12,5 $см^3$/мин;
Расход воздуха	200 $см^3$/мин;
Высота окна снятия хроматограммы (для концентраций 0,1мг/$дм^3$ и ниже)	500 мв;
Общее время анализа	25 мин;
Времена удерживания веществ, мин:	
диметилфталата	7,673;
диметилтерефталата	8,255;
диэтилфталата	9,318;
дибутилфталата	13,260;
бутилбензилфталата	16,901;
бис(2-этилгексил)фталата	18,438;
диоктилфталата	20,349.

Проводят идентификацию определяемых веществ 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 и по средним результатам из пяти измерений строят градуировочные характеристики, выражающие зависимость площади пика на хроматограмме от концентрации вещества в воде. Градуировку проводят раз в три месяца или после ремонта хроматографа.

8.4. Подготовка пробы водной вытяжки для анализа

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

Водная вытяжка хранится в химически чистой емкости с притертой крышкой в месте, защищенном от света. Объем пробы для анализа – 250 $см^3$. Для получения одного результата измерения готовят 500 $см^3$ пробы водной вытяжки: 250 $см^3$ – объем для анализа и 250 $см^3$ – резерв. Срок хранения пробы – не более 1 суток в холодильнике.

9. Выполнение измерений

После выхода прибора на режим проводят все операции как описано в п. 8.3. Если проба водной вытяжки хранилась в холодильнике, то перед анализом ее надо выдержать 2 часа при комнатой температуре. По окончании хроматографического анализа производят определение времен удерживания, расчет площадей пиков, идентификацию и количественный расчет обнаруженных соединений.

Для получения результата проводят два параллельных измерения одной пробы.

Перед проведением анализа необходимо проверить чистоту микрошприца, которым будет вводиться проба, и метанола проведя анализ 0,5 мкл метанола, используемого для реэкстракции.

Перед использованием дистиллированной воды, применяемой для приготовления водных вытяжек, необходимо проверить ее чистоту, проведя анализ в соответствии с методикой.

10. Обработка результатов измерений

Концентрацию (C) каждого определяемого вещества, содержащегося в пробе, рассчитывают по установленным по п. 8.3 с помощью системы обработки данных индивидуальным градуировочным зависимостям.

За результат измерения принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений.

11. Контроль точности результатов 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 %, но 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:

$$\Delta C_{исх} = 0{,}01 \cdot \delta_{отн} \cdot C_{исх}, \text{ и}$$

$$\Delta C' = 0{,}01 \cdot \delta_{отн} \cdot C'.$$

При внутрилабораторном контроле (P = 0,90) принимают:

$$K'_g = 0{,}84 \cdot K_g.$$

При превышении норматива оперативного контроля погрешности эксперимент повторяют.

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

12. Оформление результатов измерений

Результаты измерений анализируемых веществ в водной вытяжке оформляют в виде протокола, в котором содержатся полученные результаты измерений, дата и время получения результата измерений, вид носителя полученной информации и при необходимости сведения о применяемых средствах измерений.

gost.e-ecolog.ru