

КОМИТЕТ ТЕХНИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ И МЕТРОЛОГИИ МИНИСТЕРСТВА  
ПО ТОРГОВЛИ И ИНТЕГРАЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН  
РГП «КАЗАХСТАНСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ»

УДК:  
Инв. №

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор

РГП «КазНТИМ»

Т. Д. Токанов

2020 год



**ОТЧЕТ  
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ**

по теме:

Исследование международного опыта выполнения измерений в области определения массовой концентрации бутадиена в водных и воздушной средах и разработка на этой основе методики определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушную среды бутадиена, содержащегося в изделиях из полистирола и сополимеров стирола, 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  
(Результаты выполнения всех этапов научно-исследовательской работы)

Руководитель проекта


Мухамеджанов Б.Ж.

«    »    2020 г.

Республика Казахстан  
Нур-Султан 2020

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель проекта

  
\_\_\_\_\_

Б.Ж. Мухамеджанов  
(общее руководство проектом,  
введение, заключение, разделы  
1, 2, 3)

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

**Исполнители:**

Стар. науч. сотр. PhD

  
\_\_\_\_\_

Н.Х. Байматова (разделы 1, 2, 3)

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

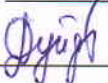
Ведущий научн. сотр.  
К.с/х.н.

  
\_\_\_\_\_

Е.С. Ержигитов (разделы 1, 2, 3)

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

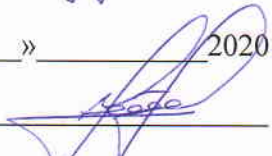
Науч. сотр.  
К.т.н.

  
\_\_\_\_\_

К.К. Дуйсебаева (разделы 1, 2, 3)

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.


Мл. научн. сотр.

  
\_\_\_\_\_

М.М. Устемиров (разделы 1, 2, 3)

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

Мл. научн. сотр.

  
\_\_\_\_\_

А.А. Абильда (разделы 1, 2, 3)

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

## РЕФЕРАТ

Отчет 70 с., 31 рис., 6 табл., 38 источников.

БУТАДИЕН, УРОВЕНЬ МИГРАЦИИ, МЕТОДИКИ АНАЛИЗА, ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ, ПРОБООТБОР, ПРОБОПОДГОТОВКА, КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ, ПОЛИСТИРОЛ, СОПОЛИМЕРЫ СТИРОЛА

Объекты исследования – методики анализа, уровень миграции, изделия из полистирола и сополимеров стирола, бутадиен.

Цель работы – разработка методики определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водную и воздушную среды бутадиена, содержащегося в изделиях из полистирола и сополимеров стирола, на основе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации бутадиена в водной и воздушной средах.

В 1.2 проведена «Историография по исследуемой проблематике методик определения массовой концентрации бутадиена в водных и воздушной средах, в том числе выделяемого из изделий, включающих полистирол и сополимеры стирола» описаны существующие стандартные методы определения 1,3-бутадиена в воздушных средах. В 1.3 описывается «Методология оценки миграции органических соединений из изделий, контактирующих с питьевой водой и пищевыми продуктами» описаны методы для определения и расчета миграции органических веществ из материалов в водные и воздушные среды. В 1.4 проведен обзор методик определения 1,3-бутадиена в воздухе, а также летучих органических соединений, близких по физико-химическим свойства к 1,3-бутадиену в водных образцах. В 1.5 приведены методы пробоотбора, пробоподготовки и анализа, выбранные для разработки методики определения 1,3-бутадиена в водной и воздушной средах, а также параметры и контролируемые переменные для экспериментов по разработке методики определения 1,3-бутадиена в образцах воды и воздуха.

В 2 проведена оптимизация параметров десорбции и газохроматографического определения 1,3-бутадиена. Разработаны методики на основе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации бутадиена в водной и в воздушных средах.

В 3 проведена апробация разработанной методики определения бутадиена на реальных образцах.

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	6
ВВЕДЕНИЕ	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1 Характеристика определяемого вещества	8
1.2 Историография по исследуемой проблематике методик определения массовой концентрации бутадиена в водных и воздушной средах, в том числе выделяемого из изделий, включающих полистирол и сополимеры стирола	9
1.3 Методология оценки миграции органических соединений из изделий, контактирующих с питьевой водой и пищевыми продуктами	20
1.4 Анализ международного опыта, научно-информационных источников и результатов теоретических и экспериментальных исследований в части применяемых методов и методик определения массовой концентрации бутадиена в водных и воздушной средах, в том числе выделяемого из изделий, включающих полистирол и сополимеры стирола	24
1.5 Выбор методов и план оптимизации пробоотбора, пробоподготовки и анализа для разработки методики определения бутадиена в воздушной и водной средах, контактирующих с изделиями из полистирола и сополимеров стирола	33
1.6 Выводы по проведенному литературному обзору	37
2 РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ	38
2.1 Оптимизация параметров газохроматографического метода с масс-спектрометрическим детектированием для определения массовой концентрации бутадиена в воздушной и водной средах	38
2.1.1 Параметры хроматографирования и масс спектрометрического детектирования бутадиена	39
2.1.2 Оптимизация параметров десорбции бутадиена с сорбционной трубки, адсорбированной из воздушной среды	40
2.1.3 Оптимизация параметров устройства для ввода проб CIS	45
2.1.4 Оптимизация температурной программы десорбции бутадиена с	48

	сорбционной трубки, адсорбированный с водной среды	
2.1.5	Программа десорбции и газохроматографического определения бутадиена	52
2.2	Разработка методики на основе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации бутадиена в водной среде	52
2.2.1	Оптимизация температуры переходной зоны для извлечения бутадиена из водной среды	53
2.2.2	Оптимизация времени и скорости продувки инертным газом водной среды	54
2.2.3	Получение калибровочной зависимости	55
2.3	Разработка методики на основе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации бутадиена в воздушной среде	57
2.3.1	Оптимизация скорости отбора воздуха с заданной концентрацией бутадиена на сорбционную трубку	57
2.3.2	Получение калибровочной зависимости	59
3	АПРОБАЦИЯ МВИ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ 1,3-БУТАДИЕНА В ВОДНЫХ И ВОЗДУШНЫХ СРЕДАХ	60
3.1	Определение уровня миграции 1,3-бутадиена в водные среды	60
3.2	Пробоподготовка образцов для изучения миграции 1,3-бутадиена в воздушные среды	63
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	66
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	67

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем отчете о НИР применяют следующие термины с соответствующими обозначениями и сокращениями:

CIS	Система холодного ввода
SIM	Режим выбранных ионов
ГОСТ	Межгосударственный стандарт
ГХ-МС	Газовая хромато-масс-спектрометрия
Кар/ПДМС	Карбоксен/полидиметилсилоксан
КНР	Китайская Народная Республика
ЛОС	Летучие органические соединения
МВИ	Методика выполнения измерений
млн <sup>-1</sup>	Частей на миллион
млрд <sup>-1</sup>	Частей на миллиард
млрд <sup>-1</sup> С	Частей на миллиард частиц углерода
МС	Масс-спектрометрия
МСД	Масс-спектрометрический детектор
МУК	Методическое указание
ОСКО	Относительные среднеквадратичные отклонения
ПГС	Проверочная газовая смесь
ПДК	Предельно допустимая концентрация
ПИД	Пламенно ионизационный детектор
ПКО	Предел количественного определения
ПО	Предел обнаружения
СИЗ	Средства индивидуальной защиты
СО	Стандартное отклонение
США	Соединенные Штаты Америки
ТДУ	Термодесорбционное устройство
ТФМЭ	Твердофазная микроэкстракция
ФИД	Фото-ионизационный детектор
ЦФХМА	Центр физико-химических методов исследования и анализа
ЭЗД	Электронзахватный детектор

## ВВЕДЕНИЕ

1,3-Бутадиен (далее бутадиен) представляет собой токсичный бесцветный газ с низкой температурой кипения. Высокая летучесть бутадиена затрудняет его количественное определение в различных объектах и требует проведения транспортировки, хранения и подготовки проб при низких температурах в герметичных системах.

На сегодняшний день стандартные методики определения бутадиена доступны только для образцов воздуха. Отечественные (МУК 4.1.2956-11) и зарубежные (Метод NIOSH 1024) стандарты, а также большинство методик, опубликованных в научных статьях, основаны на определении бутадиена методом газовой хроматографии после различных методов пробоподготовки. Высокая летучесть бутадиена исключает возможность использования таких традиционных методов пробоподготовки, как жидкостная экстракция, парофазный анализ и др., и ограничивает точность существующих методик его определения. Методики определения бутадиена в водных образцах в отечественной и зарубежной литературе отсутствуют.

*Цель работы* – разработка методики определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водную и воздушную среды бутадиена, содержащегося в изделиях из полистирола и сополимеров стирола (далее - Методика), на основе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации бутадиена в водной и воздушной средах.

За отчетный период работы по проекту:

- Проведен литературный обзор существующих методов и методик определения массовой концентрации бутадиена в водной и воздушной средах.
- Оптимизированы условия хромато-масс-спектрометрического детектирования бутадиена.
- Собран отборник (камера) для изучения миграции бутадиена из полимеров в водную и воздушную среды и система для извлечения бутадиена из водной среды на сорбционную трубку.
- Оптимизирован способ извлечения бутадиена из водной и воздушной сред и оптимизирована интенсивность и прецизионность откликов бутадиена, выделенных в водную и воздушную среду; способ экстракции проб для определения массовой концентрации бутадиена в водной и воздушной средах.
- Проведена оценка аналитических характеристик разработанной методики.

– Проведена апробация разработанной методики на реальных образцах.

## 1. Литературный обзор

### 1.1 Характеристика определяемого вещества

Систематическое название: Бута-1,3-диен.

Традиционное название: Бутадиен, дивинил.

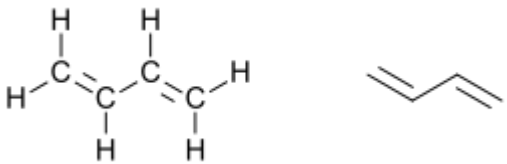
Химическая формула:  $C_4H_6$ .

Идентификаторы бутадиена в международных классификаторах: регистрационные номера CAS -106-99-0; базы данных химических соединений - PubChem – 7845, RTECS – E19275000, ChEBI – 39478, ChemSpider -7557.

Физические свойства: газ с характерным неприятным запахом (бензина), легко воспламеняющийся, токсичный, бесцветный, легко сжижаемый.

Физико-химические свойства 1,3-бутадиена приведены в таблице 1 [1].

**Таблица 1 – Физико-химические свойства 1,3-бутадиена**

Молярная масса, г/моль	54,0916
Плотность при 25°C, кг/м <sup>3</sup>	615
Структурная формула	
Температура кипения, °C	минус 4,4
Температура плавления, °C	минус 109
Температура вспышки, °C	минус 76
Давление паров, ммHg	2,4
Растворимость в воде при 20 °C, г/100 см <sup>3</sup>	0,735
Константа Генри, атм м <sup>3</sup> / моль	0,075
<i>logP</i>	1,99

Высокая летучесть бутадиена требует выполнения всех этапов транспортировки, хранения и подготовки проб при температурах ниже минус 4 °C [2] - [4].

В воздухе бутадиен не устойчив, взаимодействует с ·OH и ·NO<sub>3</sub> - радикалами, озоном с образованием многочисленных продуктов трансформации, например следующих: акролеин, формальдегид, органические нитраты, 1,2-эпокси-3-бутен (1,3-бутадиен-монооксид), 1,2,3,4-

диэпоксидбутан (1,3-бутадиен диэпоксид), CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, PAN, фуран, 2,5-дигидрофуран, гликольальдегиды, глицилальдегид, 3-гидрокси-пропанальдегид и малональдегид) [5].

*Токсичность.* При кратковременном влиянии бутадиен раздражает глаза, кожу и дыхательные пути [6]. Быстрое испарение жидкого бутадиена может привести к обморожению [1]. Вдыхание паров может привести к головокружению, сонливости и к потере сознания [1]. Большие дозы могут привести к летальному исходу. При длительном воздействии бутадиен может воздействовать на костный мозг, печень человека и привести к наследственным генетическим повреждениям у людей [1,6]. Существует ограниченное доказательство того, что бутадиен является тератогеном у животных [6]. Испытания на животных показывают, что бутадиен может оказывать токсическое воздействие на репродуктивную функцию человека [1]. Исследования рабочих, подвергшихся воздействию бутадиена, показывают, что они могут иметь повышенный риск развития рака крови и лимфатической системы [7]. У лабораторных животных развился рак в нескольких тканях организма после воздействия бутадиена в течение 13 недель или дольше. Животные наиболее чувствительны к раку крови и лимфатической системы. Международное агентство по исследованию рака (International Agency for Research on Cancer, IARC) [7], Национальная программа токсикологии (National Toxicology Program, NTP) и Агентство по охране окружающей среды США (EPA, U.S. Environmental Protection Agency) классифицируют бутадиен как канцероген человека [2].

Предельно-допустимые концентрации (ПДК) бутадиена составляют:

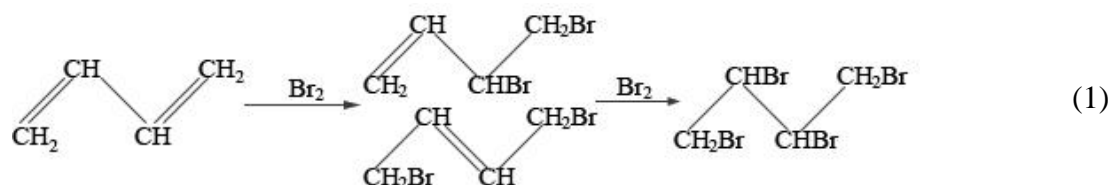
- в атмосферном воздухе ПДК максимально-разовая – 3,0 мг/м<sup>3</sup>, среднесуточная – 1,0 мг/м<sup>3</sup> [8];
- в воздухе рабочей зоны – 100 мг/м<sup>3</sup>, преимущественное агрегатное состояние – «п», пары, класс опасности – 4 [9];
- в питьевой воде, воде водных объектов хозяйственно-питьевого водоснабжения и мест культурно бытового водопользования – 0,05 мг/дм<sup>3</sup> [10].

## **1.2 Историография по исследуемой проблематике методик определения массовой концентрации бутадиена в водных и воздушной средах, в том числе выделяемого из изделий, включающих полистирол и сополимеры стирола**

Сложность работы с бутадиеном, отличающимся низкой температурой кипения – минус 4,4°C, обуславливают особенности его пробоподготовки и идентификации.

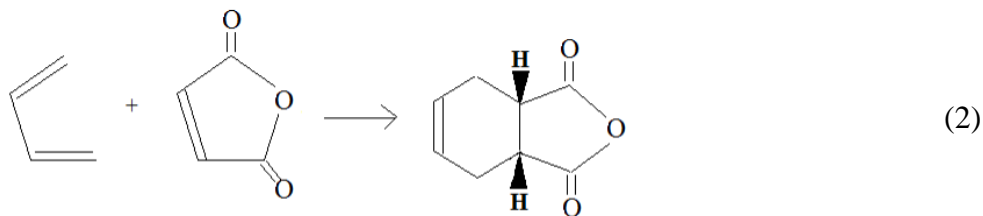
Химические методы определения бутадиена основаны на различных реакциях присоединения с целью образования малолетучих соединений. Известны методы идентификации бутадиена, основанные на присоединении брома с образованием кристаллического бутадиентетрабромида с температурой плавления от 118 °С до 119 °С, присоединении хлора с образованием бутадиентетрахлорида с температурой плавления 72 °С [11]. Идентификацию бутадиена проводят по соответствующей температуре плавления производного реакции.

**1) Определения 1,3-бутадиена в пробе газа методом броматометрического титрования:** Принцип метода основан на реакции взаимодействия бутадиена с бромом с образованием тетрабромбутана из бутадиена по уравнению (1). Для бромирования используют избыток подкисленной смеси бромид-бромата калия [11]. Непрореагировавший бром титруют раствором тиосульфата натрия в присутствии йодида калия.



Порядок броматометрического титрования бутадиена: (50 – 100) см<sup>3</sup> исследуемого газа вводят в бюретку Бунте с подкисленной водой, вводят запирающую жидкость и измеряют объем газа с точностью до 0,1 см<sup>3</sup>. Затем пробу переносят в другую бюретку Бунте емкостью 200 см<sup>3</sup>, откачивают запирающую жидкость с помощью водоструйного насоса. Разреженную атмосферу в бюретке компенсируют вводом определенного количества раствора бромид-бромата калия молярной концентрации 0,05 моль/дм<sup>3</sup> (0,05 н), отмеренного пипеткой, промывают несколькими порциями воды воронку и прибавляют около 15 см<sup>3</sup> серной кислоты. Встряхивают бюретку в течение 3 мин. По окончании реакции должен остаться заметный избыток элементарного брома. Вводят 5 см<sup>3</sup> раствора йодида калия массовой долей 10 % и 10 см<sup>3</sup> воды. Содержимое бюретки переносят в коническую колбу и промывают бюретку водой. Йод, образованный замещением брома, титруют тиосульфатом натрия. Найденное по результатам титрования тиосульфатом натрия содержание брома эквивалентно содержанию всех углеводородов с двойной связью [12]. Одновременно с титрованием измеряют и регистрируют температуру и давление окружающей среды.

**2) Определение бутадиена в пробе газа поглощением малеиновым ангидридом:** Метод основан на определении продукта реакции бутадиена и малеинового ангидрида - тетрагидрофталевого ангидрида [12] по уравнению (2):



Малеиновый ангидрид присоединяет бутадиен по реакции Дильса-Альдера. Исследуемый газ пропускают из одной бюретки в другую через трубку, заполненную расплавленным малеиновым ангидридом, нагретым до температуры 80 °С. Перед анализом пробу бутадиена разбавляют 50 см<sup>3</sup> инертного газа. По окончании поглощения смесь инертного газа и остаточных газов из пробы удаляют. Содержание бутадиена рассчитывают по изменению реактивной массы.

Определению бутадиена вышеприведенными методами мешают другие олефины, в частности, изобутилен. Кроме того, чувствительности данных методик измерений недостаточно для определения низких концентраций бутадиена.

Для определения бутадиена в воздухе позднее было предложено использовать различные инструментальные методы в сочетании с этапом дериватизации. Инструментальные методы были положены в основу различных методических указаний и международных стандартов по определению бутадиена в образцах воздуха:

**3) Фотометрический метод определения бутадиена в воздухе МУК 1459-76 [13],** действует в РФ: Метод основан на окислении бутадиена смесью перманганата и йодной кислоты и последующем фотометрическом определении образующегося формальдегида по реакции с хромотроповой кислотой; чувствительность определения - 0,5 мкг в анализируемом объеме раствора. Рабочий диапазон методики по формальдегиду составляет от 0,5 мкг до 4,5 мкг в объеме раствора.

**4) Метод капиллярной газовой хроматографии определения бутадиена в атмосферном воздухе МУК 4.1.2956-11,** действует в РФ: Метод основан на газохроматографическом определении на капиллярной колонке с использованием детектора ионизации в пламени с предварительным концентрированием бутадиена из воздуха на сорбционную трубку и ее термодесорбцией. Диапазон измерений - от 0,002 до 1 мг/м<sup>3</sup>.

В настоящее время стандартизированные методы определения бутадиена существуют только для образцов воздуха. Для определения бутадиена в воде или других объектах

окружающей среды отсутствуют отечественные и зарубежные [2] нормативные документы. ГОСТ Р 55066-2012 [14] и ГОСТ Р 56344-2015 [15]) – включают методики определения показателей состава (примесей) бутадиена. ГОСТ EN 13130-4-2015 [16] устанавливает хроматографический метод определения бутадиена в полимерах.

Нормативные и нормативно-технические документы, устанавливающие методы определения бутадиена в воздухе включают:

- МУК 4.1.2956-11 Определение массовой концентрации 1,3-бутадиена (дивинила) в атмосферном воздухе методом капиллярной газовой хроматографии;

- Метод 1024 (1994) Национальный институт безопасности и гигиены труда США (NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health);

- Метод 56 (1990) Управления по охране труда США (OSHA, Occupational Safety and Health Administration).

Бутадиен в воздухе также можно определять методиками, предназначенными для широкого круга аналитов, в том числе Методы EPA TO-14A и TO-15. Перечень и основные характеристики методик, рекомендованных для определения в газообразных образцах (воздух и сигаретный дым), приведены в Таблице 2.

Газовая хроматография в сочетании с пламенно-ионизационным (ГХ-ПИД) [3,17,18] или масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) [19–21] является основным методом инструментального анализа бутадиена.

Отбор проб воздуха (газа) для определения бутадиена производят следующими методами:

1) метод газожидкостного вытеснения с применением газовых пипеток (МУК 1459-76 [13]), специальные контейнеры под давлением или пакеты Tedlar;

2) путем аспирации определенного объема воздуха через сорбционную трубку (МУК 4.1.2956-11);

3) на охлаждаемых сорбентах-ловушках с последующим быстрым нагревом в трансферной линии газового хроматографа [19,20];

4) на охлаждаемый органический растворитель с последующим вводом раствора в инжектор газового хроматографа [21].

**Таблица 2 – Методики определения 1,3-бутадиена в образцах воздуха**

Объект измерений	Метод пробоподготовки	Метод анализа	Предел обнаружения	Извлечение (%)	Источник
Воздух	Сорбция на сорбционные трубки и химическая десорбция перед анализом	ГХ-ПИД	0,2 мкг на трубке	93-98	NIOSH Method 1024 [3]
Воздух	Окислении бутадиена смесью перманганата и йодной кислоты	фотометрическое определение	0,5 мкг в анализируемом объеме раствора	н/д	МУК 1459-76 [13]
Воздух	Сорбция на термодесорбционные трубки с последующей десорбцией в ТДУ	ГХ-ПИД	0,002 мг/м <sup>3</sup>	н/д	МУК 4.1.2956-11 [18]
Воздух	Сорбция аналитов на трубки с кокосовым углем и десорбция сероуглеродом	ГХ-ПИД	200 мкг/м <sup>3</sup>	97,2	OSHA Method 56 [17]
Воздух	Отбор пробы в контейнер с последующим концентрированием на охлаждаемой ловушке	ГХ-МС	н/д	н/д	EPA Method TO-14A [19]
Воздух	Отбор пробы в контейнер с последующим концентрированием на сорбционной трубке и охлаждаемой ловушке	ГХ-МС	н/д	н/д	EPA Method TO-15 [20]
Воздух	Адсорбция аналита на поверхность сорбента в трубке с последующей десорбцией жидким растворителем	Портативный ГХ-ПИД/ГХ-ФИД	20 млрд <sup>-1</sup> С	н/д	[22]
Сигаретный дым и сигареты	Дым от сигарет пропускают через охлаждаемый жидкий поглотитель	ГХ-МС	н/д	н/д	[21]
Воздух	Воздух отбирается на сорбционную трубку с помощью насоса, далее проводят десорбцию жидким растворителем	ГХ-ПИД	1,1 мг/м <sup>3</sup>	н/д	[23]
Примечание - н/д – нет данных					

Метод МУК 4.1.2956-11 определения бутадиена основан на отборе воздуха на сорбционную трубку с последующей термодесорбцией в инжекторе газового хроматографа и детектированием на пламенно-ионизационном детекторе [18]. Образец воздуха пропускают с помощью насоса (со скоростью от 5 до 500 см<sup>3</sup>/мин) через сорбционную трубку. Сорбенты располагают в порядке увеличения эффективности сорбции, менее активный сорбент

располагается вблизи конца трубки, являющимся входом для пробы. Трубка заполняется сорбентами Карбопак/Карбосив S-111/Карбоксен 1000. Между сорбентами в трубке должно быть силанизированное стекловолокно. По окончании пропускания анализируемого воздуха, сорбционную трубку герметично закрывают (консервируют) и переносят в лабораторию в чистом, охлаждаемом контейнере. Далее трубку термически десорбируют при 200 °С в потоке газа-носителя в течение 7 мин. Скорость потока газа-носителя для десорбции должна составлять 40 см<sup>3</sup>/мин. Десорбированный бутадиев попадает на охлаждаемую ловушку (-20°C), заполненную сорбентами Карбопак/Карбосив S-111/Карбоксен 1000. Далее, холодная ловушка нагревается до 200°C со скоростью 2000°C/мин в течение 2 минут. Аналит попадая в колонку газового хроматографа разделяется и детектируется на пламенно-ионизационном детекторе. Приготовление калибровочных образцов проводят в динамическом режиме с использованием периодических вводов раствора аналита в газовый поток или методом непрерывного впрыскивания с применением шприца [24] [ГОСТ Р ИСО 16017-1-2007]. Стенерированный образец прокачивается через трубку и анализируется аналогично пробе. По полученному калибровочному графику (зависимость площади пика аналита к массе сорбированного бутадиев) определяется содержание аналита в пробе воздуха. Данный метод позволяет измерять концентрации бутадиев в диапазоне от 0,002 до 1 мг/м<sup>3</sup>.

*Метод 1024 NIOSH* основан на отборе образца воздуха на поверхность сорбента в трубке с последующей десорбцией жидким органическим растворителем [3]. Образец воздуха объемом от 5 до 25 дм<sup>3</sup> прокачивают через сорбционную трубку, заполненную кокосовым углем с помощью калиброванного насоса для отбора воздуха со скоростью от 10 до 500 мл/мин. Сорбционная трубка представляет собой 2 стеклянные трубки (передняя и задняя), в которые загружен сорбент массой 400 и 200 мг. Кокосовый уголь удерживается в трубках силанизированным стекловолокном и полиуретановой пеной. После отбора, концы трубок закрывают и хранят в холодном контейнере при минус 4°C. Спаянные концы трубки ломают непосредственно перед анализом. Для десорбции аналита добавляют 4 и 2 см<sup>3</sup> хлористого метилена в 5 и 2 см<sup>3</sup> виалы, соответственно, и тщательно охлаждают. Далее сорбенты переносят в виалы: сорбент из передней трубки в 5 см<sup>3</sup>, из задней в 2 см<sup>3</sup> виалу, и закрывают, образец отстаивают в течении 30 минут периодически перемешивая. После раствор переносят в необходимую посуду для анализа, предварительно охладив жидкий образец. Калибровку проводят, вводя нужные объемы чистого бутадиев в охлажденный хлористый метилен для получения нужной концентрации. Полученные жидкие образцы и калибровочные стандарты анализируют на газовом хроматографе и по полученным данным

строят калибровочный график. Находят массу аналита в экстрактах по калибровочным данным и пересчитывают концентрацию в пробе согласно уравнению (3):

$$C = \frac{(W_f + W_b) \times D}{V} \quad (3)$$

где:

$W_f$  и  $W_b$  – концентрация аналита в экстрактах передней и задней трубки,

$D$  – фактор разбавления,

$V$  – объем воздуха, пропущенного через трубку.

Предел обнаружения данного метода составляет 0,2 мкг на пробу воздуха.

Определение бутадиена методом 56 OSHA основано на поглощении аналита из отбираемого воздуха (известного объема) на поверхность активированного угля (в трубке) с последующей химической десорбцией с использованием сероуглерода и анализом на газовом хроматографе с пламенно-ионизационном детектором [17]. Воздух рекомендуемого объема (3 дм<sup>3</sup>) пропускают через трубку с активированным углем, покрытым 4-трет-бутилкатехолом со скоростью 0,05 дм<sup>3</sup>/мин. По обоим концам трубок вставляется стекловолокно для предотвращения выпадения сорбента. Для предотвращения перенасыщения сорбента аналитом, трубку делят на 2 части: 100 и 50 мг сорбента. После отбора пробы и транспортировки ее в лабораторию, активированный уголь перемещают в 2 см<sup>3</sup> виалу для десорбции (50 мг и 100 мг в отдельные виалы). Далее вливают 1 см<sup>3</sup> сероуглерода для десорбции. Калибровочные растворы готовят вводом определенных объемов бутадиена в холодный раствор сероуглерода. Полученные растворы анализируют, строят калибровочный график и находят содержание бутадиена в пробе по формуле (4):

$$C = \frac{C_s \times V_d}{V \times R} \quad (4)$$

где:

$C_s$  – концентрация бутадиена в экстракте,

$V_d$  – объем экстракта,

$V$  – объем пробы, пропущенной через трубку,

$R$  – эффективность десорбции с трубки.

Предел обнаружения данного метода составляет 90 млрд<sup>-1</sup> (0,2 мг/м<sup>3</sup>). Метод рекомендуется применять в диапазоне концентраций от 155 до 2000 млрд<sup>-1</sup> (от 0,343 до 4,420 мг/м<sup>3</sup>).

*Метод TO-14A* основан на определении бутадиена в воздухе при одновременном присутствии других летучих органических соединений [19]. Пробу воздуха объемом 6 дм<sup>3</sup> (объем зависит от ожидаемого уровня загрязнения) закачивают под давлением в специальный контейнер (герметичный стальной сосуд необходимого объема), транспортируют в лабораторию. Далее с помощью контроллеров давления и потока пробу вводят в 6-ти портовый кран газового хроматографа прокачивают 400 см<sup>3</sup> воздуха через осушительную систему в охлаждаемую ловушку (температура ловушки составляет минус 160 °С). Далее ловушка нагревается в течение 60 с от минус 160 до плюс 120 °С. Десорбированные аналиты регистрируются на масс-спектрометрическом детекторе. Калибровочные графики строят, основываясь на сигналах полученных из ввода жидких калибровочных растворов или поверочных газовых смесей. Концентрацию аналита вычисляют по формуле (5):

$$C = \frac{S_a}{\text{Slope factor}} \quad (5)$$

где:

$S_a$  – площадь пика аналита на хроматограмме анализа образца,

*Slope factor* – тангенс угла наклона калибровочной прямой.

*В Методе TO-15* отбор воздуха осуществляется в стальной контейнер необходимого объема с помощью насоса для набора избыточного давления [20]. После транспортировки в лабораторию контейнер хранится до проведения анализа. Содержание воды в образце может быть дополнительно снижено путем сухой продувки трубки гелием. Перед анализом, поток воздуха подается с заданной скоростью в сорбционную трубку, далее аналиты десорбируются при 120°С. Аналиты, десорбированные с поверхности сорбента, поступают на охлаждаемую ловушку с тем же составом сорбента (Карбопак Б, Карбосив С). После этого ловушка нагревается и адсорбированные аналиты попадают в газовый хроматограф, где происходит разделение и детектирование.

*Метод TP-201.2H.* Цель данной методики [22] заключается в определении массовых выбросов карбониллов (альдегидов и кетонов), бензола и бутадиена в выхлопных газах от систем рекуперации паров бензина, работающих на автозаправочных станциях. Для

определения бензола и 1,3-бутадиена образцы отбираются в пакеты Tedlar или в канистры SUMMA с помощью насоса или проводят анализ на месте с использованием портативного газового хроматографа. Отобранные образцы не рекомендуется хранить более 72 ч после пробоотбора. Анализ в лаборатории проводят с помощью газового хроматографа с пламенно-ионизационным или фото-ионизационным детектором. Определение бензола и бутадиена включает в себя криофокусирование образца в газовом хроматографе. Диапазон определяемых разовых концентраций бензола и бутадиена находится от 20 до 10000 млрд<sup>-1</sup>С (частей на миллиард частиц углерода). По результатам анализа рассчитывают массовую скорость выбросов по формуле (6):

$$m = MW * \left( \frac{C}{385} \right) * Q_{es} \quad (6)$$

где:

$m$  – массовая скорость выбросов, кг/мин;

$MW$  – молекулярная масс соединения (если прямое измерение) или калибровочного газа (если измерение не прямое), кг/моль;

$C$  – концентрация соединения, млн<sup>-1</sup>;

385 – объем газа для моль при стандартных условиях, кг<sup>3</sup>/моль;

$Q_{es}$  – объемная скорость потока газа, кг<sup>3</sup>/мин.

ГОСТ 55066-2012. Метод используют для анализа товарного бутадиена [14] на соответствие стандарту установленного технологическим регламентом. Бутадиен объемом 0,4-1,5 дм<sup>3</sup> отбирается в металлический пробоотборник или в стеклянную ампулу, испытанные на давление 0,25 МПа и охлажденные до температуры от 10°С до минус 20 °С. Анализ бутадиена проводили на газовом хроматографе с детектором по теплопроводности. Разделение производится на стеклянной или стальной колонке, заполненной сорбентом: диатомитовый кирпич или цветохром 1К (фракция 0,125 - 0,315 мм) или хроматон N. На сорбент наносится жидкая фаза н-дибутират триэтиленгликоль для хроматографии. Анализируемую пробу товарного бутадиена охлажденную до 0 °С – минус 20°С, испаряли в медицинский шприц и вводили в устройство для ввода проб хроматографа объемом 0,5 - 2 см<sup>3</sup>. Для определения времени удерживания бутадиена вводили стандартную смесь. Объемное содержание бутадиена в пробе определяли по методу нормализации согласно уравнению (7):

$$C(\%) = \frac{S_i}{\sum_{i=1}^n S_i} \quad (7)$$

где:

$S_i$  – площадь пика бутадиена,

$\sum_{i=1}^n S_i$  – сумма площадей пиков на хроматограмме.

*Метод CORESTA 70* основан на определении бутадиена в смеси с другими ЛОС в дыме табачных изделий [21]. Для отбора проб использовали установку, состоящую из двух последовательно соединённых, охлаждаемых импринджеров (барботеров) с жидким поглотителем. В качестве жидкого поглотителя используется метанол, охлажденный до минус 70 °С. Охлаждение осуществляется при помощи смеси изопропанола, смешанного с сухим льдом. Дым табачного изделия отбирается с помощью насоса курительной машины и поступает в барботеры через стеклянный фильтр для удаления взвеси из смеси. Далее происходит поглощение дыма охлажденным метанолом. Полученные растворы в метаноле объединяют и вводят в газовый хроматограф с масс-спектрометрическим детектированием. Калибровочные образцы готовят из стандартного раствора бутадиена и бензола-Дб, полученным введением жидкого бутадиена в охлажденный метанол. Бензол-Дб используется в качестве внутреннего стандарта. Содержание бутадиена рассчитывают с учетом массы бутадиена, определённой на детекторе, концентрации в растворе поглотителя, и объема воздуха пропущенного с помощью насоса курительной машины согласно уравнению (8):

$$C = \frac{c \times V}{n} \quad (8)$$

где:

$c$  – концентрация аналита в жидком экстракте,

$V$  – объем пропущенного воздуха через сигарету,

$n$  – количество сигарет.

*ГОСТ 56344-2015*. Определение чистоты и содержания углеводородных примесей в бутадиене основано на вводе представительной пробы в устройство для ввода проб газового хроматографа с детектированием по теплопроводности или с пламенно-ионизационном

детектированием [15]. Пробу испаренной жидкости-сырья объемом 1 см<sup>3</sup> вводят в газовый хроматограф. На полученной хроматограмме идентифицируют бутадиен и другие примеси. Определение времен удерживания производится с помощью поверочных газовых смесей (ПГС). Определяют содержание бутадиена и примесей других углеводородов методом нормализации, учитывая высоту пика, калибровочные коэффициенты и коэффициенты поглощения, согласно уравнению (5).

*ГОСТ 13130-4-2015* основан на парофазном отборе газовой фазы над образцом пластика [16] с последующим анализом на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектированием с использованием внутреннего стандарта по методу стандартных добавок. Образец пластика массой 1 г растворяют в 10 см<sup>3</sup> *N,N*-диметилацетамида в стеклянной склянке и добавляют внутренний стандарт – 0,02 см<sup>3</sup> *n*-гептана. Раствор закрывают крышкой и отстаивают в течение суток. Далее раствор подогревают в термостате при 90°C в течении 60 минут и отбирают газовую фазу микрошприцом объемом 0,05 см<sup>3</sup> в течении 12 с. Далее пробу анализируют на газовом хроматографе, получают хроматограмму и определяют площадь пика. На основе полученного калибровочного графика определяют количественное содержание бутадиена в пробе по формуле (9):

$$C = \frac{b}{a} \quad (9)$$

где:

*a* – тангенс угол наклона калибровочного графика,

*b* – пересечение линии регрессии калибровочного графика.

*Method Air Monitoring Methods, Vol. 7.* предназначен определения бутадиена в воздухе рабочей зоны [23]. Персональный насос и трубка также могут быть использованы в стационарном и мобильном режиме. Известный объем воздуха прокачивают через адсорбционную трубку с активированным углем с помощью калиброванного насоса. Далее адсорбированный бутадиен десорбируют с сорбционной трубки с помощью нелетучего растворителя (например, *N,N*-диметилацетамид) и отбирают газовую фазу над жидким образцом и анализируют на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектированием. Предел количественного определения данного метода составляет 1,1 мг/м<sup>3</sup> – при отборе 16 литров пробы, что соответствует 18 мкг бутадиена. Калибровочные образцы готовят вводом калибровочных стандартов в чистый растворитель. Скорость потока

выставляют так, чтобы время отбора пробы составило 2,5 ч. Концентрацию бутадиена рассчитывают по формуле (10):

$$C = \frac{A \times w_{is} \times f}{A_{is} \times V} \quad (10)$$

где:

$A$  – площадь пика бутадиена,

$w_{is}$  – масса внутреннего стандарта,

$f$  – калибровочный фактор для бутадиена,

$A_{is}$  – площадь пика внутреннего стандарта,

$V$  – объем пробы воздуха.

Таким образом, большинство современных стандартных методов определения бутадиена в воздухе основаны на пропускании воздуха через твердый или жидкий накопитель с последующей термической или химической десорбцией и газохроматографическим анализом.

### **1.3 Методология оценки миграции органических соединений из изделий, контактирующих с питьевой водой и пищевыми продуктами**

В настоящее время отсутствуют стандартизированные методики определения миграции бутадиена из различных материалов. Методики оценки миграции основаны на моделировании условий, при которых происходит контакт изделий с исследуемыми средами (вода, воздух, пищевые продукты), и количественном определении целевых соединений в полученных миграционных средах [25].

Для разработки методики оценки миграции бутадиена в водную среду представляют интерес стандартные методы по определению миграции органических загрязнителей из полимерных изделий в воздушную и водную среды [26, 27], в пищевые продукты. Отечественные методики определения уровня миграции соединений в различные среды в качестве меры миграции используют концентрации анализируемых веществ в контактирующих миграционных средах [27, 28].

**МУ 942-72 «Методические указания по определению перехода органических растворителей из полимерных материалов в контактирующие с ними воздух,**

**модельные растворы, сухие и жидкие пищевые продукты»** регламентируют методологию оценки миграции органических растворителей из различных полимерных изделий в контактирующие с ними воздух, модельные растворы, сухие и жидкие пищевые продукты. Метод основан на переводе растворителя в газовую фазу над образцом в закрытой емкости, отборе и последующем хроматографировании паровоздушной смеси над образцом. При этом для ускорения процесса миграции растворителя из образца в газовую фазу, а также возможного увеличения извлечения аналита из образца, допускается проведение испытания при повышенной температуре.

Количественное определение растворителя основано на том, что площадь пика аналита пропорциональна его парциальному давлению в газовой фазе над образцом, которое, в свою очередь, прямо пропорционально содержанию аналита в образце. Данный метод предлагается использовать при определении таких растворителей, как метиленхлорид, ацетон, циклогексан.

**МУК 2.3.3.052-96.** Санитарно-химическое исследование изделий из полистирола и сополимеров стирола. МУК 2.3.3052-96 регламентирует методики определения стирола, акрилонитрила и метилметакрилата в изделиях из полистирола и его сополимеров. В качестве меры миграции веществ из изделий в пищевые продукты используется концентрация веществ в модельных средах, контактирующих с испытуемыми изделиями. На этапе подготовки образцов к исследованию изделия подвергаются обработке модельными растворами при определенных температуре и времени экспозиции с учетом площади поверхности образца. Соотношение площади заливаемой поверхности к объему модельного раствора берут из расчета 2:1. Для изделий, которые эксплуатируются при температуре окружающей среды, все этапы пробоподготовки проводят при комнатной температуре. Для изделий, эксплуатация которых предполагает контакт с горячей пищей, обработку модельными растворами проводят при температуре 80°C. Для определения летучих органических соединений в полученных миграционных модельных средах наряду с другими методами предлагается использование парофазного анализа с последующим газо-хроматографическим детектированием.

**BS EN 12873-1:2014.** Influence of materials on water intended for human consumption – Influence due to migration. Part 1: Test method for factory-made products made from or incorporating organic or glassy (porcelain/vitreous enamel) materials. Европейский стандарт BS EN 12873-1:2014 [26] регламентирует методологию оценки миграции химических соединений в воду из продуктов, содержащих в составе органические и стеклоподобные материалы. Выделяют два температурных режима контакта продукции с водой во время

эксплуатации и соответственные условия испытаний: холодной водой  $(23\pm 2)^\circ\text{C}$  и горячей водой  $(60^\circ\text{C}$  и/или  $85^\circ\text{C}$ ).

*Подготовка образцов к экспериментам по оценке миграции соединений в водную среду.* Изделия, которые эксплуатируются с нагревом воды, тестируют при холодных и горячих температурах. Перед проведением экспериментов по оценке миграции соединений в воду, образцы промывают в проточной воде в течение  $(60\pm 5)$  мин, выстаивают в контакте с водой в течение  $(24\pm 1)$  ч, с последующим промыванием водой. Во всех этапах подготовки посуды используется вода, контакт с которой ожидается при эксплуатации с продукцией.

*Проведение этапа миграции соединений в холодную воду.* Для оценки миграции соединений в холодную воду исследуемые изделия заполняют или заливают водой и оставляют на  $(72\pm 1)$  ч при  $(23\pm 2)^\circ\text{C}$ . Исследуемые изделия должны быть полностью заполнены/погружены в воду. По окончании заданного времени миграционную воду отбирают для анализа и устанавливают в ней концентрацию аналита. Операции повторяют как минимум 2 раза, увеличивая, таким образом, изучаемый период миграции.

*Проведение этапа миграции соединений в горячую воду.* Для оценки миграции соединений в горячую воду исследуемые изделия заполняют или заливают водой и оставляют на  $(24 \pm 1)$  ч при  $60^\circ\text{C}$  и/или  $85^\circ\text{C}$ . По истечении заданного времени миграции воду отбирают для дальнейшего анализа.

*Приготовление холостых образцов воды.* Для учета вклада емкостей, пробоотборников, различных узлов экспериментальных установок, а также чистоты воды на результаты оценки миграции, эксперименты по оценке миграции повторяют при идентичных условиях без участия испытуемого изделия.

*Расчет концентраций и уровня миграции соединений в водные образцы.* Для расчета концентрации аналита в водном образце используют формулу (11):

$$C_n^T = a_n^T - b_n^T \quad (11)$$

где

$C_n^T$  – концентрация аналита в мг/дм<sup>3</sup>;

$a_n^T$  – концентрация аналита в миграционной воде;

$b_n^T$  – концентрация аналита в холостой воде;

$T$  – температура проведения испытаний.

$n$  – порядковый номер цикла периода миграции.

Миграция ( $M_n^T$ ) веществ из изделия в водную среду рассчитывается с учетом площади поверхности изделия ( $S$ ), объема воды, находившейся в контакте с изделием ( $V$ ), а также времени контакта изделия с водой ( $t$ ) согласно формуле (12):

$$M_n^T = C_n^T \frac{S}{V} t \quad (12)$$

где

$M_n^T$  – скорость миграции веществ в  $n$ -й миграционный период в мг дм<sup>-2</sup> д<sup>-1</sup>;

$t$  – длительность миграционного периода в днях (три дня для холодной воды или один день для горячей воды);

$S/V$  – соотношение площадь поверхности-объем в дм<sup>-1</sup>.

**GB31604.8-2016.** National Food Safety Standard Food Contact Material and Its Products Determination of Total Migration Limit. Национальный стандарт КНР GB31604.8-2016 [29] регламентирует методологию определения полного предела миграции нелетучих соединений из изделий, контактирующих с пищевыми продуктами. Метод основан на переводе нелетучих аналитов в модельные среды или хлороформ, выпаривании растворителя, и измерении массы осадка, оставшегося после упаривания растворителя.

Предел миграции рассчитывают по формуле (13):

$$X_1 = \frac{(m_1 - m_2)V}{V_1 S} \quad (13)$$

где

$X_1$  - предел миграции веществ из изделия в мг/дм<sup>2</sup>;

$m_1$  – масса аналита в растворе после выдерживания изделия в мг;

$m_2$  – масса аналита в холостом растворе в мг;

$V$  – полный объем выдерживаемого раствора в см<sup>3</sup>;

$V_1$  – объем выдерживаемого раствора для анализа в см<sup>3</sup>;

$S$  – площадь контакта образца с выдерживаемым раствором в дм<sup>2</sup>.

Таким образом, в настоящее время методов по определению миграции бутадиена из различных изделий в свободном доступе нет. Различные отечественные и зарубежные нормативные документы по определению миграции веществ из полимерных изделий подходят для определения полу-летучих или нелетучих веществ. Данные методики основаны на моделировании условий эксплуатации изделий из полимерных материалов, и обеспечении контакта исследуемой среды с контрольным изделием с последующим определением

концентрации целевых токсикантов в миграционных средах (вода, воздух). Задачей настоящего исследования является оптимизация методологии оценки миграции полу- и нелетучих органических соединений для определения миграции бутадиена в водную и воздушную среду из изделий из полимерных материалов.

#### **1.4 Анализ международного опыта, научно-информационных источников и результатов теоретических и экспериментальных исследований в части применяемых методов и методик определения массовой концентрации бутадиена в водных и воздушной средах, в том числе выделяемого из изделий, включающих полистирол и сополимеры стирола**

Проведен обзор международного опыта (научные статьи) разработки методик определения массовой концентрации бутадиена в водных и воздушной средах (Таблица 3). На сегодняшний день методик определения бутадиена в водных образцах в открытом доступе не имеется. В таблице 3 приведены научные публикации по анализу и оценке методик определения в водных средах соединений, близких по физико-химическим свойствам к бутадиену, таких как гексахлорбутадиен, и других ЛОС.

**Таблица 3 – Обзор методик определения концентрации бутадиена в водных и воздушной средах в международных статьях**

Соединение(я)	Метод калибровки	Пробоподготовка	Метод анализа (инструментальный) – параметры, колонка, спец. Оборудование (инлет, автосамплер, cold trap)	Анализ реальных образцов	Источник
1	2	3	4	5	6
Анализ воздуха					
<b>Бутадиен</b>	Использование системы генерирования газа или прямой ввод газового стандарта в сорбционную трубку	Отбор проб осуществляется на сорбционные трубки с последующей десорбцией в ТДУ	ГХ-МС или ГХ-ПИД с криофокусированием в ТДУ или в печи ГХ. Колонка: толстоленочная метилсиликоновая капиллярная колонка или открытая капиллярная колонка с твердым носителем KCl-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Анализ реальных образцов не был осуществлен	[30]
Толуол, Винилциклогексен, Стирол, 4-Фенилциклогексен, Винилхлорид, <b>Бутадиен</b>	4 мм <sup>3</sup> стандартных растворов вносили в трей, содержащий бланк ткани	Отбор проб осуществляется на сорбционные трубки с последующей десорбцией в ТДУ	ГХ-МС, волокно ТФМЭ 75 мкм Кар/ПДМС, Колонка: DB-1ms	В реальных образцах был обнаружен только толуол	[31]
Акролеин, 1,3-Бутадиен монооксид, 1,3-Бутадиен диэпоксид, Фуран, 2,5-Дигидрофуран, Уксусная кислота, Муравьиная кислота, Ацетальдегид, Пропаналь, <b>Бутадиен</b>	1 мм <sup>3</sup> стандартных растворов вводили в сорбционную трубку	Отбор проб осуществляется на сорбционные трубки с последующей десорбцией в ТДУ	ГХ-МС с холодной ловушкой, ТДУ, Колонка: ZB-5	Реальные образцы были отобраны в промышленной зоне производства бутадиена и в трех районах города	[5]

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6
Бугадиен	1 мм <sup>3</sup> стандартных растворов вводили в сорбционную трубку	Отбор проб на сорбционную трубку 1) Десорбция с помощью 1 мл раствора сероуглерода, содержащего 5 мг/л толуола-d8 2) Десорбция в ТДУ	ГХ-МС с холодной ловушкой, Колонка: ZB-5	Реальные образцы были отобраны в промышленной зоне	[4]
Анализ воды					
11 ЛОС	1 мм <sup>3</sup> стандартных растворов вводили в устройство для ввода проб ГХ	1 мкл образца воды вводится в устройство для ввода проб без пробоподготовки	ГХ-ЭЗД, Колонка: Chrompack CP-Sil 13 CB Предколонка: Precolumn J&W	Анализ реальных образцов не был проведен	[32]
34 ЛОС, включая гексахлорбугадиен	500 мм <sup>3</sup> газовой фазы над образцом вводили в устройство для ввода проб ГХ	Виалы с образцом нагревают на водяной бане при 45 °С в течение 40-45 мин	Парофазный ГХ-МС, Колонка: HP-VOC		
14 ЛОС, включая гексахлорбугадиен	Стандартные растворы готовят путем введения известного количества ЛОС в чистую воду в 10 или 100 см <sup>3</sup> колбу.	Через образец воды пропускают большое количество инертного газа для перемещения ЛОС в газовую фазу и последующим улавливанием в ловушке с сорбентом	Метод продувки и улавливания в сочетании с ГХ-ЭЗД, Колонка: Chrompack CP-Sil 13 CB или HP-1 Предколонка: Precolumn J&W		
41 ЛОС, включая гексахлорбугадиен	Анализ проводят методом продувки и улавливания		Метод продувки и улавливания в сочетании с ГХ-МС, Колонка: Chrompack CP-Sil 13 CB или HP-1 Предколонка: Precolumn J&W		

*Анализ воздуха.* Методика определения бутадиена основана на пропускании воздуха при помощи насоса через термодесорбционные устройства (ТДУ) и ГХ [30]. Максимально допустимые пределы воздействия бутадиена в воздухе рабочей зоны составляют  $10 \text{ млн}^{-1}$  ( $22 \text{ мг/м}^3$ ) при определении 8-ми часовой средневзвешенной концентрации. Пробоотбор проводился путем пропускания воздуха через металлическую или стеклянную трубку с цеолитом (молекулярные сита 13X) или с графитированной сажей (Карбопак X и Карбограф 5-TD). Для исключения влияния влажности на отбор проб и десорбцию использовали фильтр для сушки воздуха перед трубкой. При использовании сорбентов Карбопак X и Карбограф 5-TD фильтр для сушки воздуха обычно не применяется. Такие сорбенты как Карбоксен 1003, Карбоксен 569 и Карбосив SIII, не рекомендуются для отбора бутадиена из-за потерь аналита в процессе хранения пробы [33]. Перед отбором проб сорбционные трубки необходимо прокондиционировать в течение 4 ч при температуре  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  в потоке инертного газа. Для анализа образцов могут быть использованы набивные и капиллярные колонки. В качестве капиллярных колонок возможно использование толсто пленочных метилсиликоновых капиллярных колонок или открытых капиллярных колонок с твердым носителем  $\text{KCl-Al}_2\text{O}_3$ . Калибровку проводили при помощи шприцевого насоса, добавлением известного количества газообразного бутадиена в систему генерирования газа и дальнейшим отбором на сорбционную трубку или вводили стандартный газ бутадиена с различной концентрацией в сорбционную трубку. Десорбция аналита происходила в ТДУ с последующим анализом на ГХ-ПИД или ГХ-МС. Для концентрирования пробы и улучшения формы и разделение пиков использовали криофокусирование устройства для ввода проб или колонки ГХ. Десорбцию аналита проводили при температуре  $150\text{-}350^\circ\text{C}$ . Для проведения количественного анализа необходимо анализировать бланк сорбционной трубки. Уровень бутадиена в бланке не должен превышать 5 нг. Для расчета концентрации бутадиена в воздухе использовали следующую формулу (14):

$$C = \frac{1000 (m - m_{blank})}{V} \quad (14)$$

где:

$m$  – масса бутадиена в образце;

$m_{blank}$  – масса бутадиена в бланке;

$V$  – объем отобранного воздуха.

Данный метод предназначен для отбора проб воздуха от 10 мин до 8 ч с диапазоном концентраций от 0,2 до 100 мг/м<sup>3</sup> (0,1 – 50 млн<sup>-1</sup>) для образцов воздуха объемом 5 л.

Метод [31] был разработан для определения ЛОС в образцах ткани. Образцы ткани нарезают на кусочки размерами 100x100 мм и погружали в трей из нержавеющей стали объемом 2000 мл и внутренним диаметром 160 мм. Метод основан на экстракции волокном для твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) 75 мкм Карбоксен/Полидиметилсилоксан (Кар/ПДМС) через специальный порт и последующим анализом на ГХ-МС. Были оптимизированы следующие параметры: температура (120°C) и время (60 мин) уравнивания, время экстракции (20 мин), температура (250°C) и время (10 мин) десорбции. Перед экстракцией волокно ТФМЭ кондиционировали при температуре 280°C в течение 30 мин. В качестве образцов были взяты ткани, состав которых был 100% (хлопок, шерсть и т.д.). Анализ проводился на колонке DB-1ms длиной 60 м с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,25 мкм с помощью ГХ-МС. Калибровочные образцы готовили, внося 4 мкл стандартного газа в бланк через порт. В качестве бланка для калибровки был использован образец ткани, который предварительно был обработан (очищен). Для проведения очистки образец ткани кипятили в течение 30 мин в воде и затем высушивали при 120°C в течение 20 мин. После охлаждения при комнатной температуре образцы ткани погружали в метанол и перемешивали с использованием ультразвуковой бани в течение 30 мин. Образец ткани высушивали 12 ч при комнатной температуре и затем 20 мин при 120°C. После проведения вышеописанных процедур, образец ткани мог быть использован в качестве бланка (фонового образца). Стандартные растворы для толуола, винилциклогексена, стирола и 4-фенилциклогексена готовили в н-пентане с концентрациями 10, 50, 200, 500, 1000 и 2000 г/м<sup>3</sup>. Для приготовления стандартных растворов винилхлорида и бутадиена в качестве растворителя использовали бутанон, так как аналиты слабо растворяются в н-пентане. Концентрации калибровочных образцов были 5, 10, 20, 50 и 100 кг/м<sup>3</sup>. Также для сравнения проводили калибровку с помощью внутреннего стандарта (н-октан). По полученным результатам, калибровка внутренним стандартом позволяла достичь лучшие коэффициенты аппроксимации ( $R^2=0.997-0.999$ ), чем калибровка внешним стандартом ( $R^2=0.969-0.994$ ). Калибровочные кривые были построены для 6 соединений: винилхлорид, бутадиен, толуол, винилциклогексен, стирол и 4-фенилциклогексен. Массы, используемые для калибровочных кривых винилхлорида и бутадиена, были в мкг, а для остальных веществ в нг. Это показывает, что анализ ГХ-МС дает отклики больше для макромолекул при экстракции волокном твердофазной микроэкстракции, чем для

маленьких молекул, таких как бутадиен. Пределы обнаружения для бутадиена и винилхлорида были на 2-3 порядка выше ( $0,08 \text{ мг/м}^2$ ), чем для толуола, винилциклогексена, стирола и 4-фенилциклогексена ( $0,0001-0,001 \text{ мг/м}^2$ ). Экстракционные фракции для винилхлорида и бутадиена были очень низкими (около  $0,2\%$ ), что составляло лишь  $1/10$  от таковых для остальных четырех соединений. Бутадиен и винилхлорид летучие соединения, которые имеют высокое значение давления паров и не склонны задерживаться в волокне ТФМЭ. Поэтому у них низкое значение коэффициентов распределения между волокном ТФМЭ и газовой фазой над калибровочным образцом. В реальных образцах ткани был обнаружен только толуол из шести изучаемых соединений.

Метод [5] был разработан для определения главных продуктов деградации бутадиена с использованием ТДУ-ГХ-МС. Для количественного определения было выбрано девять продуктов деградации: акролеин, 1,3-бутадиен монооксид, 1,3-бутадиен диэпоксид, фуран, 2,5-дигидрофуран, уксусная кислота, муравьиная кислота, ацетальдегид, пропаналь и бутадиен. Калибровочные растворы готовили в н-гексане или метаноле (для фуранов и эпоксидов) с концентрацией  $2000 \text{ г/м}^3$  каждого аналита. Калибровочные кривые были построены в диапазонах  $0,05-10 \text{ нг}$  для ацетальдегида, 1,3-бутадиена и фурана,  $0,10-10 \text{ нг}$  для акролеина, 1,3-бутадиена монооксида, 2,5-дигидрофурана и 1,3-бутадиена диэпоксида,  $0,25-10 \text{ нг}$  для пропаналя. Калибровку проводили путем добавления  $1 \text{ мм}^3$  стандартного раствора в сорбционную трубку. Пределы обнаружения для 1,3-бутадиена, акролеина, фурана и 2,5-дигидрофурана составил  $0,025 \text{ нг}$ , для ацетальдегида –  $0,10 \text{ нг}$  и для оставшихся аналитов  $0,05 \text{ нг}$ . Калибровка была проведена с использованием метода внешнего стандарта и была линейна для всех аналитов ( $R^2=0.995-0.999$ ) кроме ацетальдегида ( $R^2=0.988$ ) и пропаналя ( $R^2=0.990$ ). Метод был основан на отборе воздуха на сорбционную трубку (Карбопак X) с помощью насоса со скоростью  $50 \text{ см}^3/\text{мин}$  в течение 2 ч, общий объем отобранного воздуха составлял  $6 \text{ дм}^3$ . Для отбора проб в течение 6 ч использовали трубку с комбинированными сорбентами (Карботрап В/Карбопак X/Карбоксен 569), общий объем воздуха составлял  $18 \text{ дм}^3$ . Определение аналитов проводилось с помощью ГХ-МС, оснащенной ТДУ, на колонке ZB-5 длиной 60 м с внутренним диаметром 0,32 мм и толщиной пленки 1 мкм. Десорбция аналитов проводилась в ТДУ при температуре  $330^\circ\text{C}$  в течение 10 мин с последующим фокусированием в холодной ловушке с графитированным углем при температуре минус  $30^\circ\text{C}$ . В процессе исследования были оптимизированы следующие параметры: время десорбции (10 мин), скорость потока десорбции ( $20 \text{ см}^3/\text{мин}$ ). Разработанная методика была апробирована на реальных

образцах воздуха, которые были отобраны в промышленной зоне (производство бутадиена) и в городских районах. Отбор воздуха проводили каждые 6 часов. Максимальные концентрации целевых аналитов были найдены в промышленной зоне. Максимальная концентрация бутадиена составила  $86,7 \text{ мкг/м}^3$ , 1,3-бутадиена монооксида и 1,3-бутадиена диоксида  $0,34$  и  $1,04 \text{ мкг/м}^3$ , соответственно.

Мониторинг бутадиена в атмосферном воздухе Канады был проведен с 1995-2003 годы [34]. Образцы воздуха в крупных городах отбирали в течение 24 ч каждые 6 дней, в то время как в сельских районах отбор проводился в течение 4 ч каждые 3 или 6 дней. Отбор воздуха проводили в полированные канистры из нержавеющей стали SUMMA, объемом 6 или  $3,2 \text{ дм}^3$ . Перед пробоотбором каждую канистру необходимо очистить и вакуумировать. Очистка канистры заключалась в вакуумирование с давлением ниже 700 Па и нагреванием до  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  с последующим заполнением нулевым воздухом под давлением 200 кПа. Такой цикл повторяли 6-10 раз для достижения полной чистоты канистры. Воздух отбирали с постоянной скоростью потока  $9-10 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Образцы в канистрах транспортировались в лабораторию под давление 70-140 кПа. Для проведения анализа  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$  было использовано автоматическое криогенное устройство (Nutech, Model 3550A) в сочетании с газовой хроматографией высокого разрешения и масс-спектрометрическим детектированием. Пределы обнаружения 1,3-бутадиена варьировались от  $0,001$  до  $0,02 \text{ мкг/м}^3$  с 2000 по 2003 годы. Неопределенность для значений ниже  $0,02 \text{ мкг/м}^3$  составляла  $\pm 30\%$ , для значений от  $0,02$  до  $0,2 \text{ мкг/м}^3$  была  $\pm 20\%$  и  $\pm 10\%$  для значений больше  $0,2 \text{ мкг/м}^3$ . Средние концентрации 1,3-бутадиена в Канаде с 2000-2003 годы были в диапазоне  $0,09-0,37 \text{ мкг/м}^3$ .

Авторы [35] сравнивали два вида пассивного пробоотборника: пробоотборник в виде бейджа (badge-type) и пробоотборник с радиальной симметрией (Radiello) для определения бензола и 1,3-бутадиена в воздухе. В качестве сорбента были использованы Карбопак X и Карбограф. При отборе проб с помощью пассивного пробоотборника, одновременно проводился отбор стандартным методом (активный пробоотбор) для определения точности методики. Отбор проб проводился в течение 1 недели и 24 ч три раза в неделю с помощью пассивных пробоотборников. Образцы атмосферного воздуха отбирались в выбранных точках в Швеции, воздух внутри помещений отбирали в домах с курящими и некурящими жильцами. Активный пробоотбор проводили в течение 24 ч каждый день со скоростью потока воздуха  $10 \text{ см}^3/\text{мин}$  через трубку с сорбентом Карбопак X [36]. Количественное определение бензола и бутадиена проводили с помощью автоматического термодесорбционного устройства в сочетании с ГХ-ПИД. Воспроизводимость результатов для двух пробоотборников с двумя сорбентами была

оценена с помощью стандартного отклонения (СО), которое было меньше 10%. При использовании сорбента Карбограф 5 СО были в диапазоне от 15 до 30%, что показывает меньшую стабильность 1,3-бутадиена на данном сорбенте. Полученные результаты свидетельствуют о том, что пробоотборники обеспечивают удовлетворительные количественные измерения.

*Анализ воды.* В исследовании [32] было проведено сравнение 4 методов определения летучих органических соединений, включая тригалометан, в питьевой воде. Были изучены такие методы определения ЛОС, как жидкость-жидкостная экстракция, прямой ввод воды, метод продувки и улавливания (динамический парофазный анализ) и анализ газовой фазы над образцом. Жидкость-жидкостная экстракция применялась только для определения концентраций тригалометана. Так как это не основной аналит, в дальнейшем жидкость-жидкостная экстракция не рассматривалась. Метод прямого ввода основан на введении 1 мм<sup>3</sup> стандартных растворов или образца напрямую в устройство для ввода проб ГХ. Определение ЛОС проводили с помощью электрозахватного детектора (ЭЗД), а разделение проводилось в колонке Chrompack CP-Sil 13 CB длиной 25 м с внутренним диаметром 0,53 мм и толщиной пленки 2 мкм. Также была использована предколонка Precolumn J&W длиной 4 м и внутренним диаметром 0,53 мм для лучшего разделения ЛОС. Анализ газовой фазы над образцом был основан на отборе газовой фазы (500 мм<sup>3</sup>) с помощью газового шприца из 12 см<sup>3</sup> виалы со стандартным раствором или образцом объемом 8 см<sup>3</sup>. Перед отбором газовой фазы, виалы нагревали на водяной бане при 45°C в течение 40-45 мин. Отобранная проба вводилась в устройство для ввода проб ГХ. Для определения ЛОС был использован масс-спектрометрический детектор. Для разделения аналитов использовали колонку HP-VOC длиной 60 м с внутренним диаметром 0,32 мм и толщиной пленки 1,8 мкм. Метод продувки и улавливания основан на пропускании инертного газа через образец воды. Большое количество инертного газа перемещает ЛОС из образца в газовую фазу, затем ЛОС улавливались на ловушке с сорбентом. Ловушка находилась в камере, оснащенной нагревательным механизмом, в котором происходила десорбция ЛОС. Использовались два вида ловушек Тенакс/Силикагель/Активированный уголь и Вокарб 3000. Для анализа использовали ГХ-ЭЗД и ГХ-МС. Условия анализа ГХ-МС были идентичны условиям анализа газовой фазы над образцом. Для разделения ЛОС использовали колонки Chrompack CP-Sil 13 CB и HP-1 (10x0,53x2,65). Стандартные растворы готовились путем введения известного количества раствора ЛОС в чистую воду, свободную от органических загрязнителей, в 10 или 100 см<sup>3</sup> колбу. Исходные растворы ЛОС были приготовлены в метаноле. Калибровочные растворы для количественного определения ЛОС с помощью прямого ввода были

приготовлены с концентрациями 20, 25, 30, 35 и 40 мг/ м<sup>3</sup>. Средние степени извлечения для 11 ЛОС были в диапазоне 84-109% (по хлороформу), но данный метод показал низкую чувствительность. Пределы обнаружения варьировались от 1 до 10 мг/ м<sup>3</sup>.

Степени извлечения 34 ЛОС были в диапазоне 34-128% при анализе газовой фазы над образцом для 5 концентраций (0,5, 1, 2, 5 и 10 мг/м<sup>3</sup>). Степени извлечения для гексахлорбутадиена варьировались от 68 (1 мг/м<sup>3</sup>) до 120 (0,5 мг/м<sup>3</sup>). Пределы обнаружения метода были низкими 0,05-0,6 мг/м<sup>3</sup>. Для гексахлорбутадиена предел обнаружения составил 0,05 мг/м<sup>3</sup>.

Степени извлечения 14 ЛОС, полученные методом продувки и улавливания и ГХ-ЭЗД составили 85-124%. Степени извлечения были рассчитаны для 6 концентраций (0,05, 0,1, 0,5, 1, 1,5 и 2 мг/м<sup>3</sup>). Степень извлечения гексахлорбутадиена варьировалась от 100-103%. Пределы обнаружения составили 0,02-0,05 мг/м<sup>3</sup>, для гексахлорбутадиена – 0,03 мг/м<sup>3</sup>. Данным методом не были обнаружены 4 соединения. Метод продувки и улавливания также был использован для анализа с помощью ГХ-МС. Степени извлечения варьировались от 46 до 160% для 5 концентраций (0,5, 1, 2, 5 и 10 мг/м<sup>3</sup>), для гексахлорбутадиена – от 46 до 127%. С помощью ГХ-МС были определены 41 ЛОС, но пределы обнаружения были выше чем при ГХ-ЭЗД и составили 0,01-0,25 мг/м<sup>3</sup>. Предел обнаружения гексахлорбутадиена составил 0,25 мг/м<sup>3</sup>. По результатам исследования метод продувки и улавливания является самым чувствительным из изучаемых методов, но устройство для пробоотбора данного метода – наиболее сложное.

Авторы [4] изучали жидкостную и термическую десорбцию бутадиена из сорбционных трубок. Для жидкостной десорбции пробы воздуха отбирали на сорбционные трубки с кокосовым активированным углем (Orbo™-32). Отбор воздуха проводился при скорости потока 700 см<sup>3</sup>/мин в течение 1 ч. Общий объем отобранного воздуха составлял 42 дм<sup>3</sup>. Десорбцию аналита проводили согласно процедуре, описанной в стандарте UNE-EN 14662-2 [37]. Активированный уголь помещали в виалку на 2 см<sup>3</sup> и десорбировали аналит с помощью 1 см<sup>3</sup> раствора сероуглерода, содержащего 5 г/м<sup>3</sup> толуола-d8 в качестве внутреннего стандарта. Десорбцию проводили в течение 30 мин, затем 1 мм<sup>3</sup> полученного раствора вводили в ГХ-МС с колонкой ZB-5 длиной 60 м с внутренним диаметром 0,32 мм и толщиной пленки 1 мкм. По стандартному методу определения ЛОС [37] необходимо отбирать 1 м<sup>3</sup> образца, однако без потерь бутадиена возможно отобрать лишь 42 л (скорость 700 см<sup>3</sup>/мин). Данная разница в объемах приводит к разбавлению образца в процессе жидкостной десорбции. Поэтому валидация метода на основе жидкостной десорбции не была проведена.

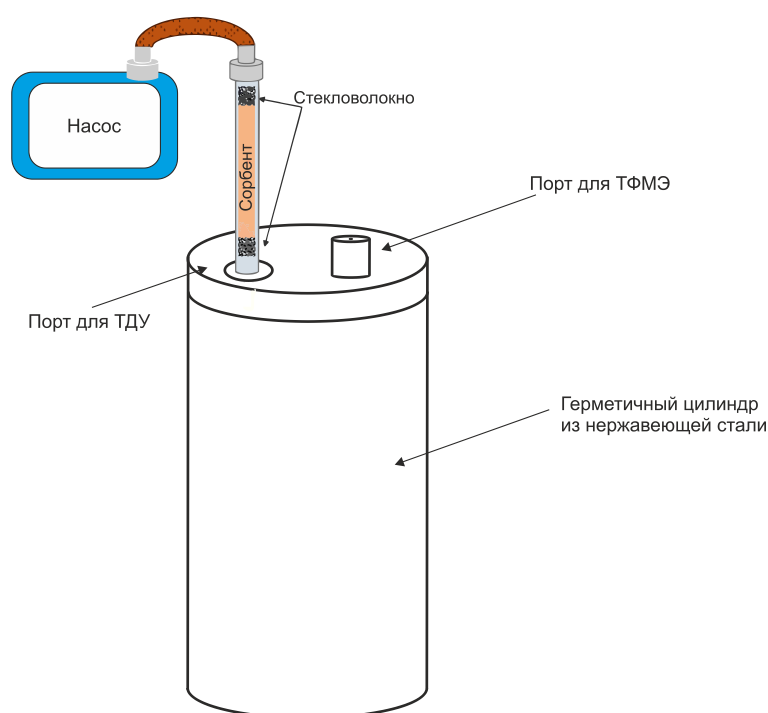
Для термической десорбции образцы воздуха отбирали на сорбционные трубки из нержавеющей стали с тройным сорбентом (Карботрап В 20/40, Карбопак Х 40/60 и Карбоксен 569 20/45). Отбор проб проводили со скоростью 50 мл/мин в течение 2 ч, общий объем отобранного воздуха составил 6 дм<sup>3</sup>. Десорбция 1,2-бутадиена проводилась при температуре 330°C в течение 10 мин со скоростью газа-носителя 20 см<sup>3</sup>/мин, с последующим фокусированием в холодной ловушке с графитированным углем при температуре минус 30 °С. Параметры определения и разделения были идентичны параметрам при жидкостной десорбции. Сушительная трубка перед сорбционной была использована для увеличения откликов аналита при средней и высокой влажности воздуха, а также позволила увеличить время отбора проб до 12 ч (общий объем пробы – 36 дм<sup>3</sup>). Калибровка в двух методах была основана на введение 1 мм<sup>3</sup> стандартного раствора в сорбционную трубку. Диапазон калибровки варьировался от 0,10-10 нг ( $R^2=0,9997$ ) и 10-250 нг ( $R^2=0,9995$ ). Пределы обнаружения и количественного определения бутадиена составили 0,05 и 0,10 нг, соответственно. В процессе отбора проб концентрацию озона контролировали в онлайн режиме, так как озон играет важную роль в деградации 1,3-бутадиена [38]. Отбор реальных образцов проводили на 6 точках, которые находились в Северном индустриальном парке в г.Таррагона (Испания), главная химическая и нефтехимическая область страны. Максимальная концентрация бутадиена составила 225,4 мкг/м<sup>3</sup>, минимальные концентрации варьировались в диапазоне 1,75-17,9 мкг/м<sup>3</sup>.

### **1.5 Выбор методов и план оптимизации пробоотбора, пробоподготовки и анализа для разработки методики определения бутадиена в воздушной и водной средах, контактирующих с изделиями из полистирола и сополимеров стирола**

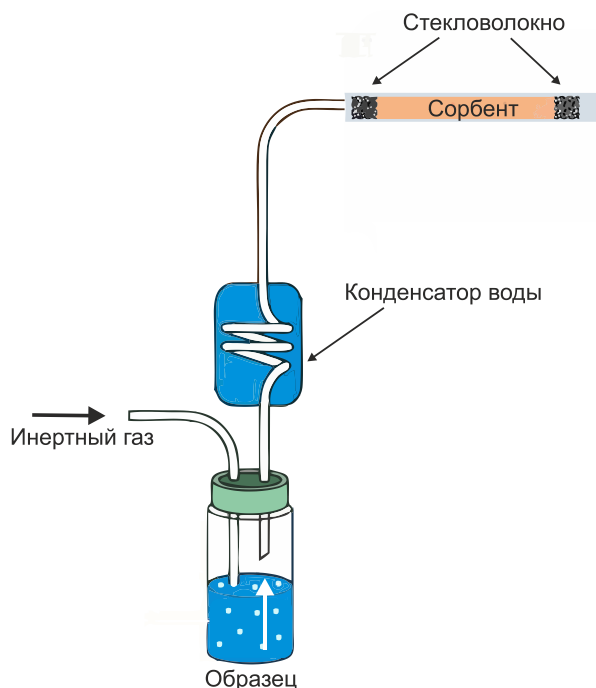
По результатам литературного обзора, изучение миграции бутадиена в воздухе планируется проводить с помощью сорбционных трубок с двойным сорбентом (Карбопак В+Х). Для исключения влияния влажности воздуха возможно использование осушительных трубок. Параметры и условия пробоотбора и анализа будут оптимизированы экспериментально. Калибровочные растворы будут приготовлены с помощью стандартного раствора бутадиена в н-гексане. Калибровочные образцы будут проанализированы путем введения 1 мм<sup>3</sup> стандартного раствора в сорбционную трубку. Образец будет помещен в термостатированный бокс из нержавеющей стали, объемом 2 дм<sup>3</sup>, с двумя портами (рисунок 1). Сорбционная трубка будет подключена к одному из портов с помощью тефлоновой трубки. Тефлоновая трубка используется для исключения

возможной адсорбции изучаемого аналита на трубку. С другой стороны сорбционной трубки будет подключен насос с диапазоном скоростей 20-500 см<sup>3</sup>/мин.

Для изучения миграции бутадиена в воду планируется использовать систему продувки и улавливания (динамический парофазный анализ). Образец воды будет помещен в термостатированный бокс из нержавеющей стали, заполненный водой, объемом 2 дм<sup>3</sup>, с двумя портами. Для проведения анализа, вода будет отбираться из бокса в виалу объемом 20 см<sup>3</sup>. Затем через воду в виале будет пропускаться инертный газ, бутадиен из воды переходит в газовую фазу и затем через конденсатор воды проходит на сорбционную трубку (рисунок 2).



**Рисунок 1 – Прототип проботборного устройства (закрытой системы) для определения миграции бутадиена из полимеров в водную и воздушную среду**



**Рисунок 2 – Прототип пробоотборного устройства для проведения экстракции 1,3-бутадиена из водных образцов методом продувки и улавливания**

*Предлагаемая методология решения поставленных в требованиях к техническим характеристикам научно-исследовательской работы целей и задач.*

Для решения поставленных задач будут разработаны методики определения бутадиена в воздухе и воде с использованием метода газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. На этапе разработки методики будут изучены аналитические характеристики методик, основанных на следующих методах пробоотбора и предварительного концентрирования бутадиена:

- пропускание воздуха через сорбционную трубку с последующей термодесорбцией;
- экстракция бутадиена из воздуха с использованием волокон для твердофазной микроэкстракции;
- парофазная экстракция бутадиена из водного образцов метода твердофазной микроэкстракции.

В ходе разработки методики будет изучено влияние следующих факторов на точность, прецизионность, чувствительность и скорость анализа:

- параметры и условия отбора проб, типы пробоотборников;
- условия хранения образцов перед пробоподготовкой и анализом;
- оптимальные сорбенты, скорость пропускания воздуха через сорбционные трубки;
- параметры десорбции бутадиена из сорбционных трубок;
- параметры хромато-масс-спектрометрического детектирования бутадиена;

- время и температура твердофазной микроэкстракции бутадиена из водных образцов;
- параметры экстракции бутадиена из воздуха с использованием волокон для твердофазной микроэкстракции;
- методы калибровки для образцов воздуха и воды, включая метод внутреннего стандарта, изотопного разбавления, и метод добавок.

После выбора и оптимизации этапов отбора проб, пробоподготовки и анализа, будет проведена валидация оптимизированных методик определения бутадиена в воздухе и водных образцах.

Экспериментальные исследования по оценке параметров подготовки проб на интенсивность и прецизионность откликов бутадиена, выделенного **в воздушную среду** включают следующие:

- параметры и условия отбора проб, типы пробоотборников;
- условия хранения образцов перед пробоподготовкой и анализом;

*параметры твердофазной микроэкстракции:*

- состав экстракционного покрытия,
- температура и время экстракции,
- температура и время десорбции аналита с поверхности экстракционного покрытия, способ калибровки детектора;

*параметры метода с использованием сорбционных трубок:*

- скорость отбора пробы на сорбционную трубку,
- температура и время экстракции аналита на трубку,
- температура и время десорбции аналита из трубок
- способы калибровки, включая включая метод внутреннего стандарта, изотопного разбавления и метод добавок

Экспериментальные исследования по оценке параметров подготовки проб на интенсивность и прецизионность откликов бутадиена, выделенного **в водную среду**, включают следующие:

- параметры и условия отбора проб, типы пробоотборников;
- условия хранения образцов перед пробоподготовкой и анализом;

*параметры твердофазной микроэкстракции:*

- тип экстракционного покрытия,
- температура и время экстракции,
- температура и время десорбции аналита с поверхности экстракционного покрытия, способ калибровки детектора;

- рН водных образцов;
- ионная сила водных образцов;
- способ калибровки.

Для реализации поставленных задач у заявителя имеется оборудование, перечисленное в таблице 4:

**Таблица 4 – Описание материально-технической базы, имеющейся у заявителя**

№	Вид оборудования	Модель и год выпуска	Количество имеющихся единиц
1	Газовый хроматограф с масс-спектрометрическим и электрозахватным детекторами, автосамплером твердофазной микроэкстракции, библиотеками масс-спектров Wiley 7 <sup>th</sup> edition и NIST'05	7890A/5975C (Agilent, США, 2013) + CTC Combi-PAL (Швейцария, 2007)	1
2	Газовый хроматограф с масс-спектрометрическим и электрозахватным детекторами, автосамплером твердофазной микроэкстракции, библиотеками масс-спектров Wiley 7 <sup>th</sup> edition и NIST'05	6890N/5973N (Agilent, США, 2003)	1
3	Термодесорбционное устройство Gerstel (Germany, <a href="http://www.gerstel.com">http://www.gerstel.com</a> ) TDU для сорбционных трубок для установки на газовый хроматограф Agilent 7890A	TDU 2 (Gerstel, Германия)	1
4	Gerstel Cooled Injection system for Agilent 7890A GC, LN2	CIS 4 (Gerstel, Германия)	1
5	Gerstel MAESTRO - программное обеспечение		1

### 1.6 Выводы по проведенному литературному обзору

По результатам литературного обзора сделаны следующие выводы:

- Низкая температура кипения бутадиена требует выполнения всех этапов пробоотбора и пробоподготовки в высокогерметичных системах.
- Большинство стандартных методов определения бутадиена в воздухе основаны на пропускании воздуха через твердый или жидкий поглотитель с последующей термической или химической десорбцией и газо-хроматографическим анализом.
- Недостатком десорбции бутадиена из сорбционных трубок органическим растворителем являются потери анализа при пропускании больших объемов воздуха через сорбент.

- Для разработки методики определения бутадиена в воздухе оптимальным методом пробоотбора и пробоподготовки является пропускание воздуха через сорбционные трубки с последующей термической десорбцией аналита.
- Оптимальными сорбентами для улавливания бутадиена из образцов воздуха являются трубки с двойным сорбентом (Карбопак В+Х). Для исключения влияния влажности воздуха возможно использование осушительных трубок.
- Для разработки методики определения бутадиена в водных образцах оптимальным является метод продувки и улавливания (динамический парофазный анализ).
- В основу методологии оценки миграции бутадиена в воздушную и водную среды из изделий из полистирола и сополимеров стирола будут положены стандартные методы для определения миграции других, менее летучих соединений из различных полимерных изделий, с соответствующей оптимизацией методик с целью минимизации погрешностей, связанных с высокой летучестью аналита.

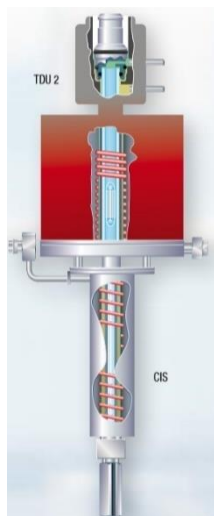
## **2. Разработка методики**

### **2.1 Оптимизация параметров газохроматографического метода с масс-спектрометрическим детектированием для определения массовой концентрации бутадиена в воздушной и водной средах**

По результатам литературного обзора методик определения, проведенного на первом этапе проекта, для разработки методики определения бутадиена в воздушной и водной средах был выбран метод, основанный на отборе проб на сорбционные трубки с последующей термической десорбцией и газовой хроматографией в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС).

Для разработки методики использовались сорбционные трубки с двойным сорбентом Карбопак В+Х (Gerstel, Германия) в виду высокой эффективности к определяемому соединению. Оптимизация проводилась на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором 7890A/5975C (Agilent, США) с автосамплером MPS2 (Gerstel, Германия). Для десорбции бутадиена с сорбционных трубок и ввода аналита в газовый хроматограф было использовано термодесорбционное устройство (ТДУ) TDU2 (Gerstel, Германия) и система холодного ввода CIS4 с контроллером C506 (Gerstel, Германия). Необходимость применения комплексной системы, как ТДУ и система холодного ввода обусловлена высокой летучестью и неустойчивостью бутадиена.

ТДУ используется для термической десорбции или экстракции и не требует дополнительных устройств для холодной ловушки и трансферных линий. ТДУ подключается напрямую к системе холодного ввода (Рисунок 3).



**Рисунок 3 – Схема ТДУ и системы холодного ввода  
(Источник – Gerstel TDU 2 Manual)**

Используемое устройство для термической десорбции основано на концепте «лайнер в лайнер», которое позволяет избежать потери и сорбцию аналитов на детали ГХ в процессе переноса с сорбционной трубки в лайнер газового хроматографа. Это позволяет аналитам поступать в колонку газового хроматографа без перекрестного загрязнения. Также система холодного ввода применяется для криофокусирования в лайнере и в качестве испарителя с программируемым температурным режимом.

Оптимизация параметров методики газохроматографического определения бутадиена с использованием сорбционных трубок осуществлялась согласно схеме, приведенной на рисунке 4.



**Рисунок 4 – Схема оптимизации параметров хроматографирования и десорбции бутадиена**

### **2.1.1 Параметры хроматографирования и масс спектрометрического детектирования**

Для определения бутадиена была использована колонка DB-WAXetr длиной 60 м с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,5 мкм. Программа нагрева колонки подбиралась экспериментально. Оптимальными были выбраны следующие параметры: температура термостата колонки начиналась с 40 °С (выдержка 5 мин), нагрев до 50 °С со скоростью 10 °С/мин (выдержка 2 мин). После окончания анализа колонка нагревалась до 240 °С в течение 3 мин для удаления растворителей и других летучих соединений, которые могут остаться на трубке в процессе экстракции бутадиена. Идентификацию бутадиена проводили в режиме выбранных ионов (SIM) – 54 *m/z*.

### **2.1.2 Оптимизация параметров десорбции бутадиена с сорбционной трубки, адсорбированной из воздушной среды**

На данном этапе разработки методики определения массовой концентрации бутадиена в воздушной среде были оптимизированы следующие параметры:

- начальная и конечная температуры ТДУ;
- скорость нагрева ТДУ;
- начальная температура устройства для ввода проб (CIS – система холодного ввода) газового хроматографа.

Чаще всего для оптимизации нескольких параметров применяют метод последовательной оптимизации. Метод последовательной оптимизации заключается в

изменение одного параметра при постоянных значениях остальных параметров. Данный метод оптимизации не учитывает совокупность влияния нескольких параметров одновременно. Для анализа всех возможных вариаций параметров может быть использован метод многофакторной оптимизации. Так оптимизация четырех параметров с четырьмя уровнями для каждого параметра предполагает проведение 256 экспериментов.

Для оптимизации параметров хроматографирования и десорбции бутадиена с термодесорбционных трубок было использовано программное обеспечение Minitab (Minitab 19, США), которое позволяет учесть совокупность влияния параметров. Minitab используется для управления данными, планирования эксперимента, статистической обработки полученных результатов, многомерного анализа (факторный, кластерный анализы) и для улучшения процесса оптимизации различных параметров.

Для планирования эксперимента было использовано программное обеспечение Minitab в режиме дробного факторного дизайна. Данный режим позволяет сократить число экспериментов без потери эффективности оптимизации. Режим дробного факторного дизайна уменьшает время оптимизации четырех параметров, путем одновременной оптимизации, а также позволяет охватить весь диапазон выбранных параметров. Следующие четыре параметра были оптимизированы:

- начальная температура ТДУ: от 10 °С до 40 °С;
- начальная температура CIS: от 0 °С до 40 °С;
- конечная температура ТДУ: от 150 °С до 300 °С;
- скорость нагрева ТДУ: от 50 до 300 °С/мин.

В результате в программном обеспечении было сгенерировано 19 оптимальных параметров метода, которые охватывают все диапазоны оптимизируемых параметров. С помощью программного обеспечения число экспериментов уменьшилось с 256 до 19 (Таблица 5).

Таблица 5 – Параметров ТДУ и устройства для ввода проб ГХ, полученные в программе Minitab

№ метода	Начальная температура ТДУ (TDU ini), °С	Начальная температура CIS (CIS4), °С	Конечная температура ТДУ (TDU fin), °С	Скорость нагрева ТДУ (TDU rate), °С/мин
1	40	40	300	50
2	40	0	150	300
3	10	40	150	300
4	40	40	300	300
5	40	40	150	300
6	25	20	225	175

7	10	0	150	300
8	25	20	225	175
9	40	0	300	50
10	10	0	150	50
11	40	40	150	50
12	10	40	150	50
13	40	0	300	300
14	10	40	300	300
15	10	40	300	50
16	10	0	300	50
17	25	20	225	175
18	40	0	150	50
19	10	0	300	300

Полученные 19 методов при заданном наборе параметров, сгенерированные программой Minitab, были проанализированы в трех параллелях, путем введения 1 мм<sup>3</sup> стандартного раствора бутадиена в толуоле с концентрацией 6 нг/мм<sup>3</sup> напрямую в сорбционную трубку с помощью автосамплера. Анализ проводили в соответствии с параметрами ГХ-МС, указанными в 2.1.1.

В результате полученных хроматограмм были найдены площадь и ширина пиков бутадиена, а также высота шума (таблица 6). Высота шума является важным параметром оптимизации методики хроматографирования, так как по отношению высоты шума к высоте пика определяется предел обнаружения методики. При высоком значении высоты шума на хроматограмме, пик определяемого аналита может быть перекрыт шумом, что приводит к недостоверным результатам. По результатам эксперимента 9 из 19 методов не позволили обнаружить бутадиена на сорбционной трубке. В процессе десорбции бутадиена не задерживался на трубке и в устройстве для ввода проб из-за высокой температуры и сразу попадал в колонку газового хроматографа до включения масс спектрометрического детектирования.

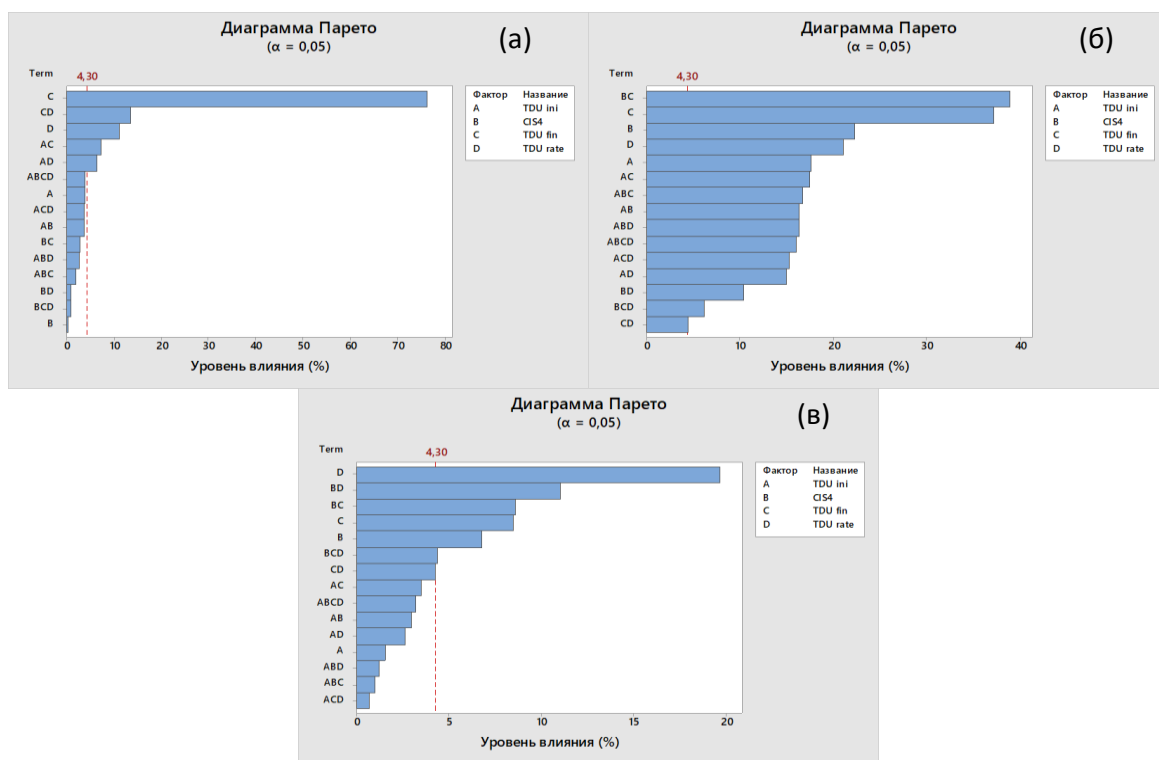
Таблица 6 – Отклик бутадиена в зависимости от различных параметров ТДУ и устройства ввода ГХ

№ метода	Площадь пика, у.е.	Ширина пика, мин	Высота шума, у.е.
1	н/о	н/о	3500
2	н/о	н/о	18000
3	178598	0,112	22000
4	162863	0,109	1667
5	138287	0,116	20000
6	158134	0,177	2150
7	н/о	н/о	25500
8	165433	0,189	2550

9	86926	0,448	1867
10	н/о	н/о	16250
11	н/о	н/о	15333
12	н/о	н/о	15833
13	135529	0,307	1450
14	151744	0,095	1433
15	н/о	н/о	1500
16	н/о	н/о	1167
17	145178	0,177	1667
18	н/о	н/о	16250
19	128908	0,288	1400
Примечание: н/о – не обнаружено, соответствует значению меньше предела обнаружения данного метода			

Статистический анализ полученных данных провели с использованием программного обеспечения Minitab, где были получены зависимости влияния каждого параметра по отдельности и их комбинаций на высоту шума, ширину и площадь пика. Влияние всех параметров было изучено с помощью диаграмм Парето. Диаграмма Парето показывает распределение влияния изучаемых факторов (параметров) на результаты и позволяет определить наиболее важный фактор, который оказывает наибольшее влияние.

На уровень шума наибольшее влияние оказывают конечная температура ТДУ, скорость нагрева ТДУ и взаимодействие данных параметров (а) рисунок 5). Начальная температура ТДУ и температура CIS оказывают незначительное влияние на высоту шума. Увеличение конечной температуры ТДУ ведет к уменьшению высоты шума. Конечная температура ТДУ, равная 300 °С, позволяет уменьшить уровень шума в 10 раз по сравнению с конечной температурой 150 °С. Увеличение скорости нагрева ТДУ незначительно увеличивает шум (рисунок 6). Программа принимает наибольшее значение, как оптимальный результат, поэтому значения шума указаны со знаком минус.

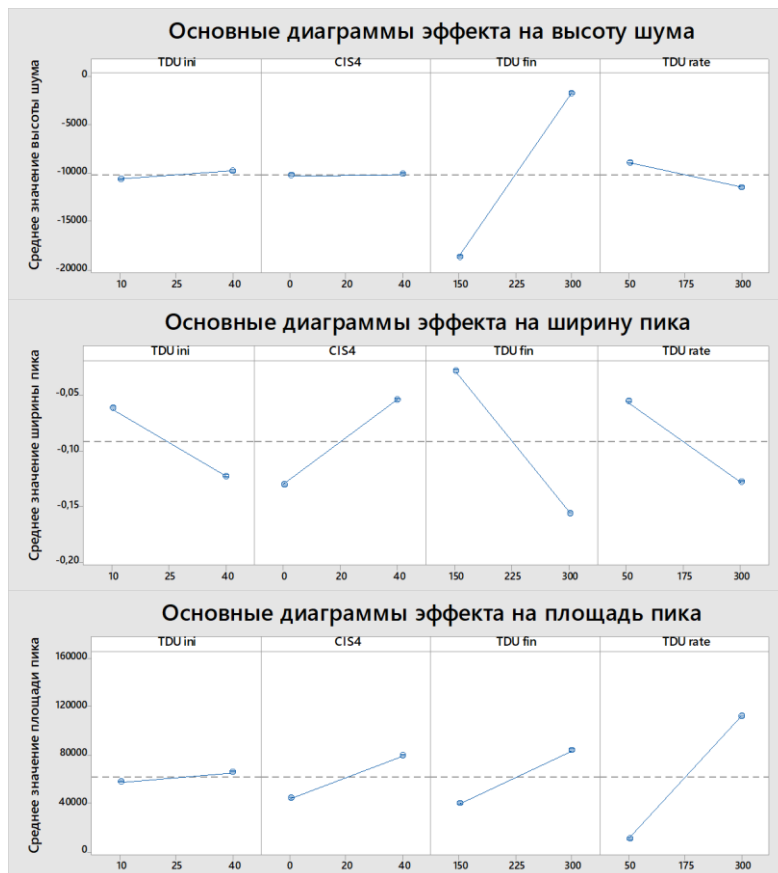


**Рисунок 5 – Влияние основных параметров десорбции и ввода на уровень (а) шума, (б) ширину пика и (в) отклик целевого аналита**

Далее было изучено влияние оптимизируемых параметров на ширину пика. Диаграмма Парето показывает, что наибольшее влияние оказывает взаимодействие параметров температуры CIS и конечной температуры ТДУ. Такие параметры, как начальная температура ТДУ и скорость нагрева ТДУ также оказывают влияние на ширину пика, но в меньшей степени (б) рисунок 5). Увеличение начальной и конечной температуры ТДУ, скорость нагрева ТДУ увеличивают ширину пика, так как в колонку поступает большее количество бутадиена и целевой аналит начинает постепенно десорбироваться до окончания программы нагрева ТДУ (рисунок б). Температура устройства для ввода проб CIS оказывает позитивный эффект на ширину пика бутадиена. С увеличением температуры инлета (устройство для ввода пробы), ширина пика уменьшается. На рисунке 3 значения ширины пика указаны со знаком минус, т.к. программа принимает наибольшее значение, как оптимальный результат.

Как видно из диаграммы Парето (в) рисунок 5), основные параметры, оказывающие влияние на площадь пика бутадиена – это скорость нагрева ТДУ, температура CIS, конечная температура ТДУ и двухфакторные взаимодействия данных параметров. Все изучаемые параметры оказывают позитивное влияние на площадь пика бутадиена. Скорость нагрева ТДУ оказывает наибольшее влияние на отклик бутадиена (рисунок б), с увеличением скорости нагрева увеличивается площадь пика бутадиена. Изменение

начальной температуры ТДУ имеет незначительное влияние на отклик аналита (рисунок б). Согласно диаграммам Парето, наибольшее влияние на высоту шума, ширину и площадь пика оказывают оптимизируемые параметры по отдельности и их двухфакторные взаимодействия.



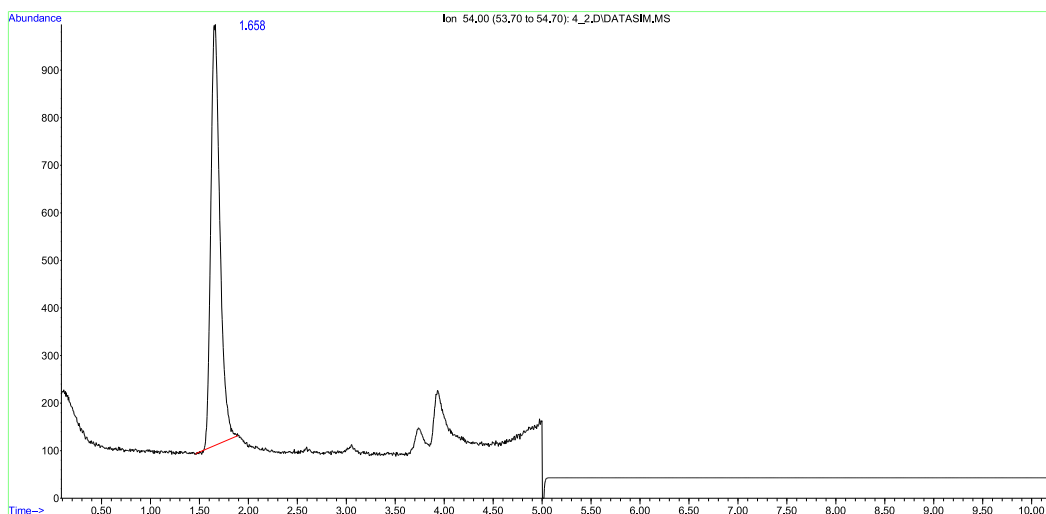
**Рисунок 6 – Влияние основных параметров десорбции и ввода пробы на результаты анализа**

Согласно полученным данным, минимальный шум, максимальную площадь пика и минимальную ширину пика возможно получить при сочетании следующих параметров десорбции и ввода пробы:

- начальная температура ТДУ: 40 °С;
- температура CIS: 40 °С;
- конечная температура ТДУ: 300 °С;
- скорость нагрева: 300 °С/мин.

Несмотря на использование оптимальных параметров (метод 4, Таблица 5) пик бутадиена практически не задерживался в колонке газового хроматографа (время удерживания 1,65 мин) и низкая высота пика не позволяет достоверно определить массу бутадиена ниже 6 нг (рисунок 7). Также, данное время удерживания является мертвым временем для используемой колонки DB-WAXert. Дальнейшая оптимизация параметров

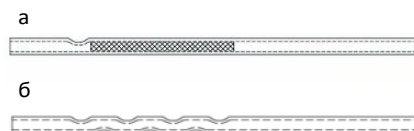
устройства для ввода проб CIS была проведена для улучшения пика бутадиена и оптимизации времени удерживания.



**Рисунок 7 – Хроматограмма бутадиена при оптимизированных параметрах ТДУ и CIS**

### **2.1.3 Оптимизация параметров устройства для ввода проб CIS**

Один из этапов оптимизации параметров хроматографирования заключался в выборе лайнера для устройства ввода проб CIS. Выбор оптимального лайнера позволит улучшить форму пика бутадиена и увеличить площадь пика и, соответственно, уменьшить предел обнаружения разрабатываемого метода. В процессе оптимизации были протестированы два вида лайнера CIS: лайнер с сорбентом Карботрап В (рисунок 8, а) и пузырьковый лайнер (рисунок 8, б). Для концентрирования бутадиена в лайнере было использовано криофокусирование жидким азотом. Температуру CIS варьировали минус 30 °С до минус 150 °С.

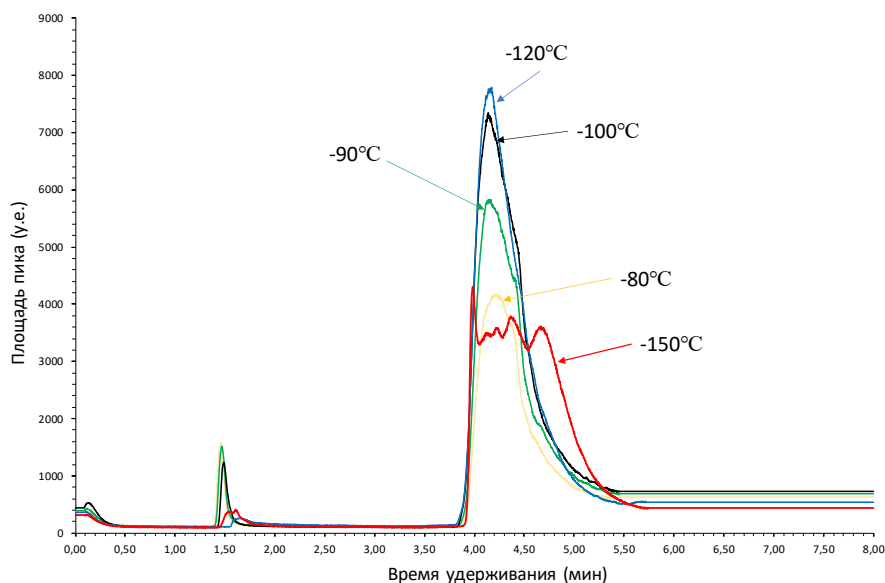


**Рисунок 8 – Лайнеры устройства для ввода проб CIS: а – сорбент Карботрап В, б – пузырьковый**

Для сравнения лайнеров 1 мм<sup>3</sup> раствора бутадиена в толуоле с концентрацией 8 нг/мм<sup>3</sup> вводили напрямую в сорбционную трубку с сорбентами Карбопак В+Х, которая находилась в ТДУ. Параметры хроматографирования и масс спектрометрического детектирования указаны в 2.1.1. При оптимизации начальной температуры ТДУ в 2.1.1 был использован автосамплер, следовательно, жидкий стандарт вводился в трубку,

находящуюся в термодесорбционном устройстве при полной готовности прибора к анализу, где далее происходила десорбция аналита в CIS4. При ручном вводе такая температура не будет являться оптимальной, так как будет происходить резкий нагрев сорбционной трубки в процессе установки трубки в устройство ТДУ и необходимо время для герметизации сорбционной трубки (около 2 мин). При резком нагреве вся масса аналита, которая десорбировалась до начала анализа будет направлена в клапан продувки и не поступит в колонку ГХ. Поэтому оптимальной температурой ТДУ была выставлена минимально возможная для устройства: 10 °С.

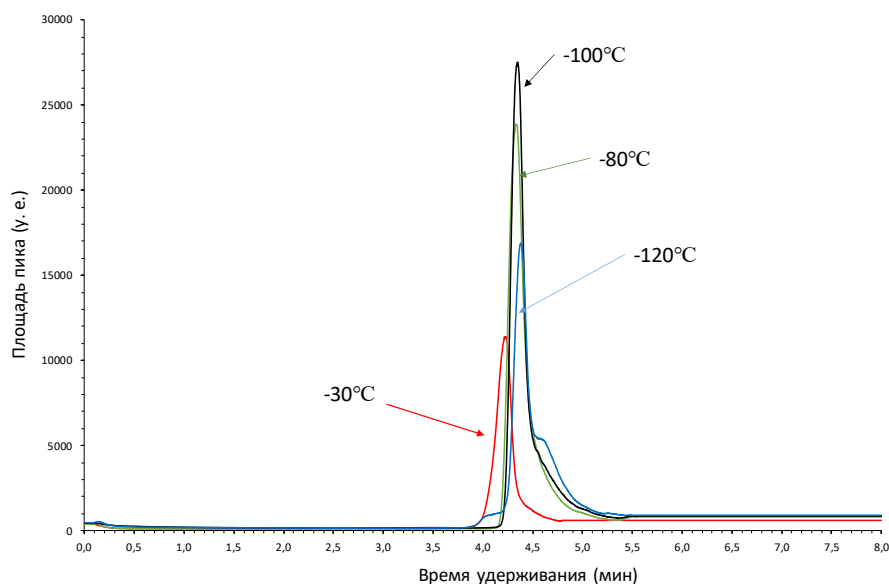
Пузырьковый лайнер тестировали в диапазонах температур от минус 30 °С до минус 150 °С. По полученным хроматограммам (рисунок 9) пик бутадиена (время удерживания 4,2 мин) был широким и несимметричным во всем диапазоне температур CIS. На хроматограмме (рисунок 9) были обнаружены два пика бутадиена, так как часть бутадиена не удерживалась в лайнере и сразу поступала в колонку. При температуре CIS минус 30 °С бутадиен полностью не задерживается в лайнере.



**Рисунок 9 – Хроматограммы бутадиена, полученные с использованием пузырькового лайнера**

Криофокусирование с пузырьковым лайнером частично концентрирует бутадиен, но не позволяет улучшить форму пика. Поэтому лайнер с сорбентом был протестирован в диапазоне температур от минус 30 до минус 120 °С (Рисунок 10). Температура устройства для ввода проб минус 150 °С не была изучена, так как ухудшение формы пика наблюдалось уже при минус 120 °С. Как видно из полученных хроматограмм, уменьшение температуры до минус 100 °С улучшает форму и увеличивает площадь пика. При минус

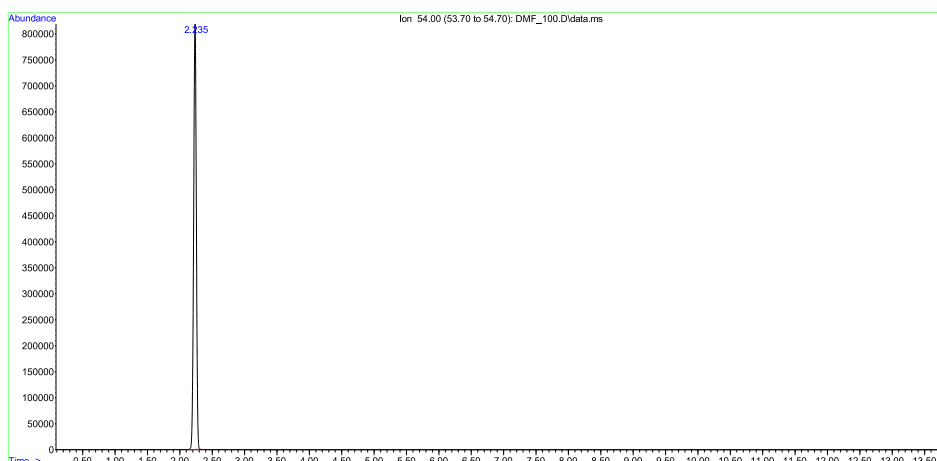
120 °С площадь пика начинает уменьшаться. Площадь пика при изменении температуры от минус 80 до минус 100 °С не изменяется, форма пика при минус 80 °С более симметрична в сравнении с минус 100 °С, где образуется хвост пика. В результате полученных данных, оптимальной температурой CIS была выбрана минус 80 °С.



**Рисунок 10 – Хроматограммы, полученные с использованием лайнера с сорбентом**

Рекомендуемый нижний температурный предел использования капиллярной колонки DB-WAXert составляет 30 °С и охлаждение CIS до минус 80 °С может привести к разрушению фазы колонки и к получению недостоверных данных. Учитывая рекомендуемые температурные пределы, колонка DB-WAXert была заменена на DB-VRX (нижний температурный предел минус 10 °С) для проведения следующих этапов оптимизации параметров методики с применением оптимизированных параметров ТДУ и CIS.

Температурный режим термостата для хроматографического разделения бутадиена с использованием DB-VRX с длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 1,4 мкм был оптимизирован: начальная температура термостата 35 °С выдерживалась 3 мин, затем нагрев до 240 °С со скоростью 30 °С/мин с выдержкой температуры в течение 4 мин. Продолжительность анализа составила 13,83 мин. Время удерживания бутадиена – 2,23 мин (рисунок 11).



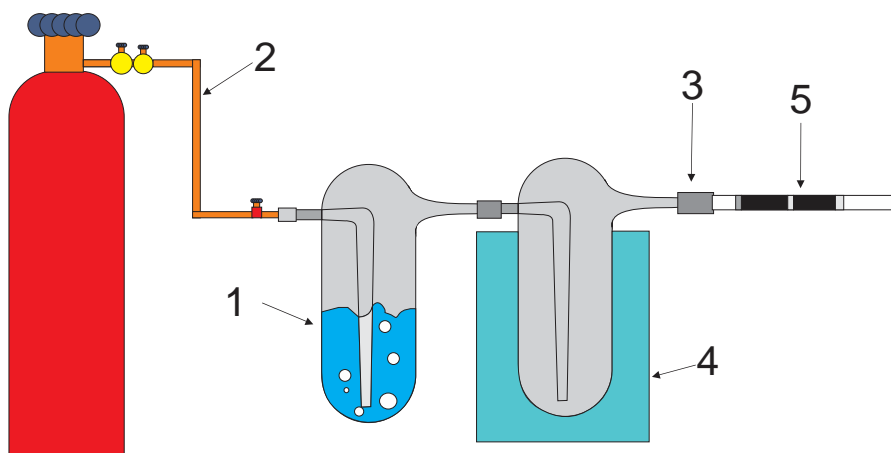
**Рисунок 11 – Хроматограмма, полученная с использованием капиллярной колонки DB-VRX и оптимизированных параметров ТДУ и CIS**

#### **2.1.4 Оптимизация температурной программы десорбции бутадиена с сорбционной трубки, адсорбированный с водной среды**

Для анализа воды был собран пробоотборник, включающий следующие элементы (рисунок 12):

- 1 – стеклянный сосуд с двумя выходными отверстиями для водного образца;
- 2 – газовая линия для барботажа образца воды с целью ускорения перехода бутадиена с водной фазы в газовую и переноса бутадиена на трубку;
- 3 – переходная зона, соединяющая барботер и трубку;
- 4 – охлаждающее устройство (холодная ловушка), для обеспечения конденсации паров воды;
- 5 – сорбционная трубка.

Предварительные результаты тестирования образца воздуха в разработанной системе загрязненного 100 нг бутадиена, показали низкий отклик аналита в сравнении с откликом, полученным прямым вводом раствора бутадиена в сорбционную трубку. После подтверждения герметичности системы было предположено, что десорбция бутадиена проходит неэффективно.



**Рисунок 12 – Система для извлечения бутадиена из водной среды**

Для оценки эффективности десорбции были сравнены два метода загрязнения сорбционной трубки: первый метод – 1 мм<sup>3</sup> раствора бутадиена в диметилформамиде с концентрацией 100 нг/мм<sup>3</sup> вводили напрямую в трубку, установленную в ТДУ, с помощью автосамплера; второй метод заключался во введение раствора бутадиена в трубку в потоке инертного газа (гелий), что соответствовало процессу извлечения бутадиена из водной среды. Трубка продувалась гелием со скоростью потока 50 см<sup>3</sup>/мин с использованием герметичной системы в течение 20 мин.

При использовании оптимизированных условий десорбции (раздел 2.1.2) второй метод загрязнения сорбционной трубки показал отклик бутадиена в 9,9 раз ниже, чем прямой ввод раствора в сорбционную трубку (первый метод) (рисунок 13).

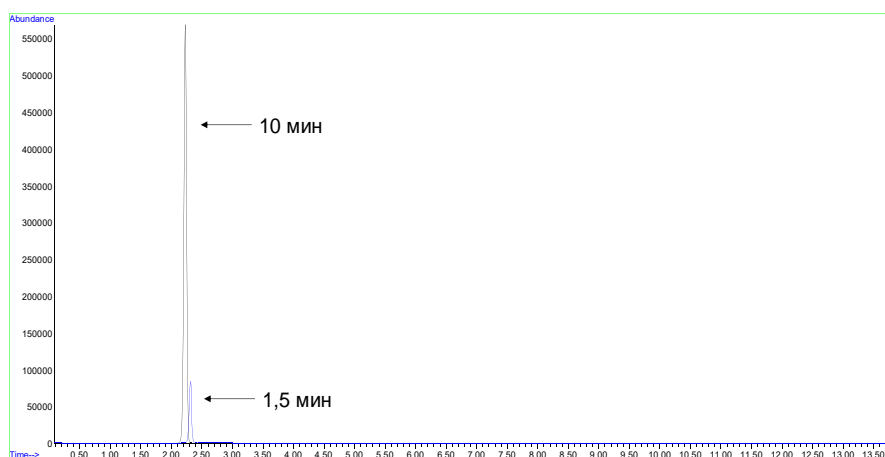


**Рисунок 13 – Хроматограммы, полученные с использованием различных методов загрязнения сорбционной трубки**

Данная разница связана с тем, что при прямом вводе раствора, бутadiен не задерживается и не проникает в поры сорбента, попадая сразу в устройство для ввода проб ГХ. При загрязнение сорбционной трубки в потоке гелия, происходит процесс экстракции и бутadiен проникает в поры сорбента, соответственно десорбция анализа требует больше времени.

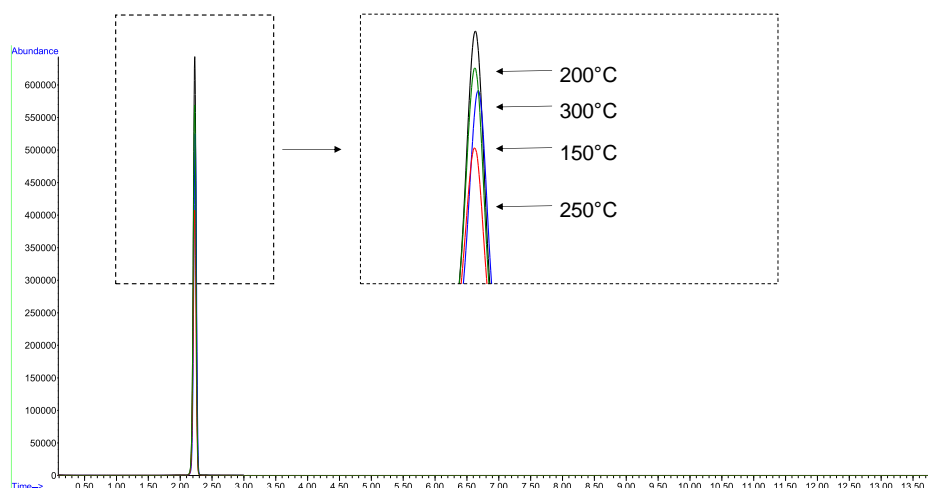
Поэтому условия загрязнения сорбционной трубки для оптимизации параметров десорбции должны быть приближены к условиям отбора как при втором методе загрязнения, который предполагает внесение  $1 \text{ мм}^3$  стандарта бутadiена в потоке гелия.

На первом этапе оптимизации была увеличена продолжительность десорбции бутadiена с сорбционной трубки с 1,5 мин до 10 мин. Увеличение продолжительности десорбции привело к увеличению площади пика бутadiена в 6,4 раза (рисунок 14).



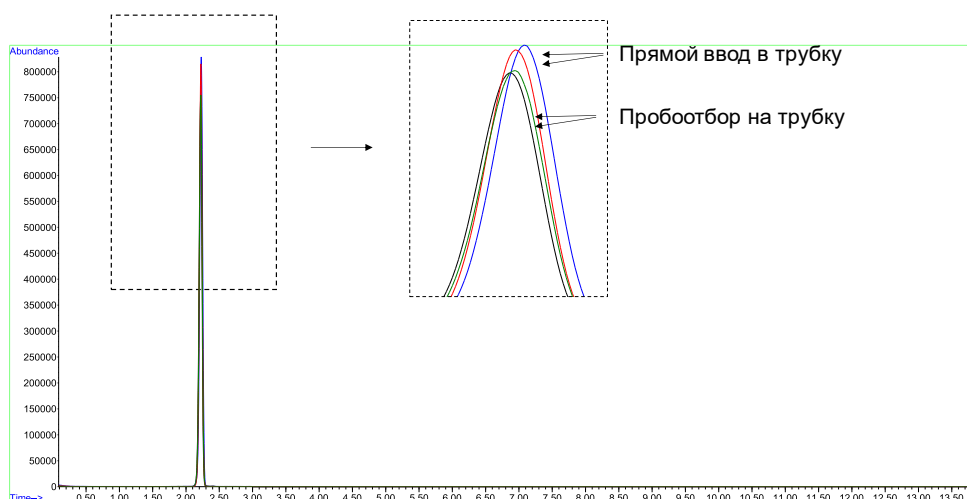
**Рисунок 14 – Хроматограммы, полученные при различном времени десорбции**

На втором этапе было изучено влияние температуры десорбции в диапазоне от  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  на площадь пика бутadiена. Для этого в программу нагрева ТДУ была введена еще одна стадия нагрева: нагрев с начальной температуры  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $(150 - 300) \text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью  $300 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  и выдержкой в течение 10 мин с целью десорбции анализа; нагрев до конечной температуры  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью  $300 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  и выдержкой в течение 3 мин для кондиционирования трубки. Максимальный отклик бутadiена был получен при проведении десорбции при  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  (рисунок 15).



**Рисунок 15 – Хроматограммы, полученные при различных значениях температуры десорбции бутадиена в ТДУ**

Согласно полученным результатам, оптимальная программа десорбции ТДУ, следующая: 10 °С (выдержка 0,05 мин, начальное время 0,01 мин) нагрев до 200 °С (выдержка 10 мин) со скоростью нагрева 300 °С/мин, нагрев до 300°С (выдержка 3 мин) со скоростью нагрева 300 °С/мин. Результаты тестирования воздуха системы (рисунок 16), загрязненного 100 нг бутадиена, при оптимизированных условиях десорбции показали, что отклики бутадиена отличались незначительно от откликов, полученных прямым вводом (Minitab, Anova, Tukey test,  $p = 0,95$ ).



**Рисунок 16 – Отклики бутадиена, полученные прямым вводом стандарта в трубку и экстракцией бутадиена в потоке гелия**

### **2.1.5 Программа десорбции и газохроматографического определения бутадиена**

В результате проведения экспериментальной работы были установлены следующие оптимальные условия для десорбции бутадиена, ввода пробы при программируемом температурном режиме и хроматографического разделения с масс спектрометрическим детектированием:

1) термодесорбционное устройство (ТДУ): начальная температура 10 °С (выдержка 0,05 мин, начальное время 0,01 мин) нагрев до 200 °С (выдержка 10 мин) со скоростью нагрева 300 °С/мин, нагрев до 300 °С (выдержка 3 мин) со скоростью нагрева 300 °С/мин (общее время десорбции 14,7 мин);

2) устройство для ввода проб с программируемой температурой испарения (CIS): начальная температура минус 80 °С (выдержка 0,05 мин, начальное время 0,01 мин), нагрев до 240 °С (выдержка 1,5 мин) со скоростью нагрева 12 °С/с (общее время 2 мин);

3) Параметры хроматографического разделения

i. Программа температуры термостата колонки DB-VRX 30 м × 0,25 мм × 1,4 мкм: начальная температура 35 °С (выдержка 3 мин), нагрев со скоростью 30 °С/мин до 240 °С (выдержка 4 мин) (общее время анализа 13,83 мин).

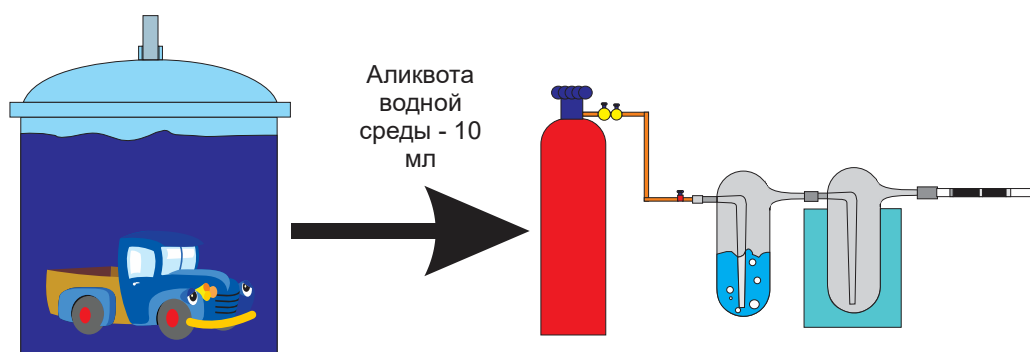
ii. Скорость газа-носителя – 1 см<sup>3</sup>/мин

iii. Режим ввода пробы – с делением потока с активацией продувки со скоростью 50 см<sup>3</sup>/мин через 1 мин;

iv. Режим детектирования – мониторинг выбранных ионов (SIM) – 54 *m/z* (основной ион) и 53 *m/z* (дополнительный ион). Время регистрации каждого иона (*dwell time*) – 50. Продолжительность работы детектора – 3 мин.

### **2.2 Разработка методики на основе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации бутадиена в водной среде**

В разработанной методике пробоподготовка образцов будет проводиться согласно методическим указаниям МУК 4.1/4.3.2038-05. Температура и время пробоподготовки будет изменяться в зависимости от анализируемого объекта и МУК 4.1/4.3.2038-05. Изучение миграции бутадиена в водную среду будет осуществляться в собранной камере (пробоотборник) (рисунок 17). После пробоподготовки, 10 см<sup>3</sup> водной среды переносят в стеклянный сосуд с двумя выходными отверстиями (барботер) для проведения пробоотбора на сорбционную трубку с помощью собранной системы (рисунок 12).

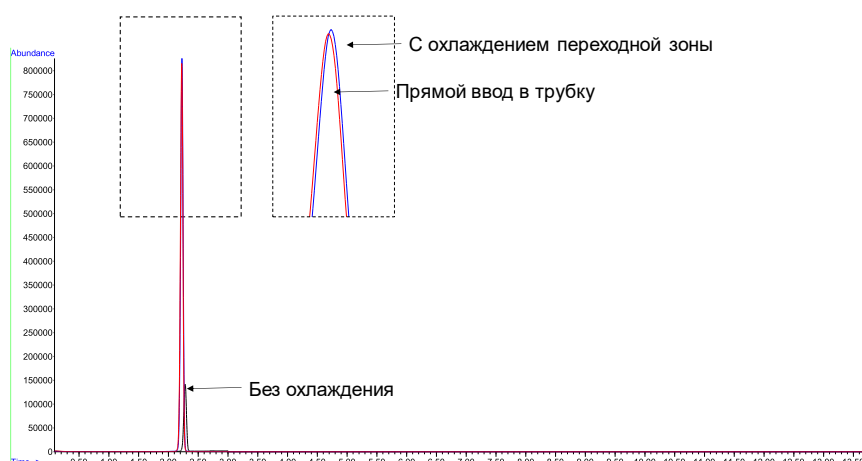


**Рисунок 17 – Схема пробоотборника определения массовой концентрации бутадиена в водной среде**

### **2.2.1 Оптимизация температуры переходной зоны для извлечения бутадиена из водной среды**

Целью первого этапа оптимизации условий извлечения бутадиена из водной среды был выбор температуры переходной зоны (рисунок 12). Протестированы два температурных режима: от 20 °С до 25 °С (комнатная температура) и минус 5 °С. Охлаждение переходной зоны необходимо для конденсации паров воды, образующихся при продувке образца воды потоком гелия.

Эксперимент проводился при постоянных условиях продувки 10 см<sup>3</sup> образца воды, загрязненной 100 нг бутадиена: скорость потока гелия, составляла 50 см<sup>3</sup>/мин и продолжительность продувки – 20 мин. Охлаждение переходной зоны при извлечении бутадиена из водной среды позволило увеличить отклик бутадиена в 5,6 раз (рисунок 18).



**Рисунок 18 – Хроматограммы откликов бутадиена, полученные с охлаждением и без охлаждения переходной зоны**

Кроме того, в переходной зоне наблюдалась конденсация воды, что говорит об эффективном удерживании образующихся паров воды с применением охлаждения. Также отклики бутадиена, полученные при проведении экстракции с ловушкой для воды, отличаются незначительно от откликов, полученных прямым вводом 100 нг стандартного образца в трубку (Minitab, Anova, Tukey test,  $p = 0.95$ ).

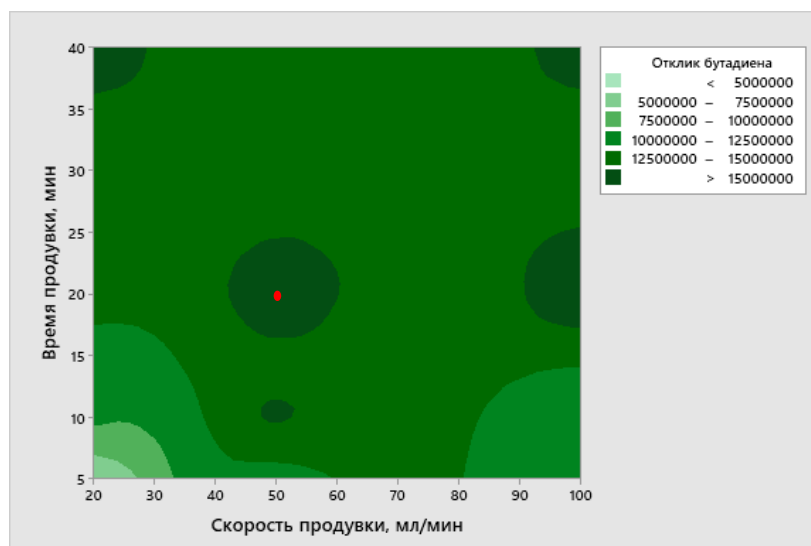
Причиной низкого отклика бутадиена, полученного без охлаждения переходной зоны, является образование паров воды, которые адсорбируются на сорбционной трубке, уменьшая эффективность сорбента.

### **2.2.2 Оптимизация времени и скорости продувки инертным газом водной среды**

Образец воды помещали в барботер для последующей продувки инертным газом (гелий) и улавливанием бутадиена на сорбционную трубку. Продувка гелием необходима для увеличения эффективности извлечения бутадиена из водной среды. Один из этапов разработки методики определения бутадиена в водной среде заключался в оптимизации времени и скорости продувки образца. Данный эксперимент позволил определить оптимальное время и скорость продувки гелием водный образец.

Стандартный образец бутадиена готовился путем ввода 1 мм<sup>3</sup> раствора бутадиена в диметилформамиде с концентрацией 100 нг/мм<sup>3</sup> в 10 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды. Приготовленный водный раствор бутадиена вносили в барботер с помощью стеклянной пипетки на 10 см<sup>3</sup>. Раствор воды с заданной концентрацией необходимо готовить непосредственно перед отбором, так как раствор бутадиена в воде не стабильный. Через водную среду пропускали гелий, скорость потока гелия регулировали с помощью рестриктора. Оптимизацию времени и скорости продувки гелием проводили с помощью многофакторной оптимизации в программе Minitab с использованием всех возможных вариаций оптимизируемых параметров. Для оптимизируемых параметров были выбраны следующие уровни: скорость продувки – 20, 50, 100 см<sup>3</sup>/мин и продолжительность продувки: 5, 10, 20, 40 мин. После отбора, сорбционную трубку помещали в ТДУ и анализировали согласно выбранным параметрам ГХ-МС и десорбции в 2.1.1 - 2.1.3.

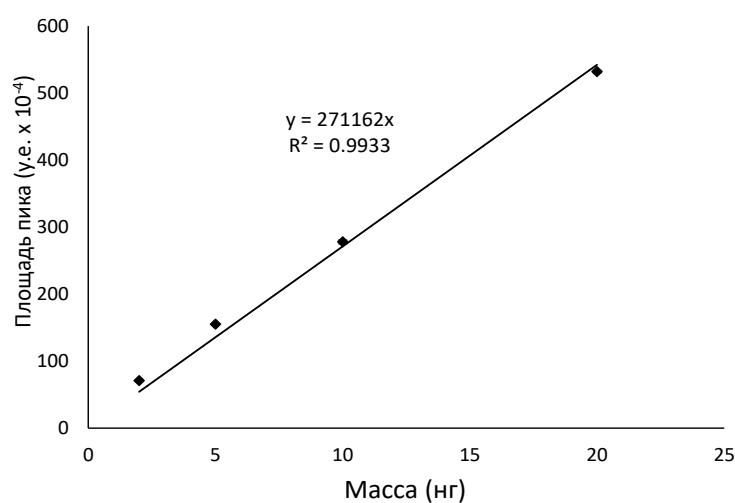
Согласно полученным результатам, максимальные отклики бутадиена наблюдались при продувке водного образца в течение 20 мин со скоростью 50 см<sup>3</sup>/мин и 100 см<sup>3</sup>/мин (рисунок 19). Продувка с продолжительностью 20 мин со скоростью потока гелия 50 см<sup>3</sup>/мин были выбраны как оптимальные условия для экстракции бутадиена с образца воды объемом 10 см<sup>3</sup>, так как при длительном отборе при 100 см<sup>3</sup>/мин ОСКО параллельных измерений составили 8 % в сравнении с 6,1 % при 50 см<sup>3</sup>/мин.



**Рисунок 19 – Контурный график влияния скорости продувки и продолжительности продувки водного образца на площадь пика бутадиена**

### 2.2.3 Получение калибровочной зависимости

Для получения калибровочной зависимости необходимо проводить калибровку в разработанной системе (рисунок 12) при условиях, которые используются во время отбора проб. Данный метод калибровки является трудоемким и время затратным. Для ускорения процесса калибровки и увеличения точности было решено использовать прямой ввод стандартных образцов. Стандартные растворы, объемом 1 мм<sup>3</sup>, с концентрациями 2, 5, 10 и 20 нг/мм<sup>3</sup> бутадиена в диметилформаиде вводили напрямую в устройство для ввода проб ГХ. Все концентрации анализировали в трех параллельных измерениях. Полученная калибровочная кривая линейна ( $R = 0,9933$ ) в диапазоне масс от 2 до 20 нг (рисунок 20).



**Рисунок 20 – Калибровочная зависимость бутадиена в диапазоне масс от 2 до 20 нг**

Относительные среднеквадратичные отклонения (ОСКО) варьировались от 0,4 % до 1,0 % между параллельными измерениями калибровочных стандартов. Предел обнаружения (ПО) и предел количественного определения (ПКО) для разработанного метода составили 0,02 и 0,06 нг, соответственно и были рассчитаны по следующим уравнениям:

$$\text{ПО} = \frac{m \times 3}{S/N} \quad (15)$$

$$\text{ПКО} = \frac{m \times 10}{S/N} \quad (16)$$

где  $m$  – масса бутадиена, введенная в сорбционную трубку;

$S/N$  – отношение сигнал/шум.

Чтобы использовать прямой ввод для калибровки водных образцов, необходимо убедиться, что бутадиен при продувке образца полностью переходит из воды в газовую фазу и затем на сорбционную трубку. Для этого был проведен следующий эксперимент. Образец воды с заданной массой бутадиена (7 нг) был помещен в барботер, отобран и проанализирован при оптимизированных параметрах. Скорость и время продувки инертным газом составляли 50 см<sup>3</sup>/мин и 20 мин, соответственно, согласно 2.2.2. Сорбционные трубки были проанализированы при оптимальных параметрах ТДУ и ГХ-МС, выбранных в 2.1.1 - 2.1.3. С помощью калибровочной кривой (рисунок 20) была определена масса бутадиена в воде, которая составила 6,9 нг. Масса бутадиена была рассчитана с помощью следующего уравнения:

$$m = \frac{S_b - S_{blank}}{Slope} \quad (17)$$

где  $m$  – масса бутадиена, введенная в воду;

$S_b$  – площадь пика бутадиена в образце;

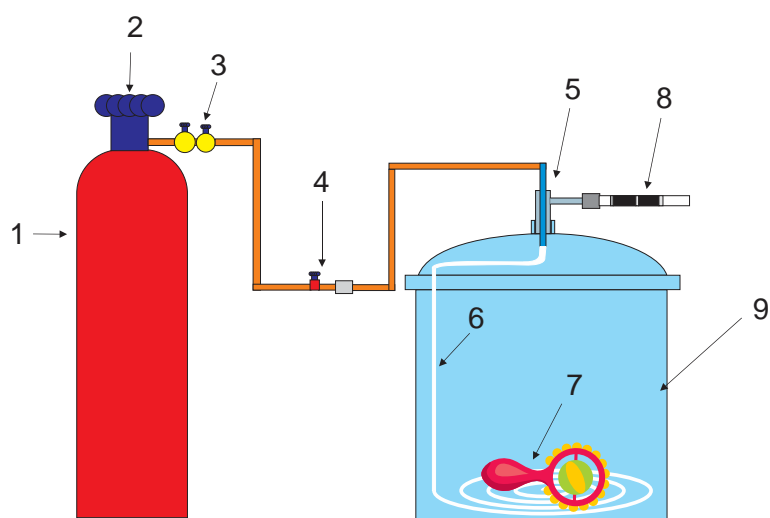
$S_{blank}$  – площадь пика бутадиена в бланке;

$Slope$  – тангенс угла наклона калибровочной кривой.

Разница между заданной и определенной массами составила 0,1 нг. Основываясь на полученных данных, можно сделать вывод, что 98,6 % бутадиена переходит из водной среды на сорбционную трубку в процессе пробоотбора. Данные результаты показывают, что калибровка прямым вводом позволит достоверно определять массу бутадиена в водной среде и сократить процесс калибровки водных образцов.

## 2.3 Разработка методики на основе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации бутадиена в воздушной среде

Изучение миграции бутадиена в воздушную среду будет осуществляться в собранной камере (пробоотборник) (рисунок 21). Условия проведения пробоподготовки описаны в МУК 4.1/4.3.2038-05 и будут изменяться в зависимости от анализируемого образца. Пробоотбор воздуха будет проводиться из собранного пробоотборника на сорбционную трубку. Время пробоотбора будет зависеть от необходимого объема воздушной среды, который будет продуваться через сорбционную трубку с оптимизированной скоростью.

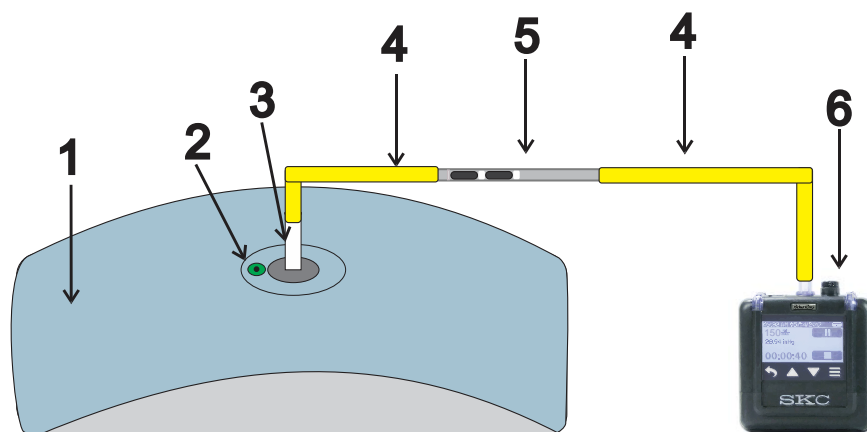


1 – гелиевый газовый баллон, 2 – кран/регулятор, 3 – редуктор, 4 – кран/регулятор потока, 5 – насадка/переходник, 6 – тефлоновый шланг, 7 – исследуемый образец, 8 – сорбционная трубка, 9 – стеклянный сосуд для среды

**Рисунок 21 – Схема пробоотборника определения массовой концентрации бутадиена в воздушной среде**

### 2.3.1 Оптимизация скорости отбора воздуха с заданной концентрацией бутадиена на сорбционную трубку

Для определения оптимальной скорости насоса для отбора проб был приготовлен модельный образец воздуха с заданной концентрацией бутадиена  $4 \text{ мкг/м}^3$  путем ввода  $1 \text{ мм}^3$  стандартного раствора бутадиена в диметилформамиде с концентрацией  $20 \text{ нг/мм}^3$  в пакет Tedlar bag объемом  $5 \text{ дм}^3$  для отбора проб с инертным газом (гелий) (рисунок 22). Модельный образец готовили за 20 мин до начала отбора проб для установления равномерной концентрации аналита в объеме воздушной среды.

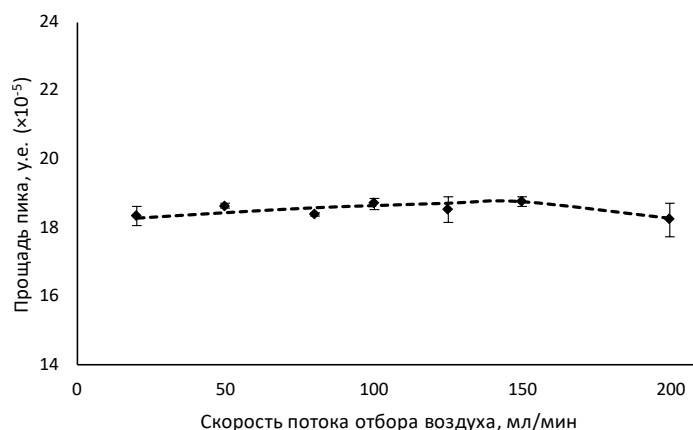


1 – пакет для отбора проб воздуха; 2 – септа для ввода стандартного раствора;  
 3 – клапан для открытия/закрытия пакета; 4 – соединительная тefлоновая трубка;  
 5 – сорбционная трубка; 6 – насос для отбора проб

### Рисунок 22 – Схема установки для оптимизации скорости отбора воздушной среды

Далее, предварительно кондиционированную сорбционную трубку соединяли к выходному отверстию насоса для отбора проб воздуха. Общий объем пропускаемого инертного газа составлял  $0,5 \text{ дм}^3$ . Скорости отбора пробы воздуха с заданной концентрацией бутадиена составляли 20, 50, 80, 100, 125, 150 и  $200 \text{ см}^3/\text{мин}$ , время отбора пробы составило 25, 10, 6,3, 5, 4, 3,3 и 2,5 мин, соответственно. После отбора проб сорбционные трубки были проанализированы на газовом хроматографе с использованием оптимальных параметров, описанных в 2.1.1 - 2.1.3. На основе полученных данных была построена зависимость влияния скорости потока на эффективность извлечения бутадиена из воздуха (рисунок 23).

Площади пиков бутадиена, полученных при скоростях отбора от 20 до  $200 \text{ см}^3/\text{мин}$ , были проанализированы с помощью дисперсионного анализа ANOVA (Minitab). Результаты анализа показали, что площади пиков различаются незначительно. ОСКО откликов бутадиена при скоростях от 20 до  $200 \text{ см}^3/\text{мин}$  варьировалось от 0,3 % до 2,7 %. При высокой скорости ( $200 \text{ см}^3/\text{мин}$ ) повышенное значение ОСКО (2,7 %) может быть связано с увеличением разницы давлений в трубке до сорбента и после, вследствие чего насос работает прерывисто. Из-за высокого дифференциального давления до сорбционной трубки и после при больших скоростях ( $375$  и  $500 \text{ см}^3/\text{мин}$ ) отбор не проводился. Минимальные значения ОСКО откликов составляли 0,4 % и 0,3 % при отборе на скоростях 50 и  $80 \text{ см}^3/\text{мин}$ , соответственно. Исходя из полученных данных, значение  $50 \text{ см}^3/\text{мин}$  было выбрано оптимальным для скорости потока инертного газа при отборе пробы воздуха.



**Рисунок 23 – Влияние скорости отбора проб воздуха на площадь пика бутадиена**

Также для подтверждения эффективности адсорбции аналита на сорбционные трубки был проведен отбор на две последовательно соединенные трубки: первая – для адсорбции бутадиена, вторая – для определения доли бутадиена, не задерживающегося на первой трубке. По полученным данным на большинстве скоростей отбора воздушной среды насосом доля аналита, переходящего на вторую трубку составила не более 2,1 %.

### **2.3.2 Получение калибровочной зависимости**

Для построения калибровочной кривой был использован метод прямого ввода стандартных растворов в сорбционную трубку, расположенную в термодесорбционном устройстве. Результаты калибровки приведены в 2.2.2. Для определения точности калибровки необходимо удостовериться, что вся масса бутадиена из пакета для пробоотбора поступает на сорбционную трубку. Модельный образец с заданной концентрацией бутадиена  $7 \text{ мкг/м}^3$ , готовили путем введения  $1 \text{ мм}^3$  раствора бутадиена в диметилформамиде с концентрацией  $7 \text{ нг/мм}^3$  в калиброванную колбу, объемом  $1 \text{ дм}^3$ . Далее, со скоростью  $50 \text{ см}^3/\text{мин}$  продували весь объем колбы через сорбционную трубку, время продувки составило 20 мин. После отбора трубки анализировали при оптимизированных параметрах ГХ-МС и ТДУ согласно 2.1.1 - 2.1.3.

С помощью уравнения (3) была рассчитана масса бутадиена в модельном образце, которая равнялась 6,8 нг. Разница между заданной и определенной массами составила 0,2 нг. Исходя из полученных данных, калибровка, описанная в 2.2.2 позволяет определять концентрацию бутадиена в образцах воздуха с точностью 97,3 %.

## **3. Апробация МВИ массовой концентрации 1,3-бутадиена в водных и воздушных средах**

На этапе апробации МВИ были проведены эксперименты по определению уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушные среды 1,3-бутадиена, содержащегося в изделиях из полистирола и сополимеров стирола. В качестве испытуемого образца был выбран объект, произведенный из вулканизированного бутадиен-стирольного каучука (рисунок 24). Средства индивидуальной защиты (СИЗ) ног (обувь, галоши) были приобретены на локальном рынке города Алматы.



**Рисунок 24 – Образец, изготовленный из вулканизированного бутадиен-стирольного каучука**

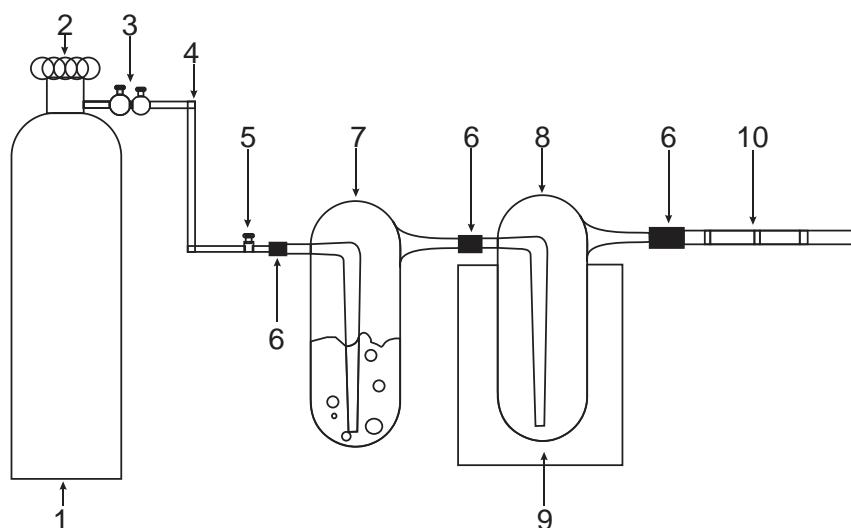
### **3.1 Определение уровня миграции 1,3-бутадиена в водные среды**

Пробоподготовку образцов СИЗ проводили согласно пункту 9.1 разработанной методики выполнения измерений (МВИ) уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушные среды 1,3-бутадиена, содержащегося в изделиях из полистирола и сополимеров стирола. Температуру и время пробоподготовки изменяли в зависимости от анализируемого объекта. Изучение миграции 1,3-бутадиена в водные среды осуществляли в герметичном стеклянном пробоотборнике, который соответствовал размеру образца. Пробоподготовка реальных образцов СИЗ проводилась в герметичном стеклянном пробоотборнике объемом 3 литра (рисунок 25) в сушильном шкафу в течение 24 ч при температуре 40°C.



**Рисунок 25 – Стеклоый пробоотборник с образцом СИЗ**

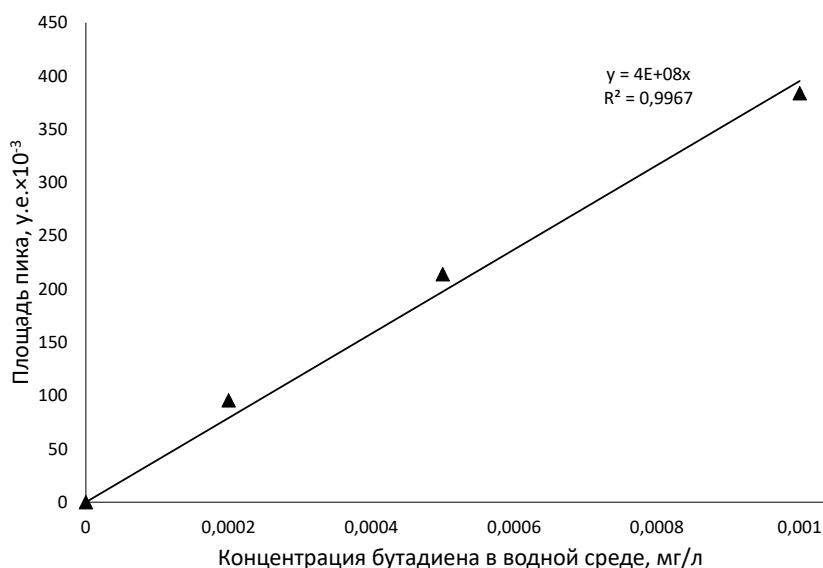
После проведения пробоподготовки образцов, 10 мл водной среды переносили в барботер с помощью градуированной стеклянной пипетки для проведения концентрирования на сорбционную трубку согласно пункту 9.1.2 (разработанной МВИ) с помощью системы для извлечения 1,3-бутадиена (рисунок 26). Образец воды продували потоком гелия со скоростью 50 мл/мин в течение 20 мин с одновременным улавливанием аналита на сорбционную трубку. Анализ водных сред был проведен в трех параллелях согласно пункту 8 (разработанной МВИ).



1 – газовый баллон с гелием, 2 – вентиль-регулятор, 3 – редуктор, 4 – газовая линия, 5 – вентиль-регулятор потока, 6 – переходная зона, 7 – барботер, 8 – ловушка для воды, 9 – сосуд для охлаждения, 10 – сорбционная трубка.

**Рисунок 26 – Система для извлечения 1,3-бутадиена из водных сред**

Для определения уровня миграции 1,3-бутадиена в водные среды была построена градуировочная кривая в диапазоне концентраций 0,0002-0,001 мг/л (рисунок 27).



**Рисунок 27 – Градуировочный график 1,3-бутадиена в водной среде**

Согласно полученным результатам, 1,3-бутадиен был обнаружен в водных средах в трех параллелях (рисунок 28). Уровень миграции 1,3-бутадиена из образцов СИЗ в водную среду рассчитывали по формуле (1):

$$C_a = \frac{S_{\text{пика}} - S_{\text{хол}}}{a} \quad (1)$$

где  $C_a$  – уровень миграции 1,3-бутадиена в водные или в воздушные среды;

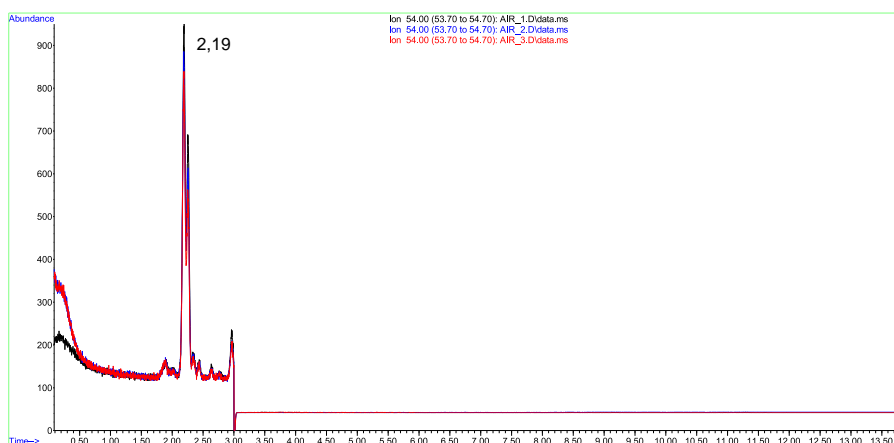
$S_{\text{пика}}$  – площадь пика 1,3-бутадиена, обнаруженного в водной или в воздушной средах, у.е.;

$S_{\text{хол}}$  – площадь пика 1,3-бутадиена, обнаруженного в холостой пробе, у.е.;

$a$  – тангенс угла наклона калибровочной кривой для водных или воздушных сред.

В холостой пробе также был обнаружен бутадиен с площадью пика 3248 у.е. С помощью формулы (1) был рассчитан уровень миграции 1,3-бутадиена из СИЗ, изготовленных из вулканизированного бутадиен-стирольного каучука, в водную среду и составил 0,000044 мг/л. Относительное стандартное отклонение трех параллельных измерений составило 6,1%.

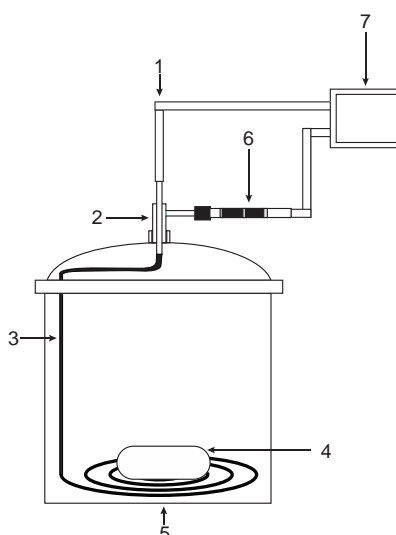
$$C_a = \frac{20804 - 3248}{395244612} = 0,000044 \text{ (мг/л)} = 0,044 \text{ (мкг/л)}$$



**Рисунок 28 – Хроматограммы анализа водной среды**

### **3.2 Пробоподготовка образцов для изучения миграции 1,3-бутадиена в воздушные среды**

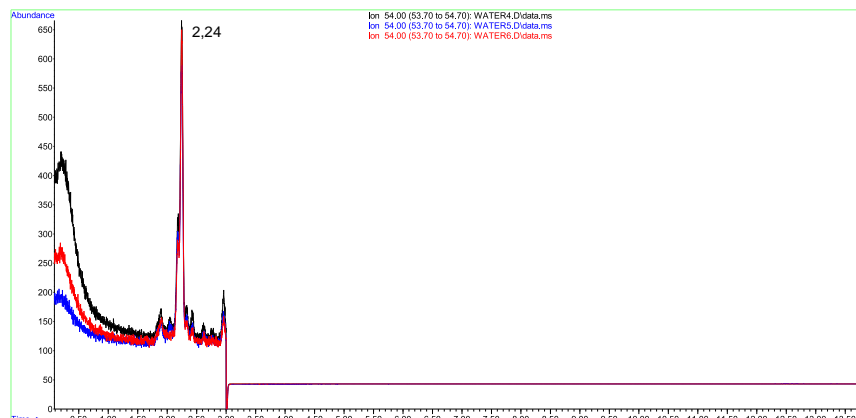
Пробоподготовку образцов СИЗ проводили согласно пункту 9.2 разработанной МВИ уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушные среды 1,3-бутадиена, содержащегося в изделиях из полистирола и сополимеров стирола. Температуру и время пробоподготовки зависят от анализируемого объекта. Пробоподготовку СИЗ проводили в стеклянном сосуде при комнатной температуре (23°C) в течение 24 ч. Перед проведением пробоподготовки стеклянный сосуд кондиционировали в сушильном шкафу при 100°C и заполняли гелием. Изучение миграции 1,3-бутадиена в воздушные среды осуществляли в пробоотборнике (рисунок 29) при постоянной рециркуляции воздушной среды.



1 – линия рециркуляции, 2 – насадка-переходник, 3 – тефлоновый шланг, 4 – исследуемый образец, 5 – стеклянный сосуд для среды, 6 – сорбционная трубка, 7 – насос

**Рисунок 29 – Схема пробоотборника определения массовой концентрации 1,3-бутадиена в воздушных средах**

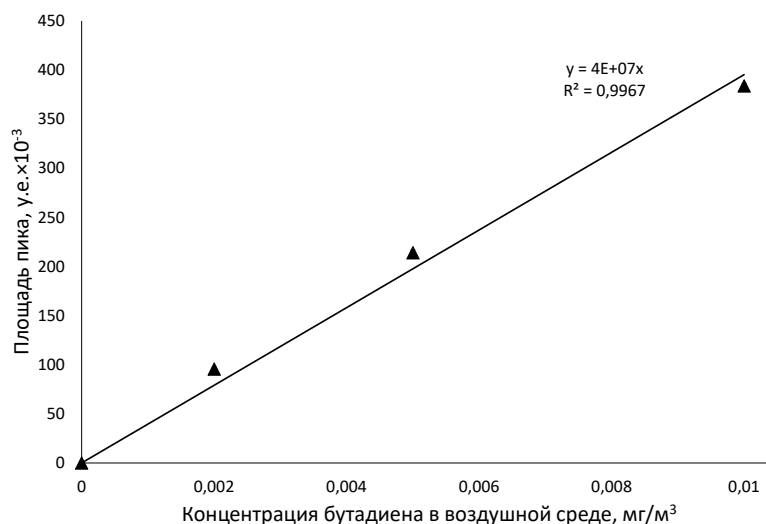
Для отбора 1,3-бутадиена из воздушных сред, линию рециркуляции разрывали и помещали сорбционную трубку. С помощью насоса отбирали 1 л воздушной среды со скоростью 50 мл/мин в течение 20 мин с одновременным концентрированием 1,3-бутадиена на сорбционную трубку. Согласно результатам, газохроматографического анализа, в воздушной среде бутадиен был обнаружен в трех параллельных образцах (рисунок 30).



**Рисунок 30 – Хроматограммы анализа воздушной среды**

Для определения уровня миграции 1,3-бутадиена в воздушные среды была построена градуировочная кривая в диапазоне концентраций от 0,002 до 0,01 мг/м<sup>3</sup> (рисунок 31). Уровень миграции составил 0,00083 мг/м<sup>3</sup> согласно формуле (1) с относительным стандартным отклонением 9,3%:

$$C_a = \frac{34907 - 5290}{35818404} = 0,00083 \left( \frac{\text{мг}}{\text{м}^3} \right) = 0,83 \left( \frac{\text{мкг}}{\text{м}^3} \right)$$



**Рисунок 31 – Градуировочный график 1,3-бутадиена в воздушной среде**

Таким образом, уровень миграции 1,3-бутадиена из образцов СИЗ в воздушные и водные среды составил 0,00083 мг/м<sup>3</sup> и 0,000044 мг/л, соответственно. Полученные данные по уровням миграции не превышают предельно допустимые концентрации 1,3-бутадиена в воздушных (1,0 мг/м<sup>3</sup>) и водных (0,05 мг/л) средах. Согласно разработанной МВИ пределы количественного обнаружения уровня миграции 1,3-бутадиена в воздушных средах составляют 0,00006 мг/м<sup>3</sup>, а в водных средах – 0,000006 мг/л. Обнаруженные концентрации в воздушных и водных средах являются достоверными, так как превышают пределы количественного обнаружения в 14 раз для воздушной среды и в 7 раз для водной среды.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты проведенных исследований:

1. Установлены оптимальные условия для десорбции бутадиена, ввода пробы при программируемом температурном режиме и хроматографического разделения с масс-спектрометрическим детектированием:

1) термодесорбционное устройство (ТДУ): начальная температура 10 °С (выдержка 0,05 мин, начальное время 0,01 мин) нагрев до 200 °С (выдержка 10 мин) со скоростью нагрева 300 °С/мин, нагрев до 300 °С (выдержка 3 мин) со скоростью нагрева 300 °С/мин (общее время десорбции 14,7 мин);

2) устройства для ввода проб с программируемой температурой испарения (CIS): начальная температура минус 80 °С (выдержка 0,05 мин, начальное время 0,01 мин), нагрев до 240 °С (выдержка 1,5 мин) со скоростью нагрева 12 °С/с (общее время 2 мин);

3) Параметры хроматографического разделения:

v. Программа температуры термостата колонки DB-VRX 30 м × 0,25 мм × 1,4 мкм: начальная температура 35 °С (выдержка 3 мин), нагрев со скоростью 30 °С/мин до 240 °С (выдержка 4 мин) (общее время анализа 13,83 мин).

vi. Скорость газа-носителя – 1 см<sup>3</sup>/мин;

vii. Режим ввода пробы – с делением потока с активацией продувки со скоростью 50 см<sup>3</sup>/мин через 1 мин;

viii. Режим детектирования – мониторинг выбранных ионов (SIM) - 54 m/z (основной ион) и 53 m/z (дополнительный ион). Время регистрации каждого иона (dwell time) – 50. Продолжительность работы детектора – 3 мин.

2. Собран отборник (камера) для изучения миграции бутадиена из полимеров в водную и воздушную среды.

3. Собрана система для извлечения бутадиена из водной среды на сорбционную трубку.

4. Оптимизирован способ извлечения бутадиена из водной и воздушной сред и оптимизирована интенсивность и прецизионность откликов бутадиена, выделенных в водную и воздушную среду.

5. Оптимизирован способ экстракции проб для определения массовой концентрации бутадиена в водной и воздушной средах.

6. Проведена оценка аналитических характеристик разработанной методики.

7. Проведена апробация разработанной методики на реальных образцах.

8. Подготовлены документы для проведения аттестации разработанной методики выполнения измерений уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушную среды бутадиена, содержащегося в изделиях из полистирола и сополимеров стирола: текст МВИ, тех.отчет, исходные данные и программа МВИ.

9. Проведена метрологическая аттестация разработанной методики выполнения измерений уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушную среды бутадиена, содержащегося в изделиях из полистирола и сополимеров стирола выдано свидетельство № 168 от 22 октября 2020 года до 22 октября 2025 года.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Pohanish R.P. Sittig's handbook of toxic and hazardous chemicals and carcinogens. Sixth edition, – Oxford, UK, 2012. – 3063 p.
2. Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR] Toxicological profile for 1,3-butadiene Atlanta, Georgia, 2012. – Is. September. - 229 p.
3. NIOSH Manual of Analytical Methods 1024: 1,3-Butadiene – 1994. – Is. 2. – 10 p.
4. Vallecillos L., Maceira A., Marcé R.M., Borrull F. Evaluation of active sampling strategies for the determination of 1,3-butadiene in air // Atmospheric Environment. – 2018. – Vol. 176, - P. 21–29.
5. Vallecillos L., Sanmartin J., Marcé R.M., Borrull F. Determination of 1,3-butadiene degradation products in air samples by thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry // Atmospheric Environment. – 2019. – Vol. 196. - P. 95–102.
6. Hughes K., Meek M.E., Walker M., Beauchamp R. Concise international chemical assessment document 30:1,3-Butadiene: Human health aspects // IPCS Concise International Chemical Assessment Documents. – 2001. – Is. 30. - P. 1–73.
7. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. – International Agency for Research on Cancer IARC, 1998. – P. 97.
8. ГН 2.1.6.3492-17 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений
9. ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – М.: Стандартинформ, 2008. – 50 с.
10. Санитарные правила «Санитарно-эпидемиологические требования к водоисточникам, местам водозабора для хозяйственно-питьевых целей, хозяйственно-питьевому водоснабжению и местам культурно-бытового водопользования и безопасности водных объектов», утв. МНЭ РК от 16.03.2015 г. № 209
11. Вацулик П. Химия мономеров. – Москва: Издательство Иностранной литературы, 1960. – 547 с.
12. Губен Т., Вейль Х. Методы органической химии Том II. – Москва: Государственное Научно-Техническое Издательство Химической Литературы, 1963. – 775–776 с.
13. МУК 1459-76 Методические указания на фотометрическое определение дивинила в воздухе. – М.: ЦРИА «Морфлот», 1976. – 17 с.
14. ГОСТ Р 55066-2012 Бутадиен-1,3. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2012. – 72 с.

15. ГОСТ Р 56344-2015 Определение чистоты и содержания углеводородных примесей методом газовой хроматографии. – М.: Стандартинформ, 2015. – 21 с.
16. ГОСТ EN 13130-4-2015 Материалы и изделия, контактирующие с пищевыми продуктами. Пластмассы. Компоненты с нормируемым содержанием. Часть 4. Определение содержания 1,3-бутадиена в пластмассах. – М.: Стандартинформ, 2015. – 20 с.
17. Sampling and analytical methodology of 1,3-butadiene. – Occupational Safety and Health Administration, 1990. – 15 p.
18. МУК 4.1.2956-11 Определение массовой концентрации 1,3-бутадиена (дивинила) в атмосферном воздухе методом капиллярной газовой хроматографии, 2011. – 16 с.
19. U.S. EPA Method TO-14A Determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using specially prepared canisters with subsequent analysis by gas chromatography. – 1999. – 90 p.
20. U.S. EPA Method TO-15 Determination of volatile organic compounds (VOCs) in air collected in specially-prepared canisters and analyzed by gas chromatography/ mass spectrometry (GC/MS). – 1999. – 67 p.
21. CORESTA Recommended Method No. 70 Tobacco - determination of selected volatile organic compounds in mainstream cigarette smoke by GC-MS. – 2019. – 29 p.
22. Determination of hazardous air pollutants from vapor recovery processors. – California Environmental Protection Agency TP-201.2H, 2001. – 16 p.
23. Federation of the Employment Accidents Insurance Institutions of Germany. Method for the determination of 1,3-butadiene. – 1985. – Vol. 7. - P. 1–9.
24. ГОСТ Р ИСО 16017-1- 2007 Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. – Москва: Стандартинформ, 2008. – 35 с.
25. ГОСТ Р ИСО 8124-3-99 Игрушки. Общие требования безопасности и методы испытаний. Выделение вредных для здоровья ребенка элементов. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. – 20 с.
26. BS EN 12873-1:2014 Influence of materials on water intended for human consumption — Influence due to migration — Prediction of migration from organic materials using mathematical modelling. – 2014. – 38 p.
27. МУ 942-72 Методическое указание по определению перехода органических растворителей из полимерных материалов в контактирующие с ними воздух, модельные растворы, сухие и жидкие пищевые продукты. – Москва, 1972. – 10 с.

28. МУК 2.3.3.052-96 Санитарно-химическое исследование изделий из полистирола и сополимеров стирола. – М.: Госкомсанэпиднадзор России, 1996. – 33 с.
29. GB31604.8-2016. National Food Safety Standard Food Contact Material and Its Products Determination of Total Migration Limit. – 2016. – 7 p.
30. MDHS 53/2. 1,3-Butadiene in air, Laboratory method using pumped samplers, thermal desorption and gas chromatography. – 2003. – P. 1–12.
31. Zhu H., Lu Z., Cai J., Li J., Gao L. Development of a headspace-SPME-GC/MS method to determine volatile organic compounds released from textiles // *Polymer Testing*. – 2009. – Vol. 28, Is. 5. - P. 521–527.
32. Golfinopoulos S.K., Lekkas T.D., Nikolaou A.D. Comparison of methods for determination of volatile organic compounds in drinking water // *Chemosphere*. – 2001. – Vol. 45, Is. 3. - P. 275–284.
33. Dettmer K., Knobloch T., Engewald W. Stability of reactive low boiling hydrocarbons on carbon based adsorbents typically used for adsorptive enrichment and thermal desorption // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. – 2000. – Vol. 366, Is. 1. - P. 70–78.
34. Curren K.C., Dann T.F., Wang D.K. Ambient air 1,3-butadiene concentrations in Canada (1995 – 2003): seasonal , day of week variations , trends , and source influences // *Atmospheric Environment*. – 2006. – Vol. 40, Is. 3. - P. 170–181.
35. Strandberg B., Sunesson A.L., Sundgren M., Levin J.O., Sällsten G., Barregard L. Field evaluation of two diffusive samplers and two adsorbent media to determine 1,3-butadiene and benzene levels in air // *Atmospheric Environment*. – 2006. – Vol. 40, Is. 40. - P. 7686–7695.
36. Martin N.A., Marlow D.J., Henderson M.H., Goody B.A., Quincey P.G. Studies using the sorbent Carbopack X for measuring environmental benzene with Perkin-Elmer-type pumped and diffusive samplers // *Atmospheric Environment*. – 2003. – Vol. 37, Is. 7. - P. 871–879.
37. UNE-EN 14662-2:2006. Ambient air quality - Standard method for measurement of benzene concentrations - Part 2 : Pumped sampling followed by solvent desorption and gas chromatography. – 2006. – P. 32–34.
38. Kramp F., Paulson S.E. The gas phase reaction of ozone with 1,3-butadiene: Formation yields of some toxic products // *Atmospheric Environment*. – 2000. – Vol. 34, Is. 1. - P. 35–43.