Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания
МУК 4.1.3169—14

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
Г12

Г12 **Газохроматографическое** определение диметилфталата, диметилтерефталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бутилбензилфталата, бис(2-этилгексил)фталата и диоктилфталата в воде и водных вытяжках из материалов различного состава: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2015.—24 с.

1. Разработаны НИИ гигиены и охраны здоровья детей и подростков ФГБУ «Научный центр здоровья детей» РАМН (А. В. Клименко, В. Н. Блинов, О. А. Чумичева).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 26 декабря 2013 г. № 4).

3. Утверждены руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 16 июня 2014 г.

4. Введены взамен методических рекомендаций от 28 мая 2007 г. № 01.025—07.

ББК 51.21

Редактор Л. С. Кучурова
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 30.01.15

Формат 60x84/16 Усл. печ. л. 1,39

Тираж 200 экз. Заказ 10

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а

Отделение реализации, тел./факс 8(495)952-50-89

© Роспотребнадзор, 2015
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2015

Содержание

1. Общие положения и область применения 4
2. Метрологические характеристики 5
3. Метод измерения 6
4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы 7
5. Требования безопасности 9
6. Требования к квалификации операторов 10
7. Условия измерений 10
8. Подготовка к выполнению измерений 10
9. Идентификация определяемых веществ на двух каналах детекторов 16
10. Отбор пробы воды 18
11. Приготовление водной вытяжки 18
12. Подготовка пробы для анализа 19
13. Выполнение измерений 19
14. Обработка результатов измерений 20
15. Проверка приемлемости результатов параллельных определений 20
16. Оформление результатов измерений 20
17. Контроль точности результатов измерений 21
Приложение 1. Выпариватель (материал-стекло Пирекс) 24

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
16 июня 2014 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания МУК 4.1.3169—14

Свидетельство об аттестации МВИ № 01.00282-2008/0147.16.01.13.

Настоящие методические указания регулируют порядок применения метода капиллярной газовой хроматографии для определения содержания в воде хозяйственно-питьевого водоснабжения, воде, расфасованной в емкости, и водных вытяжек из материалов различного состава дибутилфталата, бутилбензилфталата, бис(2-этилгексил)фталата в диапазоне концентраций 0,004—1,200 мг/дм^3, диметилтерефталата, диэтилфталата в диапазоне концентраций 0,005—1,200 мг/дм^3, диметилфталата и диоктилфталата в диапазоне концентраций 0,01—1,20 мг/дм^3.

Методические указания носят рекомендательный характер.

1. Общие положения и область применения

1.1. Методические указания предназначены для органов и организаций Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, а также других испытательных лабораторий, аккредитованных в установленном порядке.

1.2. Физико-химические свойства определяемых веществ представлены в табл.1.

Таблица 1

Физико-химические свойства определяемых веществ

№ п/п	Вещество	Формула	Молек. масса	$T_{кип.}$, °С	Плотность, г/см^3
1	Диметилфталат	$C_{10}H_{10}O_4$	194,19	282	1,190
2	Диметилтерефталат	$C_{10}H_{10}O_4$	194,18	288	1,630
3	Диэтилфталат	$C_{12}H_{14}O_4$	222,24	296	1,118
4	Дибутилфталат	$C_{16}H_{22}O_4$	278,00	340	1,047
5	Бутилбензилфталат	$C_{19}H_{20}O_4$	312,26	–	1,100
6	Бис(2-этилгексил)фталат	$C_{24}H_{38}O_4$	390,57	231(5 mmHg)	0,984
7	Диоктилфталат	$C_{24}H_{38}O_4$	390,56	386	0,980

2. Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентируемых условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и ее составляющие) результатов измерения при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений, приведенных в табл. 2 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 2

Метрологические параметры

№ п/п	Определяемое вещество	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности), δ, % при $P = 0,95$	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
1	Диметилфталат	0,010—1,2	9,3	2,2	6	9
2	Диметилтерефталат	0,005—1,2	11,4	2,7	7	10
3	Диэтилфталат	0,005—1,2	13,2	2,5	7	10
4	Дибутилфталат	0,004—1,2	9,6	2,6	7	10
5	Бутилбензилфталат	0,004—1,2	11,3	1,7	5	7
6	Бис(2-этилгексил)фталат	0,004—1,2	9,4	2,1	6	8
7	Диоктилфталат	0,010—1,2	10,2	2,3	6	8

3. Метод измерения

Методика основана на определении содержания дибутилфталата, бутилбензилфталата, бис(2-этилгексил)фталата, диметилтерефталата, диэтилфталата, диметилфталата и диоктилфталата в воде хозяйственно-питьевого водоснабжения, воде, расфасованной в емкости, и водных вытяжек из материалов различного состава методом капиллярной газовой хроматографии с использованием пламенно-ионизационных детекторов (ПИД).

Измерение концентраций среднелетучих органических соединений (СЛОС), основано на извлечении их из воды жидкостной экстракцией гексаном, упаривании растворителя до безводного органического масла, реэкстракции метанолом, газохроматографическом разделении на двух параллельных кварцевых капиллярных колонках разной полярности, детектировании веществ с помощью пламенно-ионизационных детекторов, идентификации веществ по их временам удерживания и количественном определении методом абсолютной градуировки.

Нижний предел измерения в объеме водной пробы и границы диапазона измеряемых концентраций указаны в табл. 3.

Таблица 3

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы и границы диапазона измерения концентраций

№ п/п	Вещество	Диапазон измеряемых концентраций, мг/дм^3	Нижний предел измерения в объеме пробы, мкг
1	Диметилфталат	0,010—1,2	0,0250
2	Диметилтерефталат	0,005—1,2	0,0125
3	Диэтилфталат	0,005—1,2	0,0125
4	Дибутилфталат	0,004—1,2	0,0100
5	Бутилбензилфталат	0,004—1,2	0,0100
6	Бис(2-этилгексил)фталат	0,004—1,2	0,0100
7	Диоктилфталат	0,010—1,2	0,0250

Продолжительность проведения хроматографического анализа составляет 24 мин.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

4.1. Средства измерений

Хроматограф газовый с двумя пламенно-ионизационными детекторами (ПИД) с пределом детектирования 5×10^{-12} г/с, предназначенный для работы с капиллярными колонками, и программное обеспечение	
Микрошприцы вместимостью 1, 10, 50, 100, 250, 500 мм^3	
Весы лабораторные аналитические, наибольший предел взвешивания 200 г, предел допустимой погрешности ± 0,0001 г	ГОСТ Р 53228—08
Весы лабораторные общего назначения, наибольший предел взвешивания 600 г, предел допустимой погрешности ± 0,01 г	ГОСТ Р 53228—08
Меры массы	ГОСТ OIML R 111-1—09
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-42, пределы измерения 0—55 °С, цена деления 0,1 °С	ТУ 25-2021.003—88
Термометр лабораторный ртутный, пределы измерения 0—60 °С, цена деления 0,1 °С	ТУ 25-11-1065—75
Посуда лабораторная стеклянная	ГОСТ 29227—91
Колбы мерные вместимостью 50 и 500 см^3, цилиндры мерные	ГОСТ 1770—74
Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст. и пределом допустимой погрешности (1 ± 2,5) мм рт. ст	ТУ 2504-1797—75

Примечание. Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

4.2. Вспомогательные устройства, материалы

Кварцевая капиллярная колонка (№ 1) длиной 30 м, внутренним диаметром 0,53 мм, покрытая слоем неподвижной жидкой фазы: 14 % цианопропилфенилполисилоксана и 86 % диметилполисилоксана с толщиной слоя 1,0 мкм	

Кварцевая капиллярная колонка (№ 2) длиной 30 м, внутренним диаметром 0,53 мм, покрытая пленкой неподвижной жидкой фазы: 5 % фенилполисилоксана и 95 % диметилполисилоксана с толщиной слоя 1,5 мкм	
Деактивированный (среднеполярный) соединительный кварцевый капилляр длиной 3 м, внутренним диаметром 0,53 мм	
Универсальный Y-коннектор для соединения капиллярных колонок с деактивированным соединительным кварцевым капилляром с внутренним диаметром от 0,25 до 0,53 мм	
Клей полиимидный для склеивания капиллярных колонок	
Фильтр* из комплекта хроматографа для очистки газовых потоков, питающих хроматограф, с расходом очищаемого воздуха не более 600 мл/мин	
Воронки делительные** ВД-3-500	ГОСТ 9613—75
Колбы конические плоскодонные со шлифами ($^{29}/_{32}$) (П-1) вместимостью 250 и 500 см^3	ТУ 92-891029—91
Выпариватель (колба для выпаривания гексана вместимостью 50 см^3 с узким оттянутым цилиндрическим дном (прилож. 1) или микроконцентратор Кудерна-Дэниша вместимостью 40 см^3 с пробиркой вместимостью 2 см^3	
Диафрагменный вакуумный насос с тефлоновой мембраной, клапаном регулировки и вакуумметром	
Установка обратноосмотическая с баком-накопителем вместимостью 80 дм^3 с фильтрами: микрофильтрационным, угольными, обратноосмотическим	
Дистиллятор из нержавеющей стали без бака-накопителя, производительностью 2 л/ч	

---

* Применение фильтра для очистки воздуха позволяет уменьшить уровень фонового тока ПИД в два раза – с 8 до 4 мв.

** Стеклянные краны делительных воронок используют без смазки (на смазке сорбируются фталаты).

Баллонный регулятор давления (гелиевый)	
Генератор водорода, производительность – 10 л/ч, давление – 140 кПа	
Компрессор воздушный	ТУ 9443-003-12908609—98
Ванна ультразвуковая	ГОСТ Р 51318.14.1—99
Гелий газообразный (сжатый), вч, марки «55»	ТУ 0271-001-4590571—02

Примечание. Допускается использование вспомогательных устройств, материалов с аналогичными или лучшими характеристиками.

4.3. Реактивы

Стандарт – смесь 6 фталатов с концентрацией 2 мг/см^3 в метаноле (стеклянная ампула – объем раствора 1 см^3)	
Диметилтерефталат, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,0 %	
Гексан* аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,0 %	
Спирт метиловый* с содержанием действующего вещества 99,9 %	
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Вода дистиллированная для приготовления градуировочных растворов и водных вытяжек	

Примечание. Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией, не требующей дополнительной очистки растворителей.

5. Требования безопасности

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

5.2. Требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019—79.

5.3. Организация обучения работников 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 пожа-

* Гексан и метанол в каждой емкости необходимо проверять на наличие фталатов. Проверка чистоты метанола проводится «холостым» анализом. Проверка чистоты гексана проводится после его выпаривания и реэкстракции сухого остатка метанолом. Реактивы необходимо приобретать и хранить только в стеклянной таре.

ротушения по ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе на должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и 2.2.5.2308—07.

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-03-576-03)», утвержденные Госгортехнадзором России 11.06.2003 № 91.

6. Требования к квалификации операторов

К выполнению операций по подготовке и отбору пробы, выполнению измерений и обработке полученных результатов могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее техническое образование, опыт работы в химической лаборатории и с газовым хроматографом, освоившие данную методику и подтвердившие экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 17.

7. Условия измерений

При выполнении измерений в лаборатории соблюдают следующие условия:

7.1. Приготовление растворов и подготовку проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С и относительной влажности не более 80 %.

7.2. Выполнение измерений производят в условиях, рекомендованных технической документацией к приборам (газовый хроматограф, компрессор воздушный, генератор водорода).

8. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы:

1) подготовку хроматографа;

2) подготовку капиллярных колонок;

3) подготовку посуды;

4) проверку чистоты дистиллированной воды, гексана и метанола;

5) получение дистиллированной воды для приготовления градуировочных растворов и водных вытяжек;

6) приготовление градуировочных растворов;

7) установление градуировочных характеристик с помощью градуировочных растворов.

8.1. Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

8.2. Подготовка капиллярных колонок

Перед установкой каркасов с капиллярными колонками и соединительного капилляра в термостат колонок с помощью полиимидного клея склеивают капиллярные колонки, универсальный Y-коннектор и соединительный капилляр. Технология склеивания и режим последующей термической обработки системы приведены в инструкции по эксплуатации полиимидного клея и универсального Y-коннектора.

Систему из склеенных кварцевых капиллярных колонок, Y-коннектора и соединительного капилляра предварительно кондиционируют, не соединяя выходные концы колонок с детекторами, нагревая в термостате хроматографа с программированием температуры от 50 до 280 °С со скоростью 10 °С/мин и выдерживая при этой температуре в течение 2 ч. Входы в детекторы ($Т_{дет}$ = 320 °С) при этом заглушают графитовыми прокладками из комплекта ЗИП хроматографа. После охлаждения термостата хроматографа выходные концы колонок подсоединяют к пламенно-ионизационным детекторам. После подсоединения колонок к детекторам проверяют герметичность соединений и устанавливают необходимый режим работы хроматографа.

8.3. Подготовка посуды

Бутилбензилфталат, бис(2-этилгексил)фталат и диоктилфталат имеют тенденцию к адсорбции на стекле и при использовании недостаточно чистой посуды их потери могут достигать 60 %.

Посуду, используемую для приготовления градуировочных растворов, водных вытяжек, отбора проб воды, для анализа проб, тщательно моют с поверхностно-активным моющим средством. После этого посуду замачивают на 3—4 ч в свежеприготовленном 3 %-м растворе двухромово-кислого калия в серной кислоте и отмывают в проточной водопроводной воде. После тщательного ополаскивания дистиллированной водой посуду сушат в сушильном шкафу при температуре 200 °С. При сильном загрязнении посуду тщательно ополаскивают гексаном, который используется для приготовления реактивов, и сушат при температуре 200 °С. После охлаждения посуды колбы закрывают притертыми пробками или крышками.

8.4. Проверка чистоты дистиллированной воды, гексана и метанола

Для проверки чистоты дистиллированной воды, гексана и метанола проводят весь цикл операций по п. 8.7 без добавления в используемую дистиллированную воду определяемых веществ.

8.5. Получение дистиллированной воды для приготовления градуировочных растворов и водных вытяжек

Для приготовления градуировочных растворов и водных вытяжек из материалов необходимо использовать дистиллированную воду, не содержащую веществ, определяемых настоящей методикой. Дистиллированную воду получают в две стадии:

• очистка воды с помощью обратноосмотической установки, предназначенной для глубокого обессоливания водопроводной воды и ее очистки от органических растворенных веществ методом последовательной фильтрации через микрофильтрационный, два угольных, обратноосмотический фильтр и угольный блок-фильтр. Производительность не менее 40 л/ч;

• перегонка воды, предварительно очищенной на обратноосмотической установке, с помощью дистиллятора из нержавеющей стали без баканакопителя, производительностью 2 л/ч. Отбор дистиллированной воды производится в стеклянную тару с притертой пробкой или закручивающейся крышкой.

8.6. Приготовление градуировочных растворов

Приготовление градуировочных растворов можно провести двумя способами: весовым и объемным.

8.6.1. Приготовление исходных градуировочных растворов

В качестве исходного раствора № 1 используют стандарт – смесь 6 фталатов с концентрацией 2 мг/см^3 в метаноле (стеклянная ампула с объемом раствора 1 см^3).

Исходный раствор № 2 диметилтерефталата (c = 2 мг/см^3). В мерную колбу вместимостью 50 см^3 вносят 100 мг диметилтерефталата, доводят уровень метиловым спиртом до метки и тщательно перемешивают.

Срок хранения исходных растворов – 6 месяцев при 4—8 °С в защищенном от света месте. Растворы необходимо проверять в ходе использования на наличие загрязнений и изменение концентраций. Исходные растворы необходимо менять каждые 6 месяцев или ранее, если наблюдается отклонение от полученных ранее результатов.

Градуировочные растворы необходимо менять каждые 1—2 месяца или ранее, если наблюдается расхождение с полученной при первоначальной градуировке зависимостью.

Перевозка и хранение растворов фталатов производятся только в стеклянных флаконах с закручивающимися или запрессованными крышками с двухслойными прокладками типа – тефлон + силикон.

8.6.2. Приготовление рабочих градуировочных растворов

В мерную колбу вместимостью 500 см^3, содержащую 450 см^3 дистиллированной воды, в соответствии с табл. 4 помещают исходные растворы № 1 и 2, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Таблица 4

Растворы для установления градуировочных характеристик при определении концентраций диметилфталата, диметилтерефталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бутилбензилфталата, бис(2-этилгексил)фталата и диоктилфталата

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Стандарт – смесь 6 фталатов							
Объем исходного раствора № 1 (6 фталатов) (C = 2 мг/см^3), мм^3	1,0	2,5	12,5	25	75	150	300
Концентрации градуировочных растворов 6 фталатов, мг/дм^3	0,004	0,01	0,05	0,10	0,30	0,60	1,20
Раствор диметилтерефталата (ДМТ)							
Объем исходного раствора ДМТ № 2 (C = 2 мг/см^3), мм^3	–	2,5	12,5	25	75	150	300
Концентрации градуировочных растворов ДМТ, мг/дм^3	–	0,01	0,05	0,10	0,30	0,60	1,20

8.7. Установление градуировочных характеристик

Градуировочные характеристики устанавливают с помощью градуировочных растворов определяемых веществ в воде. Они выражают зависимость площади пика соответствующего вещества (мВ · с) от концентрации (мг/дм^3) каждого вещества в воде и строятся по 7 сериям градуировочных растворов (табл. 4).

Для построения градуировочного графика можно пользоваться двумя вариантами жидкостной экстракции.

Первый вариант экстракции: 250 см^3 градуировочного раствора помещают в толстостенную мерную колбу вместимостью 500 см^3, добавляют 25 см^3 гексана и встряхивают в течение 3 мин, вынимая 2—3 раза притертую пробку из колбы для уменьшения избыточного давления па-

ров гексана. После окончания экстракции в колбу медленно по стенке доливают дистиллированную воду до тех пор, пока верхний уровень слоя гексана не достигнет начала шлифа. После этого колбу закрывают притертой пробкой. После расслоения жидкостей (приблизительно через 2—5 мин) в гексановый слой погружают градуированную стеклянную пипетку вместимостью 25 см^3 и отбирают 24 см^3 гексана, внимательно следя за тем, чтобы конец пипетки не попал в слой воды. Затем гексан сливают в выпариватель и упаривают досуха под небольшим вакуумом* на водяной бане при температуре 40 °С. Остаток смывают со стенок выпаривателя 0,1 см^3 метилового спирта и, выдержав раствор в течение 40 мин при комнатной температуре, 1,0 мм^3 экстракта анализируют.

Разницу между добавленным и отобранным гексаном учитывают в виде поправочного коэффициента (для вводимой пробы) при расчетах результатов анализа. Использовали для экстракции 25 см^3 гексана – $V_{экс} = 25$. Отобрали для выпаривания 24 см^3 гексана – $V_{вып} = 24$. Поправочный коэффициент для объема вводимой пробы равен $K_{поп} = V_{вып} : V_{экс} = 0{,}96$. Объем вводимой пробы равен: $V_{пр.\ испр.} = 1$ мм^3 × 0,96 = 0,96 мм^3.

Второй вариант экстракции: 250 см^3 градуировочного раствора помещают в делительную воронку вместимостью 500 см^3, добавляют 25 см^3 гексана и встряхивают в течение 3 мин. После расслоения жидкостей (приблизительно через 2—5 мин) гексановый слой сливают в выпариватель и упаривают гексан досуха под небольшим вакуумом* на водяной бане при температуре 40 °С. Остаток смывают со стенок выпаривателя 0,1 см^3 метилового спирта и, выдержав раствор в течение 40 мин при комнатной температуре, 1,0 мм^3 экстракта анализируют.

Для каждого вещества определяют соотношение между концентраций введенного вещества (мг/дм^3) и соответствующей ей площадью (мВ · с) пика на хроматограмме. Угол наклона градуировочного графика в области линейного диапазона является коэффициентом отклика детектора анализируемого компонента.

Градуировочные графики представляют собой прямую линию и могут быть изображены графически или описаны уравнением регрессии:

$$A_{ст} = b_{ст}C_{ст} + c_{ст}, \text{ где}$$

* Величина вакуума в выпаривателе при выпаривании гексана подбирается экспериментально и зависит от мощности вакуумного насоса и объема вакуумной системы, а также объема и формы колбы для выпаривания гексана. Нельзя допускать образования в объеме гексана воздушных пузырей, разбрызгивания гексана по колбе и попадания гексана на герметизирующую пробку. Время полного испарения гексана из выпаривателя должно находиться в интервале 18—22 мин. Не рекомендуется использовать масляные вакуумные насосы.

$A_{ст}$ – площадь пика анализируемого вещества на хроматограмме градуировочного раствора, мВ · с;

$C_{ст}$ – концентрация анализируемого вещества в градуировочном водном растворе, мг/дм^3;

$b_{ст}$ – тангенс угла наклона градуировочного графика, мВ · с/мг/дм^3;

$c_{ст}$ – длина отрезка, отсекаемого градуировочным графиком на оси ординат, мВ · с. Если градуировочный график проходит через начало координат, то величина $c_{ст}$ равна нулю.

Для построения градуировочного графика, выражающего зависимость площади пика на хроматограмме от концентрации вещества, берут среднюю величину из пяти измерений одной концентрации.

Значение концентрации каждого из определяемых веществ, найденного в анализируемой пробе воды, не может учитываться, если оно меньше значения минимальной концентрации этого вещества, применяющейся для градуировки, или больше максимальной концентрации этого вещества. В последнем случае следует разбавить исследуемую пробу и провести повторный анализ водного раствора.

Условия выполнения измерений проб воды и водных вытяжек и градуировки хроматографа должны быть одинаковы.

Условия проведения газохроматографического анализа

Температура детектора (ПИД)	300 °С
Температура испарителя	300 °С
Для капиллярных колонок:	
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
Расход газа-носителя (гелий) через две колонки	20,0 см^3/мин
Давление на входе в капиллярные колонки	61,5 кПа
Сброс газа-носителя с испарителя:	
0—1 мин	0 см^3/мин
1—2 мин	60 см^3/мин
2—24 мин	20 см^3/мин
Поддув газа-носителя (2 ПИД)	40 см^3/мин
Расход водорода (2 ПИД)	40 см^3/мин
Расход воздуха (2 ПИД)	400 см^3/мин
Высота окна снятия хроматограммы (для концентраций 0,1 мг/дм^3 и ниже)	500 мВ
Общее время анализа	24 мин

Времена удерживания (в минутах) веществ на первой колонке (№ 1):

– метанола	1,0
– диметилфталата	7,204
– диметилтерефталата	7,872
– диэтилфталата	8,666
– дибутилфталата	12,262
– бутилбензилфталата	15,966
– бис(2-этилгексил)фталата	16,895
– диоктилфталата	18,338

Времена удерживания (в минутах) веществ на второй колонке (№ 2):

– метанола	1,0
– диметилфталата	6,776
– диметилтерефталата	7,541
– диэтилфталата	8,396
– дибутилфталата	12,264
– бутилбензилфталата	15,797
– бис(2-этилгексил)фталата	17,301
– диоктилфталата	18,738

9. Идентификация определяемых веществ на двух каналах детекторов

Идентификация компонентов на двух каналах детекторов применяется для более надежной и достоверной идентификации при анализе многокомпонентных проб, когда одного параметра – времени удерживания компонента на одной колонке – недостаточно.

Идентификация каждого компонента пробы проводится по двум параметрам: 1) «Название вещества»; 2) «Номер детектора». Пик на первом канале (ПИД-1) имеет статус «Основной». Пик на втором канале (ПИД-2) имеет статус «Подтверждающий».

Для проведения идентификации веществ на двух каналах создаются компоненты с одинаковым именем на каждом канале детектора. При этом в столбце «Идентификация» для компонента на первом канале устанавливается признак «Основной», а на втором – «Подтверждающий». Если для компонента не создается одноименный компонент на втором канале, его идентификация будет проведена по обычному алгоритму.

При интерпретации хроматограмм, необходимо соблюдать следующие правила:

• времена удерживания компонентов должны указываться максимально точно (три знака после запятой). Окна поиска должны быть не-

большие (1 % или меньше) с целью минимизации временных областей поиска, в которых возможно присутствие двух или более компонентов;

• признак «Основной» для компонента следует выбирать на том канале, где этот компонент лучше отделяется от других анализируемых веществ и посторонних пиков. На втором канале, где пересечение областей поиска с другими компонентами более вероятно, данный компонент будет носить признак «Подтверждающий»;

• если различие заданного времени удерживания двух компонентов от реального времени удерживания пика одинаково, предпочтение в идентификации будет отдано компоненту с меньшим окном поиска. Это может быть использовано оператором, как искусственный прием, например, если присутствие одного компонента в анализируемой пробе более вероятно, чем второго в соответствии с рецептурой исследуемого материала. Для использования этого приема, двум близко элюируемым компонентам назначается одинаковое время удерживания и незначительно отличающиеся окна поиска (например, 1,0 и 0,8 %).

Первичную идентификацию веществ, содержащихся в анализируемой пробе, на каждом канале программа проводит путем сравнения времени удерживания каждого определяемого компонента, полученного на каждой колонке, с временем удерживания вещества, полученным на каждой капиллярной колонке при градуировке в метод-хроматограмме, и содержащимся на странице «Компоненты» в файле созданной методики. Окончательный этап идентификации оператор проводит самостоятельно. Процесс идентификации заключается в сравнении времен удерживания веществ на двух капиллярных колонках, идентифицированных программой, с временами удерживания веществ, содержащимися на странице «Компоненты» и приведенными в табл. 5. При этом необходимо внимательно следить за тем, чтобы площади пиков, соответствующие одному веществу на разных каналах, были близки друг к другу.

Таблица 5

Времена удерживания веществ на двух параллельных колонках
(создается на этапе воспроизведения методики)

Колонка № 1		Колонка № 2	
Название вещества	Времена удерживания, мин	Название вещества	Времена удерживания, мин
1. Диметилфталат	7,204	Диметилфталат	6,776
2. Диметилтерефталат	7,872	Диметилтерефталат	7,541
3. Диэтилфталат	8,666	Диэтилфталат	8,396
4. Дибутилфталат	12,262	Дибутилфталат	12,264
5. Бутилбензилфталат	15,966	Бутилбензилфталат	15,797

6. Бис(2-этилгексил)фталат	16,895	Бис(2-этилгексил)фталат	17,301
7. Диоктилфталат	18,338	Диоктилфталат	18,738

10. Отбор пробы воды

При отборе проб воды следует руководствоваться ГОСТ Р:

– 51592—2000 «Вода. Общие требования к отбору проб»;

– 51593—2000 «Вода питьевая. Отбор проб».

На всех этапах отбора проб воды и транспортирования их в лабораторию для анализа используют только стеклянную посуду.

Воду отбирают в чистые емкости предпочтительно из коричневого стекла с завинчивающимися крышками и прокладками из политетрафторэтилена.

Емкость полностью заполняют водой таким образом, чтобы между тефлоновым уплотнением при герметично закрытой крышке и водой отсутствовал воздух. Срок хранения пробы – не более одних суток в герметично закрытой стеклянной таре, заполненной под пробку, при температуре 4—8 °С в месте, защищенном от света. Если проба воды хранилась в холодильнике, то перед анализом ее надо выдержать 2 ч при комнатной температуре.

11. Приготовление водной вытяжки

Водную вытяжку из материалов различного состава готовят в соответствии с действующей нормативной и методической документацией на соответствующие виды исследуемых изделий и материалов.

11.1. Подготовка пробы водной вытяжки из образцов, объемом которых можно пренебречь

Водную вытяжку из материалов, толщиной которых можно пренебречь (полимерные пленки, ткани и т. д.) готовят следующим образом: в колбу с притертой пробкой вместимостью 250 $см^3$ (шлиф $^{29}/_{32}$) помещают приготовленный исследуемый образец целый, если проходит в горловину колбы, или порезанный на полосы шириной 20—22 мм. После этого в колбу приливают 250 $см^3$ воды.

11.2. Подготовка пробы водной вытяжки из образцов, объем которых соизмерим с объемом воды в колбе

При толщине образца больше 2 мм необходимо учитывать площадь боковых и торцевых поверхностей, образующихся при разрезании об-

разца на полосы. При этом водная вытяжка готовится в колбе вместимостью 500 см^3. В колбу с притертой пробкой (шлиф $^{29}/_{32}$) помещают приготовленный исследуемый образец целый, если проходит в горловину колбы, или порезанный на полосы шириной 20—22 мм. После этого в колбу приливают дистиллированную воду, количество которой рассчитывают исходя из условий пробопотготовки.

12. Подготовка пробы для анализа

Объем пробы для анализа – 250 см^3. Для получения одного результата измерения готовят 500 см^3 пробы воды (водной вытяжки): 250 см^3 – объем пробы для анализа и 250 см^3 – резерв.

Пробу экстрагируют гексаном в течение 3 мин одним из двух способов, описанных в разделе 8.7. После расслоения жидкостей (приблизительно через 5—10 мин, но при образовании большого количества пены процесс может растянуться на 1—2 ч) гексановый слой сливают в выпариватель и упаривают гексан досуха под небольшим вакуумом на водяной бане при температуре 40 °С.

При отсутствии возможности немедленного газохроматографического анализа проба воды или водная вытяжка из материала (без исследуемого образца) хранится в стеклянной емкости с притертой пробкой в защищенном от света прохладном месте. Срок хранения пробы – не более суток в герметично закрытой стеклянной таре при температуре 4—8 °С в месте, защищенном от света. Если проба хранилась в холодильнике, то перед анализом ее надо выдержать 2 ч при комнатной температуре.

13. Выполнение измерений

После выхода прибора на режим проводят все операции как описано в п. 8.7. Отношение гексана $V_{вып}$ (X см^3), отобранного для выпаривания, к объему гексана $V_{экс}$ (25 см^3), вводимого в колбу для экстракции, используется как поправочный коэффициент для анализируемого объема пробы метанола:

$$K_{ïîï} = \frac{V_{âûï}\ (\tilde{O}\ \tilde{n}\grave{\imath}\ ^3)}{V_{ýêñ}\ (25\ \tilde{n}\grave{\imath}\ ^3)} \qquad (1)$$

По окончании хроматографического анализа производят определение времен удерживания, идентификацию, расчет площадей пиков и количественный расчет обнаруженных соединений.

Для получения результата проводят два параллельных измерения метанольного экстракта пробы.

Перед проведением анализа необходимо проверить чистоту микрошприца, которым будет вводиться проба, и метанола, проведя анализ 1,0 мкл метанола, используемого для реэкстракции.

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

14. Обработка результатов измерений

Концентрацию (C) каждого определяемого вещества, содержащегося в пробе, рассчитывают по установленным в п. 8.7 индивидуальным градуировочным зависимостям.

Для обработки результатов хроматографического анализа используется программное обеспечение прибора.

15. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости:

$$\frac{2\cdot|\tilde{O}_1 - \tilde{O}_2|\cdot 100}{(\tilde{O}_1 + \tilde{O}_2)} \leq r, \text{ где} \qquad (2)$$

X_1, X_2 – результаты параллельных определений, мг/дм^3;

r – значение предела повторяемости (табл. 2).

При невыполнении условия выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

16. Оформление результатов измерений

Результат анализа представляют в виде:

($\bar{O} \pm \Delta$), мг/дм^3 при вероятности $P = 0{,}95$, где

$\bar{O}$ – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/дм^3;

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/дм^3:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \tilde{O}}{100}, \text{ где} \qquad (3)$$

δ – границы относительной погрешности методики (показатель точности по диапазону концентраций, табл. 2), %.

Если содержание компонента меньше нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«*содержание вещества в пробе менее 0,004 мг/дм*^{3}»*.

* 0,004 мг/дм^3 – предел обнаружения для дибутилфталата, бутилбензилфталата, бис(2-этилгексил)фталата.

17. Контроль точности результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6—02 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

17.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики (ГХ) проводят в начале каждой серии анализов. Измерения проводят на одном из градуировочных растворов (средняя точка градуировочного графика – 0,10 мг/дм^3).

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для градуировочного раствора, используемого для контроля, сохраняется соотношение:

$$A = \frac{(\tilde{O} - C) \cdot 100}{C} \leq B, \text{ где} \qquad (4)$$

X – концентрация вещества в пробе при контрольном измерении, мкг/см^3;

C – известная концентрация градуировочного раствора веществ, взятая для контроля стабильности ГХ, мкг/см^3;

B – норматив контроля стабильности ГХ, % (B = 8 %, при P = 0,95).

Если величина расхождения (A) превышает норматив контроля стабильности ГХ, делают вывод о невозможности применения ГХ для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности ГХ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 8.7.

17.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом добавок

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$$\tilde{N}_a \text{ i } D_{ë,\tilde{O}} + D_{ë,\tilde{O}\ddot{y}}, \text{ где} \quad (5)$$

$\pm D_{ë,\tilde{O}}$ ($\pm D_{ë,\tilde{O}\ddot{y}}$) – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно) мг/дм^3, при этом:

$$\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta, \text{ где}$$

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/дм^3:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \tilde{O}}{100}, \text{ где}$$

δ – границы относительной погрешности методики (показатель точности по диапазону концентраций, табл. 2), %.

Контрольный параметр процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \tilde{O}\ddot{y} - \tilde{O} - C_д, \text{ где} \quad (6)$$

$\tilde{O}\ddot{y}$, $\tilde{O}$, $C_д$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 15) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки соответственно, мг/дм^3.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$\hat{E} = \sqrt{D^2_{ë,\tilde{O}\ddot{y}} + D^2_{ë,\tilde{O}}} \quad (7)$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ($K_к$) с нормативом контроля (K).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \quad (8)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (16) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (16) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

17.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

Расхождение между результатами измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предела воспроизводимости (R):

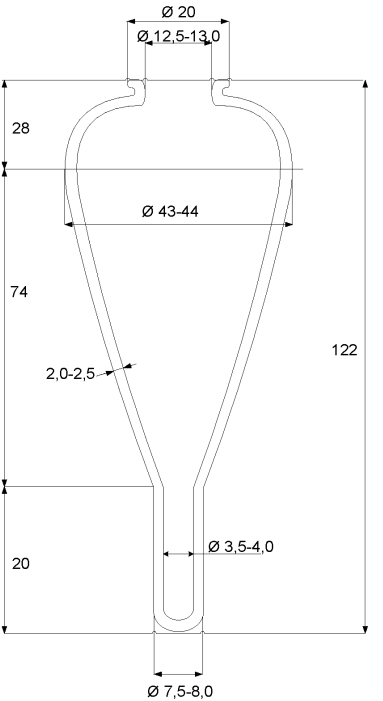
$$\frac{2 \cdot |\tilde{O}_1 - \tilde{O}_2| \cdot 100}{(\tilde{O}_1 + \tilde{O}_2)} \leq R, \text{ где} \qquad (9)$$

X_1, X_2 – результаты измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/дм^3;

R – предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 2), %.

Приложение 1

Выпариватель (материал-стекло Пирекс)



gost.e-ecolog.ru