

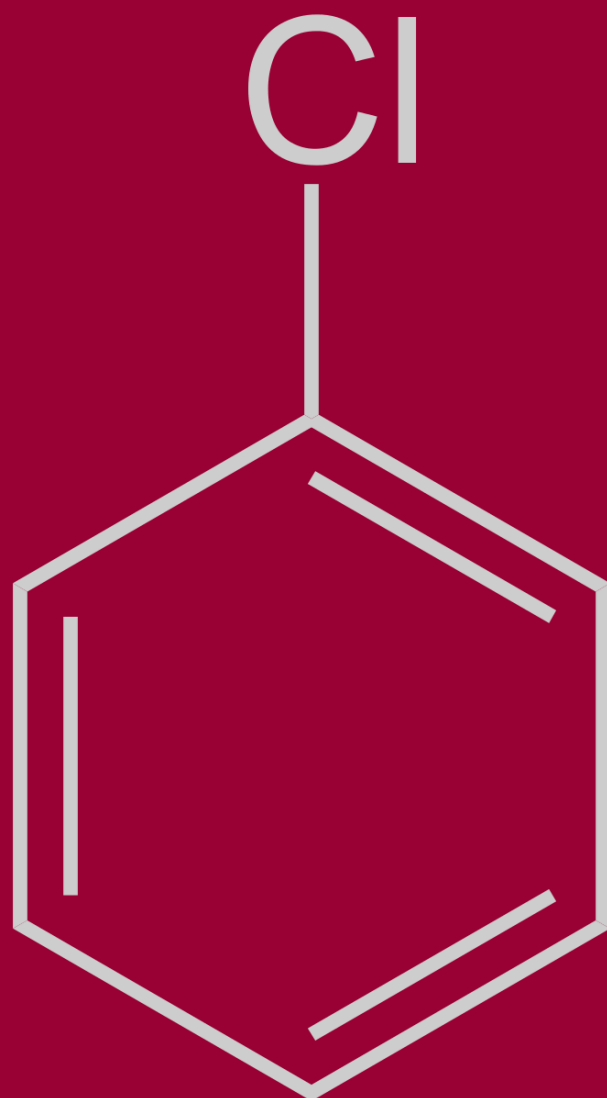


**РАЗРАБОТКА МЕТРОЛОГИЧЕСКИ АТТЕСТОВАННОЙ
МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ
ХЛОРБЕНЗОЛА В ВОДНОЙ И ВОЗДУШНОЙ ВЫТЯЖКАХ
ИЗ ПОЛИКАРБОНАТНЫХ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ С ПЛАМЕННО-ИОНИЗАЦИОННЫМ
ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ**

Чеботкова Д.В., Крымская
Т.П., Капелько И.М.

АКТУАЛЬНОСТЬ

ХЛОРБЕНЗОЛ



Хлорбензол – летучее органическое соединение и является 1 из 12 возможных химических веществ в группе хлорированных бензолов.

Регламентируется:

- ТР ТС 005/2011 «О безопасности упаковки»,
- ТР ТС 007/2011 «О безопасности продукции, предназначенной для детей и подростков»,
- ТР ТС 008/2011 «О безопасности игрушек»,
- ТР ТС 019/2011 «О безопасности средств индивидуальной защиты»

Относится к 3-му классу опасности.

ДКМ хлорбензола в водную среду – 0,02 мг/дм³

ПДК хлорбензола в воздушную среду – 0,1 мг/м³

ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ

Цель работы – разработать методику определения массовой концентрации хлорбензола в водных вытяжках.

Задачи:

- разработать условия хроматографического анализа хлорбензола, выделенного из поликарбонатных изделий;
- провести набор экспериментальных данных и рассчитать метрологические характеристики методики.

Исследования проведены по договору № Н-16/246 с Евразийской экономической комиссией в рамках научно-исследовательской работы «Исследование международного опыта выполнения измерений в области определения массовой концентрации хлорбензола в водных и воздушной средах и разработка на этой основе методики определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушную среды хлорбензола, содержащегося в изделиях из поликарбоната, в целях применения и исполнения требований технических регламентов Евразийского экономического союза и осуществления оценки соответствия объектов технического регулирования требованиям, установленным к данному показателю в технических регламентах Евразийского экономического союза» (2019-2020 гг).



ДИЗАЙН ИССЛЕДОВАНИЯ

Условия хроматографирования

ГАЗОВЫЙ ХРОМАТОГРАФ «TRACE 1310» с двумя ПИД-детекторами и дозатором равновесного пара «TriPlus 300HS»;

Температурный режим: 40 °С (7 мин); 5 °С /мин до 110 °С; 50 °С /мин до 220 °С; 220 °С (2 мин);

Объем вводимой дозы равновесного пара: 1-3 мл;

Время удерживания:

ZB-Wax (60 м; 0,53 мм; 1,0 мкм) – 15,780 мин,

DB-624 (60 м; 0,53 мм; 1,0 мкм) – 20,340 мин;

Параметры дозатора равновесного пара: 80 °С, 40 мин (при встряхивании – 20 мин);

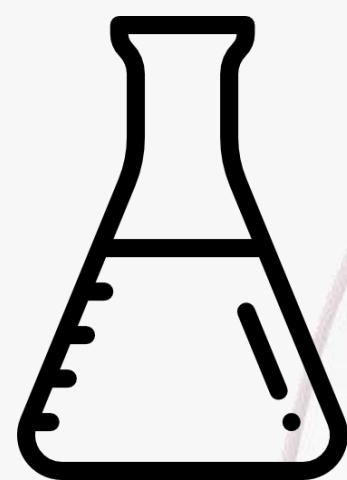
Общее время анализа: 25,2 мин.

Приготовление водной вытяжки из поликарбонатных изделий.

Условия моделирования	Экспозиция	Температурный режим	Модельная среда
ТР ТС 005/2011 «О безопасности упаковки»			
2 см ² / 1 см ³	2 часа; 1 сутки; 3 суток; 10 суток.	комн.; 80°С → T _{комн} ; (формы для выпечки кипятят 30 минут)	Дистиллированная вода; 0,3% мол. к-та 3% мол. к-та 5% NaCl; 2% укс. к-та+2% лим. к-та 2% лим. к-та 1% укс. к-та, 20,40,96% спирта нераф. масла
ТР ТС 007/2011 «О безопасности продукции, предназначенной для детей и подростков»			
ТР ТС 008/2011 «О безопасности игрушек»			
1 г / 10 мл	3 часа	37 ± 2°С	Дистиллированная вода

ДИЗАЙН ИССЛЕДОВАНИЯ

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ



1 ЭТАП



2 ЭТАП



3 ЭТАП

1

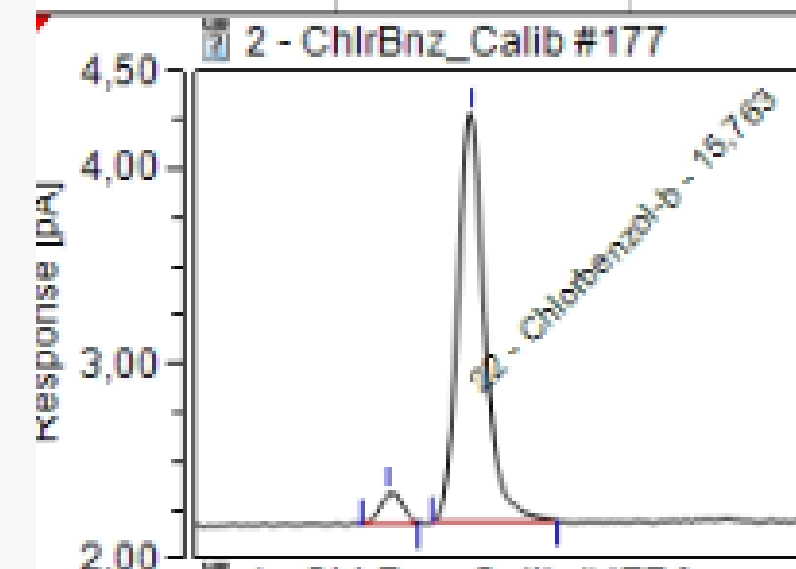
10 мл пробы помещают в виалу, содержащую 1 г безводного сернокислого натрия, герметизируют специальной крышкой

2

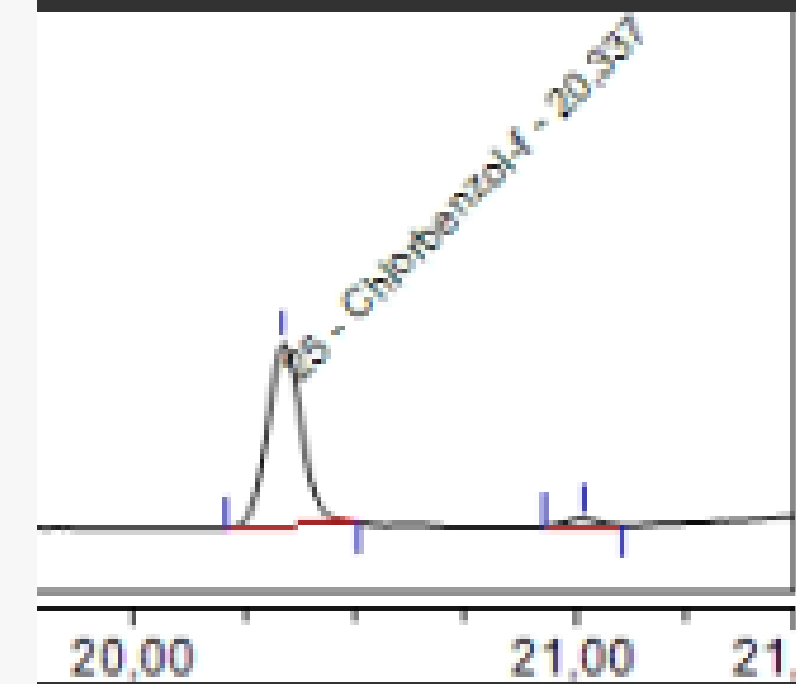
Флаконы с пробой в течении 20 мин при встряхивании термостатировали при температуре 80 °С.

3

Введение паровой фазы объемом 3 см³ в испаритель хроматографа.

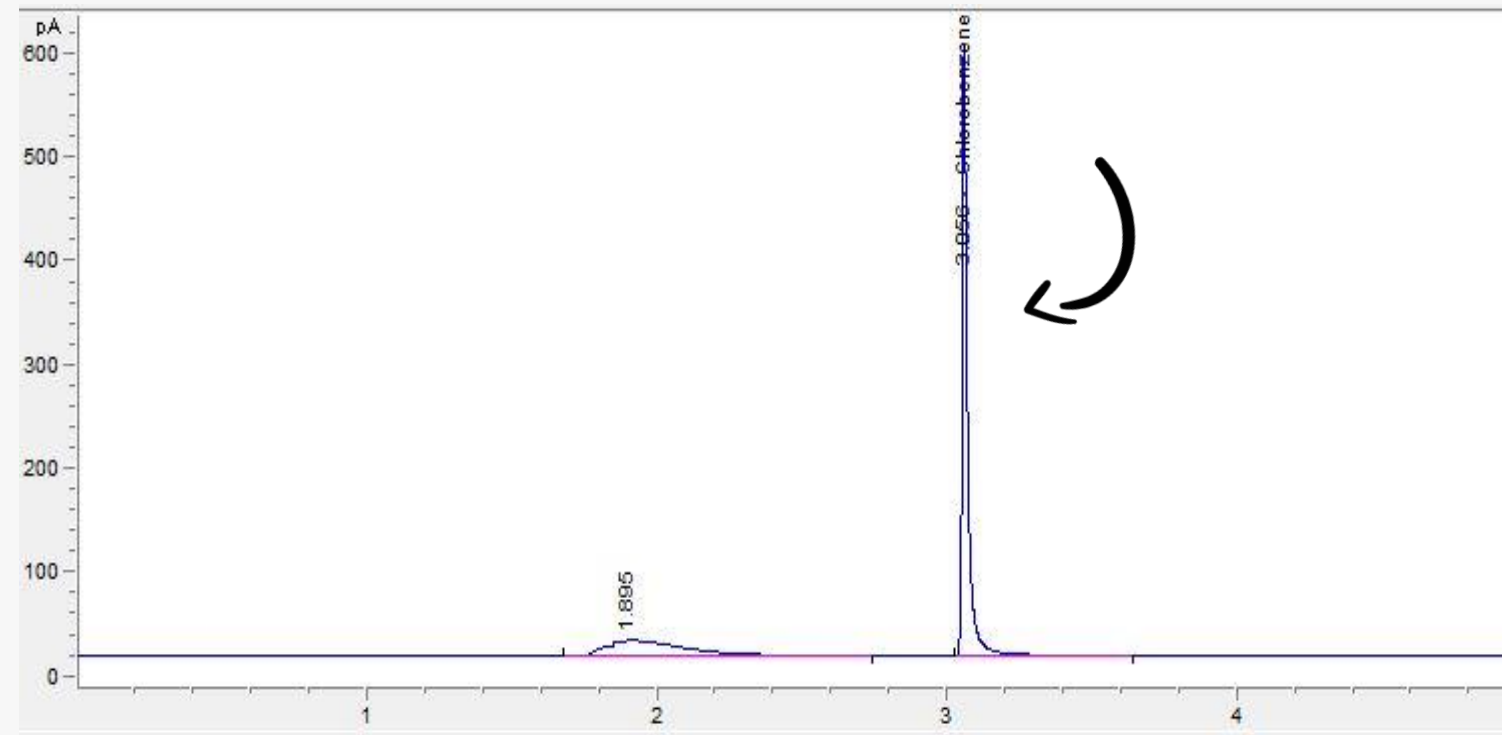


ZB-Wax – 15,763 мин



DB-624 – 20,337 мин

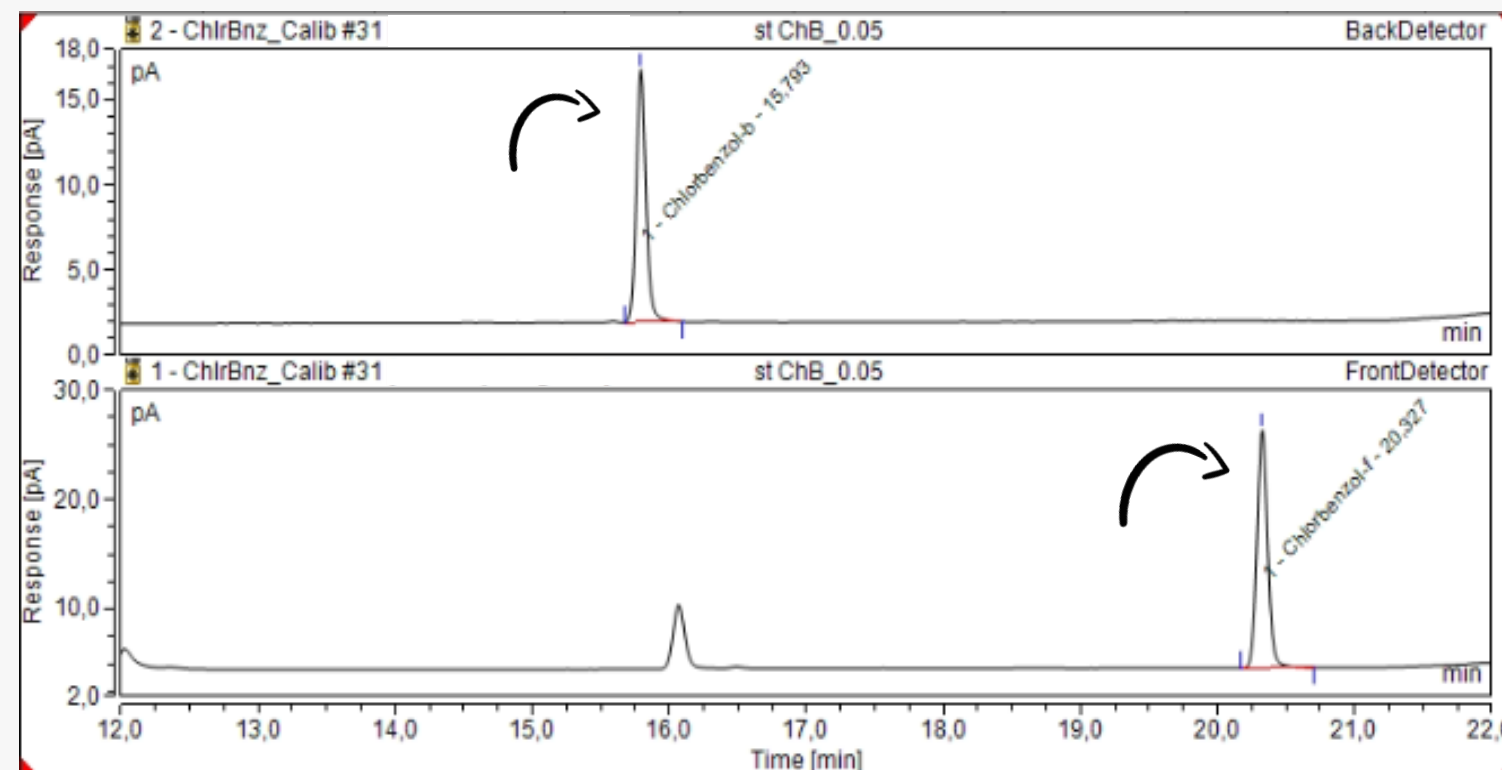
Установление условий хроматографирования



1 ГАЗОВЫЙ ХРОМАТОГРАФ «Agilent 6890», оснащенный ПИД-детектором и капиллярной колонкой Agilent DB-5 (30 м; 0,25 мм; 0,25 мкм)

ГАЗОВЫЙ ХРОМАТОГРАФ «TRACE 1310», оснащенный ПИД-детекторами и капиллярными колонками ZB-Wax (60 м; 0,53 мм; 1,0 мкм) и DB-624 (60 м; 0,53 мм; 1,0 мкм) ZB-Wax – 15,793 мин, DB-624 – 20,327 мин;

2



Установление условий равновесного распределения веществ

Температура термостатирования виалы с пробой – 80 °С

Время термостатирования, мин	При встряхивании		Без встряхивания	
	Площадь пика, рА*min	Высота пика, рА	Площадь пика, мВ	Высота пика, мВ
20	0,4290 (ГИД1)	5,24 (ГИД1)	6,019 (ГИД1)	0,852 (ГИД1)
	0,2034 (ГИД2)	2,21 (ГИД2)	4,298 (ГИД2)	0,845 (ГИД2)
30	0,4305 (ГИД1)	5,37 (ГИД1)	8,237 (ГИД1)	1,194 (ГИД1)
	0,2077 (ГИД2)	2,28 (ГИД2)	7,041 (ГИД2)	1,290 (ГИД2)
40	0,4381 (ГИД1)	6,13 (ГИД1)	10,277 (ГИД1)	1,431 (ГИД1)
	0,2110 (ГИД2)	2,60 (ГИД2)	9,015 (ГИД2)	1,621 (ГИД2)
50	0,4443 (ГИД1)	6,28 (ГИД1)	10,292 (ГИД1)	1,478 (ГИД1)
	0,2180 (ГИД2)	2,69 (ГИД2)	9,313 (ГИД2)	1,570 (ГИД2)

Исходное содержание хлорбензола в водной выпяжке, мг/дм ³	Содержание хлорбензола в присутствии безводного сульфата натрия, мг/дм ³	Содержание хлорбензола в отсутствии безводного сульфата натрия, мг/дм ³
0,01	0,011	0,005
	0,010	0,008
	0,010	0,007
	$0,010 \pm 0,001$	$0,007 \pm 0,002$

Время термостатирования виалы с пробой – 40 мин (при встряхивании – 20 мин)



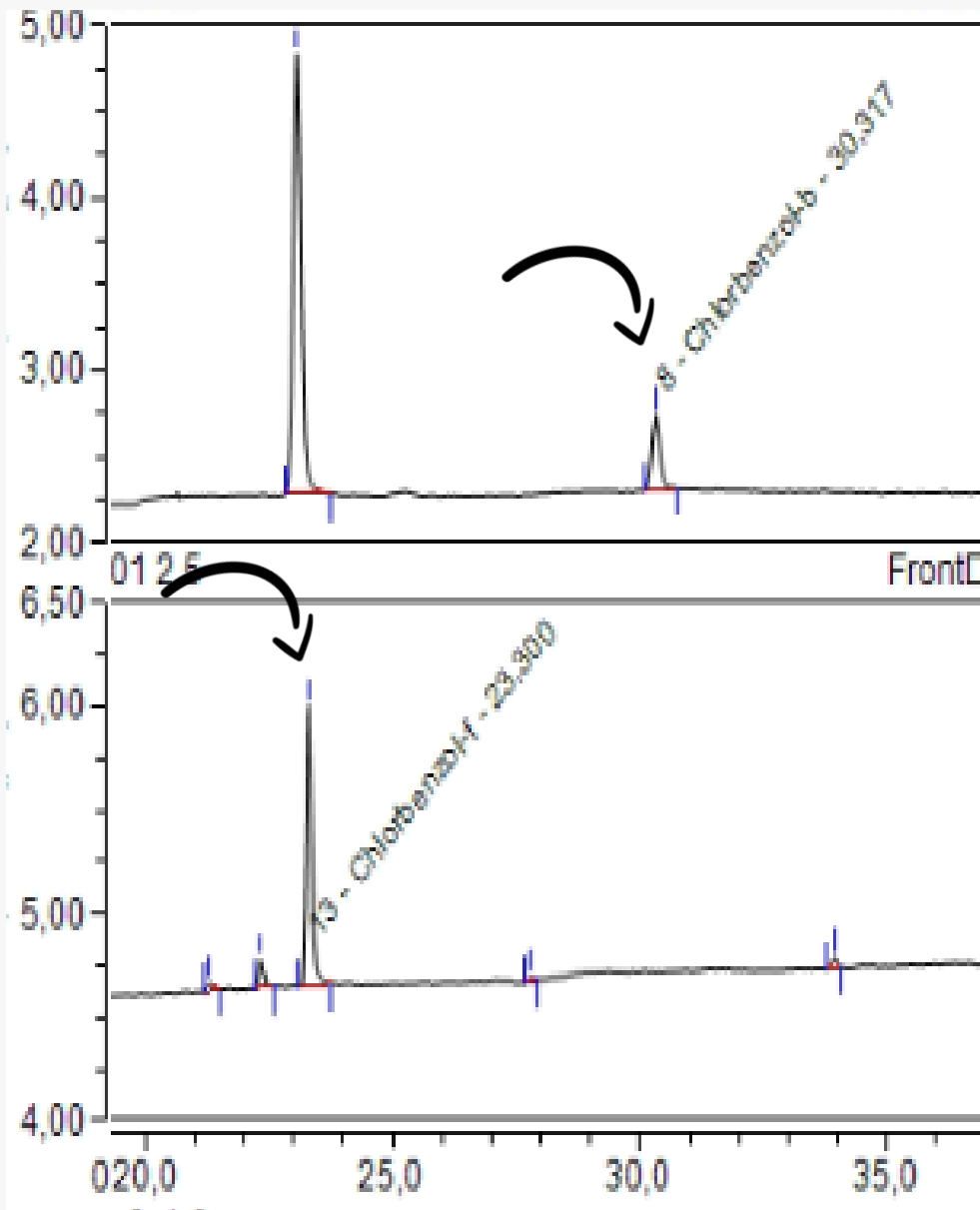
Установление условий хроматографирования

Первый изотермический участок – 40 °С (7 мин);

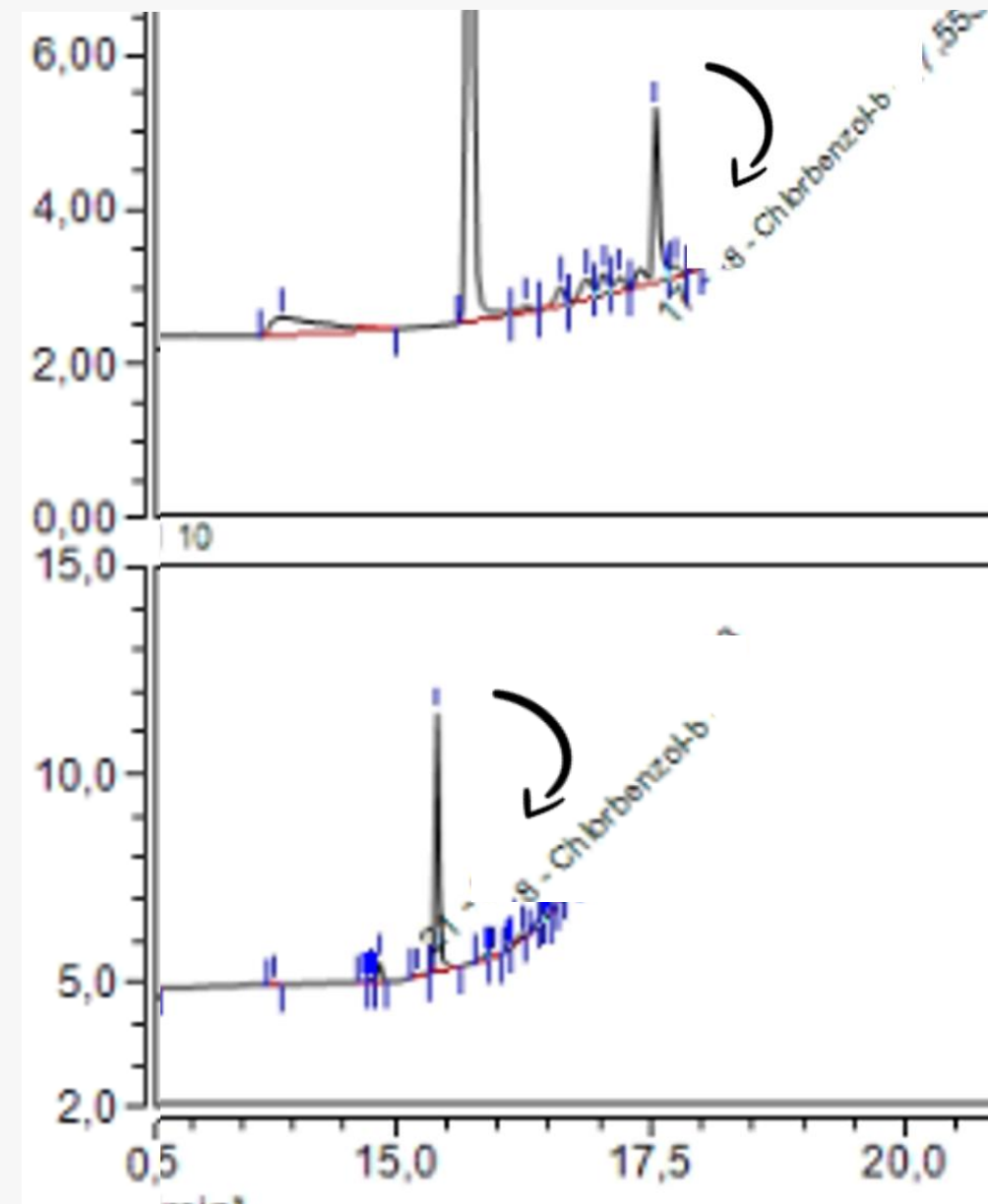
Скорость программирования температуры – 2,5/5/10 °С/мин до 110 °С;

Скорость программирования температуры – 50 °С/мин до 220 °С;

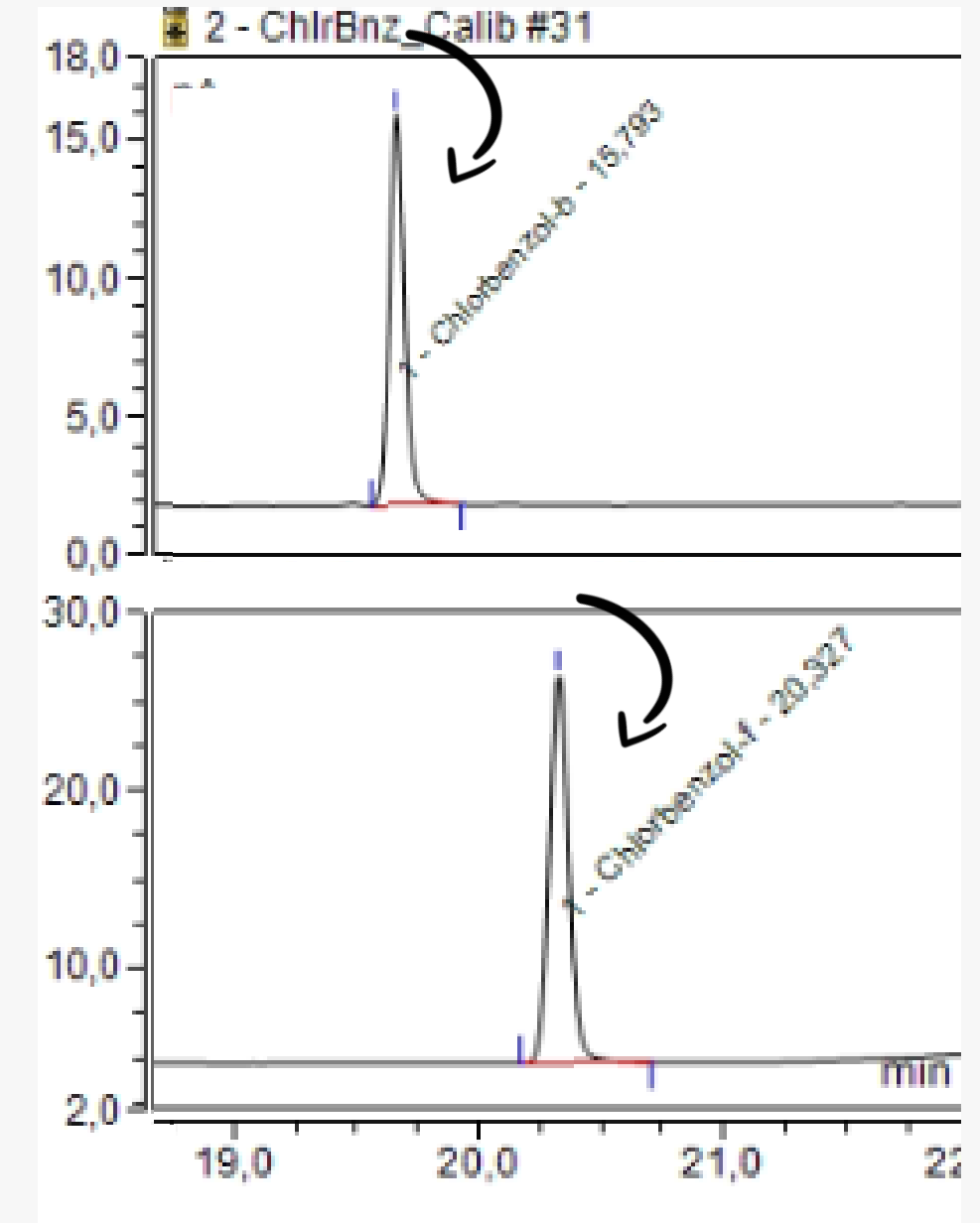
Второй изотермический участок – 220 °С (2 мин);



Скорость программирования температуры –
2,5 °С/мин до 110 °С;
Время анализа – 39,2 мин.



Скорость программирования температуры –
10 °С/мин до 110 °С;
Время анализа – 18,2 мин.



Скорость программирования температуры –
5 °С/мин до 110 °С;
Время анализа – 25,2 мин.



ВЫВОДЫ

— Разработаны условия хроматографического анализа, позволяющие с высокой чувствительностью определять хлорбензол в водных вытяжках с использованием метода газовой хроматографии с применением пламенно-ионизационного детектирования с анализом равновесного пара. Чувствительность методики – 0,005 мг/дм³

— Разработана метрологически аттестованная методика выполнения измерений МВИ.МН 6309-2020 «Массовая концентрация хлорбензола, выделяемого из изделий из поликарбоната, в водных и воздушной средах»

— Свидетельство об аттестации МВИ № 1257 от 23.10.2020 .

— Свидетельство о метрологической аттестации методики (метода) измерений № ВУ 00120 от 29.10.2020



МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

РЕСПУБЛИКАНСКОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ГИГИЕНЫ»

УТВЕРЖДАЮ

Директор государственного
предприятия «НПЦГ»

С.И. Сычик
2020

Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ХЛОРБЕНЗОЛА, ВЫДЕЛЯЕМОГО ИЗ
ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИКАРБОНАТА, В ВОДНЫХ И ВОЗДУШНОЙ СРЕДАХ
Методика выполнения измерений методом газовой хроматографии

МВИ.МН 6309 – 2020



Разработчик: Республиканское унитарное предприятие
«Научно-практический центр гигиены»

Минск, 2020

МВИ.МН 6309-2020



ВЫВОДЫ

На основании Решений Коллегии Евразийской экономической комиссии от 11 января 2022 г. № 2, №3, №4, №5 внесены изменения в Перечни стандартов к ТР ТС 005/2011, ТР ТС 007/2011, ТР ТС 008/2011, ТР ТС 019/2011

На основании МВИ будет разработан ГОСТ «Материалы различного состава. Методы определения уровня миграции хлорбензола, выделяемого из изделий из поликарбоната, в водную и воздушную среды», который включен в План государственной стандартизации Республики Беларусь на 2023 год

Метрологические характеристики методики

Диапазон измерений массовых концентраций хлорбензола в водных средах из изделий из поликарбоната, значения стандартного отклонения повторяемости, воспроизводимости, предела повторяемости, промежуточной прецизионности, относительной расширенной неопределенности МВИ при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазона измерений массовой концентрации, мг/дм ³	Стандартное отклонение повторяемости S_r , %	Предел повторяемости r , %	Стандартное отклонение воспроизводимости $S_{rI(TO)}$, %	Предел промежуточной прецизионности $r_{I(TO)}$, %	Относительная расширенная неопределенность при $k=2$
от 0,005 до 0,05	8,7	24	10,5	29	23