

**МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

Разрешено Минздравом Республики
Беларусь для практического использования

УТВЕРЖДАЮ

Главный государственный
санитарный врач Республики Беларусь
В.И. Ключенович

31 декабря 2002 г.

Регистрационный № 49-9804

**МЕТОДИКА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ДИБУТИЛФТАЛАТА И ДИОКТИЛФТАЛАТА В ВОЗДУХЕ
И ГАЗОВЫХ ВЫБРОСАХ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ
ПРОИЗВОДСТВ**

Основное учреждение-разработчик: Республиканский научно-практический центр по экспертной
оценке качества и безопасности продуктов питания

Учреждение-соисполнитель: Научно-исследовательский институт санитарии и гигиены

Авторы: А.Л. Перцовский, Л.В. Зубкевич, Ю.А. Присмотрев

Рецензенты: Л.Н. Мазейко, А.Н. Балесная

ОГЛАВЛЕНИЕ

СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ	4
МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ	6
ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ	6
ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА	7
УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ	7
ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ	7
Подготовка измерительной аппаратуры	7
Приготовление растворов	8
Отбор проб	9
ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЯ ДБФ И ДОФ	9
ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ	11
КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ МВИ	12

Предложенный метод определения дибутилфталата и диоктилфталата в воздухе и газовых выбросах основан на концентрировании анализируемых веществ из воздушной среды с использованием аэрозольных фильтров и поглотительных приборов с этиловым спиртом с последующей экстракцией определяемых веществ толуолом и газохроматографическом анализе экстракта на хроматографе с детектором по захвату электронов или постоянной скорости рекомбинации. Интервал определяемых концентраций 0,05–10,0 мг/м³. Суммарная погрешность измерений 21,3%.

Методические указания утверждены Министерством здравоохранения Республики Беларусь в качестве официального документа.

Методика газохроматографического определения дибутилфталата и диоктилфталата в воздухе и газовых ...

Методика предназначена для определения концентраций дибутилфталата (ДБФ) и диоктилфталата (ДОФ) в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе и газовых выбросах целлюлозно-бумажных производств.

Методика публикуется с учетом внесенных изменений, согласованных БелГИМ от 21.08.2000 г. и 03.12.2002 г. с утверждением МЗ РБ от 22.02.2001 г. и 31.12.2002 г.

ДБФ (дибутиловый эфир фталевой кислоты) — $C_{16}H_{22}O_4$, М.м. 278,4 — бесцветная маслянистая жидкость без запаха. Температура кипения $34^{\circ}C$, температура плавления $350^{\circ}C$. Плотность при $20^{\circ}C$ $1,047-1,050$ г/см³. Хорошо растворим в органических растворителях, в воде — 0,1%.

Малотоксичен, вызывает раздражение слизистых оболочек.

Предельно допустимая концентрация в атмосферном воздухе $0,1$ мг/м³, в воздухе рабочей зоны — $0,5$ мг/м³.

ДОФ (диоктиловый эфир фталевой кислоты) — $C_{24}H_{38}O_4$, М.м. 390,64 — бесцветная маслянистая жидкость со слабым запахом. Температура кипения $229^{\circ}C$ при $4,5$ мм рт. ст., температура плавления $40^{\circ}C$. Плотность при $20^{\circ}C$ $0,9780$ г/см³. Растворим в петролейном эфире, бензине, хлороформе, четыреххлористом углероде, бензоле, толуоле. Нерастворим в воде.

Метод определения ДБФ и ДОФ в воздухе и газовых выбросах основан на концентрировании проб воздуха на беззольный фильтр «синяя лента» и этиловый или изопропиловый спирт с последующей рекстракцией определяемых веществ в присутствии воды в толуол и газохроматографическом анализе экстракта на приборе с детектором по электронному захвату или постоянной скорости рекомбинации.

Нижний предел измерения для каждого вещества $1,25$ нг в анализируемом объеме пробы (5 мкл).

Интервал определяемых концентраций $0,05-10,0$ мг/м³.

Сопутствующие вещества — спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты — определению не мешают.

Время выполнения одного измерения, включая отбор пробы воздуха, не превышает 30 мин.

Нормы погрешности измерений: относительная суммарная погрешность измерений при принятой доверительной вероятности $p = 0,95$ составляет для ДБФ $\pm 16,0\%$, для ДОФ $\pm 16,6\%$, случайная погрешность для ДБФ $\pm 5,4\%$, для ДОФ $\pm 5,8\%$ в диапазоне концентраций $0,05-10,0$ мг/м³.

СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы:

Могут быть использованы другие средства измерения и вспомогательные устройства, по точности не уступающие рекомендуемым в методике.

3. Материалы:

- азот осч по ГОСТ 9293-74,
- фильтры обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-86.

4. Реактивы:

- хроматон N-AW-DMCS (зернением 0,16–0,20 мм) с 5% SE-30,
- дибутилфталат по ГОСТ 8728-77,
- диоктилфталат по ГОСТ 8728-77,
- серная кислота по ГОСТ 4204-77,
- этиловый спирт, ректификат по ГОСТ 5962-67,
- изопропиловый спирт по ТУ 6-09-402-87,
- толуол по ГОСТ 5789-78,
- натрия гидроксид, очищенный по ТУ 11078-78,
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Для определения концентраций ДБФ и ДОФ в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе и газовых выбросах используется метод газо-жидкостной хроматографии, основанный на детектировании компонентов детектором по электронному захвату или постоянной скорости рекомбинации.

ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

Отбор проб газоздушных выбросов, воздуха производственных помещений и атмосферного воздуха должен производиться в соответствии с требованиями инструкций по технике безопасности, действующих на предприятии и СНиП 111-4-80.

Анализ по данной методике должен выполняться согласно инструкции «Основные правила безопасной работы в химических лабораториях» (М.: Химия, 1979) и инструкции по эксплуатации газового хроматографа.

ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее специальное образование, или лица со средним образованием, знакомые с основами газовой хроматографии, имеющие опыт работы в аналитической лаборатории не менее года и изучившие требования безопасности и настоящую методику.

УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории согласно ГОСТ 15150-69 должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха $20 \pm 5^\circ \text{C}$;
- атмосферное давление 84,0–106,7 кПа (630–800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80% при температуре 25°C ;
- напряжение питающей сети $220 \pm 22 \text{ В}$;
- частота переменного тока $50 \pm 1 \text{ Гц}$.

ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка измерительной аппаратуры, приготовление растворов, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

Подготовка измерительной аппаратуры

Стекланную хроматографическую колонку длиной 1 м промывают с помощью водоструйного насоса хромовой смесью, водой, водным раствором гидроксида натрия, дистиллированной водой, ацетоном и диэтиловым эфиром. Затем колонку высушивают в токе воздуха.

В колонку со стороны, подключаемой к детектору, вкладывают тампон стекловаты и присоединяют этот конец колонки к водоструйному насосу. Постукивая по колонке, заполняют ее через воронку готовой насадкой — силанизированным хроматоном с 5% SE-30. Насадку закрепляют в колонке вторым тампоном стекловаты.

Подготовленную колонку подключают к испарителю хроматографа и продувают азотом с расходом 20–30 см³/мин сначала при программировании температуры от 50 до 250° С со скоростью 2° С/мин, а затем в изотермическом режиме при 250° С в течение 12 ч, после чего колонку охлаждают, присоединяют к детектору и кондиционируют при 200° С до тех пор, пока дрейф нулевой линии не уменьшится до 5% от длины шкалы регистратора за 1 ч при чувствительности, соответствующей минимально определяемой концентрации.

Приготовление растворов

Раствор гидроксида натрия (0,1 н): 4 г гидроксида натрия растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см³ и доводят объем дистиллированной водой до метки.

Основной стандартный раствор ДБФ и ДОФ с приблизительной концентрацией 1000 мкг/см³ готовят взвешиванием в мерной колбе на 100 см³ (в присутствии 10–15 см³ этилового или изопропилового спирта) по 0,1 см³ каждого вещества, используя пипетку на 0,2 см³, и доводят раствор до метки тем же спиртом. Стандартный раствор устойчив при хранении в мерной колбе в холодильнике в течение месяца.

Рабочий стандартный раствор ДБФ и ДОФ приблизительной концентрацией 50 мкг/см³ готовят, отбирая 5 см³ основного стандартного раствора пипеткой на 5 см³ с последующим разбавлением этиловым или изопропиловым спиртом в мерной колбе на 100 см³. Раствор устойчив при хранении в холодильнике в течение 2 недель.

Для получения градуировочных растворов ДБФ и ДОФ приблизительной концентрацией 10, 5 и 2,5 мкг/см³ отбирают аликвотную часть рабочего стандартного раствора приблизительной концентрацией 50 мкг/см³ пипетками на 5 и 10 см³ (для растворов приблизительной концентрацией 10 мкг/см³ — 20 см³, 5 мкг/см³ — 10 см³, 2,5 мкг/см³ — 5 см³), переносят в мерные колбы на 100 см³ и доводят до метки этиловым или изопропиловым спиртом.

Для получения градуировочных растворов ДБФ и ДОФ приблизительной концентрацией 1,0, 0,5 и 0,25 мкг/см³ отбирают аликвотные части стандартного раствора ДБФ и ДОФ приблизительной концентрацией 10 мкг/см³ пипетками на 5 и 10 см³ (1,0 мкг/см³ — 10 см³, 0,5 мкг/см³ — 5,0 см³, 0,25 мкг/см³ — 2,5 см³), переносят в мерные колбы на 100 см³ и доводят растворы до метки соответствующим спиртом. Растворы в мерных колбах устойчивы при хранении в холодильнике в течение 7 сут.

Отбор проб

Воздух атмосферы, рабочей зоны или газовые выбросы с объемным расходом 0,5 дм³/мин аспирируют в течение 10,0 мин (атмосфера, рабочая зона) и 3,0 мин (газовые выбросы) через последовательно соединенные обеззольный фильтр «синяя лента» и поглотительный прибор, заполненный 5 см³ этилового или изопропилового спирта, при охлаждении (вода со льдом).

При наличии в воздухе или выбросах только паров определяемых веществ отбор проб можно проводить только на поглотительные приборы.

Отбор вентиляционных проб производят с помощью пробоотборной трубки, погружая ее в газодод середины навстречу потоку. Применение резиновых шлангов сокращают до минимума.

Для атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны в каждой точке отбирают не менее двух проб. Для газовых выбросов в каждой точке отбирают одну пробу, которую делят пополам и каждую часть пробы анализируют.

Срок хранения всех отобранных проб в поглотительных приборах, герметизированных силиконовыми шлангами не более 7 сут в холодильнике.

При отборе проб одновременно измеряют температуру в месте отбора и атмосферное давление.

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЯ ДБФ И ДОФ

Содержимое поглотительных приборов сливают в пробирки на 25 см³, помещают туда же фильтр и экстрагируют фильтр энергичным встряхиванием содержимого в течение 3 мин. Затем фильтр извлекают из раствора, отжимают и удаляют из пробирки, после этого добавляют в пробирку 1 см³ толуола и трехкратный объем воды (по отношению к спиртовому раствору), 1–2 капли разбавленной (1:1) серной кислоты для предотвращения пенообразования и смесь энергично встряхивают в течение 3 мин. В случае отбора проб воздуха или газовых выбросов только на поглотительные приборы все операции проводят таким же образом, исключая экстракцию фильтра. После разделения слоев смеси 5 мкл верхнего толуольного слоя вводят в испаритель хроматографа.

Условия хроматографического анализа:

- объем вводимой в хроматограф пробы 5 мкл;
- температура испарителя 260° С;
- температура детектора 260° С;
- температура термостата колонок — изотермический режим;

Методика газохроматографического определения дибутилфталата и диоктилфталата в воздухе и газовых ...

- при 200° С в течение 3 мин с последующим программированием температуры до 240° С со скоростью 20° С/мин;
- расход газа-носителя азота 30 см³/ мин;
- скорость протяжки ленты-самописца 600 мм/ч;
- время удерживания ДБФ 2 мин 30 с;
- ДОФ 6 мин 48 с.

Измеряют высоту или (при наличии интегратора — площадь) пиков ДБФ и ДОФ на хроматограмме. Каждая проба хроматографируется не менее 5 раз.

После хроматографирования каждой пробы аналогично проводят анализ одного из 2 градуировочных растворов по концентрации наиболее близкого к анализируемой пробе (то есть градуировочного раствора с большей концентрацией, если концентрация раствора определяемой пробы больше среднего значения между величинами двух наиболее близких концентраций градуировочных растворов или градуировочного раствора меньшей концентрации, если концентрация раствора определяемой пробы меньше вышеупомянутого среднего значения). Подготовку градуировочного раствора к анализу (добавление воды и экстракция толуолом) проводят точно также, как и подготовку проб по описанной выше методике.

Массовую концентрацию ДБФ и ДОФ рассчитывают по формуле:

$$C_i = \frac{C \times H \times V}{V_0 \times H_i}, \quad 1)$$

где C_i — массовая концентрация ДБФ или ДОФ в воздухе или газовых выбросах, мг/м³,

H — средняя высота пика ДБФ или ДОФ, полученная при пятикратном хроматографировании каждой пробы, мм;

H_i — средняя высота пика ДБФ или ДОФ, полученная при пятикратном хроматографировании соответствующего стандартного раствора определяемого компонента, мм;

C — концентрация стандартного раствора ДБФ или ДОФ, мкг/см³;

V — объем толуольного раствора, см³;

V_0 — объем газа, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям (температура 20° С, атмосферное давление 101,3 кПа), м³.

При аспирационном отборе проб воздуха V_0 рассчитывается по формуле:

$$V_0 = \frac{293 \times V_1 \times P}{101,3 \times (273 + t)}, \quad 2)$$

где V_0 — объем воздуха или газовых выбросов, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям, м³;

Методика газохроматографического определения дибутилфталата и диоктилфталата в воздухе и газовых ...

V_1 — объем воздуха или газовых выбросов, взятый для анализа, м³;

P — атмосферное давление, кПа;

t — температура в месте отбора пробы, °С.

За результат анализа принимают среднее арифметическое из двух концентраций ДБФ или ДОФ, найденных по пяти параллельным определениям высот хроматографических пиков.

Расхождения между двумя параллельными измерениями не должно превышать 10,3% для ДБФ и 10,6% для ДОФ.

Гарантированный результат анализа представляют в следующем виде:

$$C = C + \Delta MVI, \quad 3)$$

где $C = \frac{C_1 + C_2}{2}$,

C_1 — концентрация ДБФ или ДОФ в первой пробе при анализе атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны или концентрации в половине пробы при анализе газовых выбросов, мг/м³;

C_2 — концентрация ДБФ или ДОФ при анализе атмосферного и воздуха рабочей зоны или концентрации в половине пробы при анализе газовых выбросов, мг/м³;

C — средняя концентрация ДБФ или ДОФ, найденная по результатам 5 параллельных анализов 2 проб при анализе атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны или одной пробы при анализе газовых выбросов, мг/м³.

ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений оформляют записью в журнале по форме, приведенной в табл. 1.

Таблица 1

Форма рабочего журнала результатов измерений концентраций загрязняющих веществ в воздухе и промышленных выбросах

Дата	Наименование объекта исследования	t , °С	p , кПа	Вещество		
				h , мм	V , дм ³	C_i , мг/м ³

Примечание: t — температура в месте отбора пробы, p — атмосферное давление, h — высота пика на хроматограмме; V — объем воздуха или газовых выбросов, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям, C_i — массовая концентрация вещества в воздухе.

КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ МВИ

Внутренний оперативный контроль (ВОК) показателей качества результатов измерений концентраций ДБФ и ДОФ осуществляют с целью получения оперативной информации о качестве этих анализов и принятия при необходимости оперативных мер по его повышению. ВОК осуществляют по показателям сходимости параллельных определений, воспроизводимости и точности результатов определения.

Таблица 2

Нормативы оперативного контроля для МВИ концентраций ДБФ и ДОФ в воздухе и газовых выбросах

	Норматив сходимости результатов параллельных определений, $d_{\text{ср}}$, %	Норматив воспроизводимости результатов КХА, D , %	Точность (погрешность) результатов КХА, %
ДБФ	10,3	14,8	16,0
ДОФ	10,6	15,9	16,6

ВОК сходимости результатов параллельных определений концентраций ДБФ и ДОФ проводят путем сравнения расхождения между результатами параллельных определений, выраженными в процентах по отношению к среднему значению, с нормативом ВОК сходимости d , равным для ДБФ и ДОФ соответственно 10,3 и 10,6%, (табл. 2).

$$d_x = \frac{(C_1 - C_2) \times 100}{C_{\text{ср}}} \leq d \quad 4)$$

- где d — норматив сходимости параллельных определений, %;
 d_x — найденное расхождение между двумя результатами, %;
 где d — норматив сходимости параллельных определений, %;
 d_x — найденное расхождение между двумя результатами, %;
 C_1 — максимальный результат определения, мкг/см³;
 C_2 — минимальный результат определения, мкг/см³;
 $C_{\text{ср}}$ — среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, мкг/см³.

Если $D_k \leq D$, то воспроизводимость результатов определения признают удовлетворительной, и по ним может быть вычислен результат содержания ДБФ и ДОФ в воздухе. При превышении норматива ВОК сходимости определений эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их. Допустимые расхождения между параллельными определениями должны соблюдаться для каждого измерения.

ВОК воспроизводимости результатов определения концентраций ДБФ и ДОФ проводят путем сравнения расхождения между двумя результатами, полученными разными операторами через 1–3 дня с применением разных наборов мерной посуды для одной и той же рабочей пробы, выраженного в процентах по отношению к среднему результату с нормативом ВОК воспроизводимости D , равным для ДБФ и ДОФ соответственно 14,8 и 15,9% (табл. 2).

$$d_k = \frac{(C_1 - C_2) \times 100}{C_{\text{ср}}} \leq d, \quad 5)$$

где D — норматив воспроизводимости результатов измерения, %;

D_k — найденное расхождение между двумя результатами измерения концентраций ДБФ и ДОФ, %;

C_1 — результат первичного измерения ДБФ и ДОФ мкг/см³;

C_2 — результат повторного измерения концентраций ДБФ и ДОФ, мкг/см³;

$C_{\text{ср}}$ — среднее значение результатов двух измерений концентраций ДБФ и ДОФ мкг/см³.

C_1 и C_2 — результаты, полученные с контролем допустимых расхождений между параллельными определениями. Если $D_k \leq D$, то воспроизводимость результатов определения ДБФ и ДОФ признают удовлетворительной.

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

ВОК точности (погрешности) осуществляют периодически с использованием метода добавок. Единичные контрольные измерения выполняют в одной серии с рабочими растворами отобранных проб. Средством контроля является образец отобранной пробы воздуха с добавкой и без добавки стандартного раствора ДБФ и ДОФ. Анализ образцов проводят в двух повторностях с контролем допустимых расхождений между параллельными определениями.

Методика газохроматографического определения дибутилфталата и диоктилфталата в воздухе и газовых ...

Для осуществления контроля точности к водному раствору отобранной воздушной пробы с помощью пипетки 1-1-2-1 прибавляют стандартный раствор ДБФ и ДОФ приблизительной концентрацией 5,0, 1,0 или 0,25 мкг/см³ в количестве от 0,5 до 1,0 см³, создавая добавочную концентрацию ДОФ и ДОФ, находящуюся в пределах 0,25–10,0 мкг/см³. Измерение концентрации ДБФ и ДОФ проводят в полученных растворах проб с добавкой и без добавки этих компонентов согласно МВИ. Таким образом получают значение концентрации ДБФ и ДОФ в образце без введения ДБФ и ДОФ С₁ и в образце с добавкой каждого из этих веществ С₂. По разности между этими значениями находят добавленную концентрацию С_{добав.}

$$C_{\text{добав.}} \text{ мкг/см}^3 = C_2 - C_1.$$

Точность контрольного измерения, а также точность результатов определения ДБФ и ДОФ в пробе признают удовлетворительной, если $K_k < K$ ($K = 16,0$ и $16,6\%$ соответственно для ДБФ и ДОФ, табл. 2).

$$K_x = \frac{(C_{\text{добав.}} - C_{\text{задан.}}) \times 100}{C_{\text{задан.}}} \leq K \quad 6)$$

где С_{добав.} — найденная добавленная концентрация ДБФ или ДОФ мкг/см³;

С_{задан.} — заданная концентрация ДБФ или ДОФ в пробе, мкг/см³;

К — норматив ВОК точности (табл. 2).