

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

УДК: 661.7:006.86:547.626

Инв. №

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор

РГП «КазСтандарт»

_____ Г.М. Мухамбетов

« ____ » _____ 2022 год

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ
по теме

Исследование международного опыта выполнения измерений в области определения массовой концентрации дифенилолпропана в воздушной среде и разработка на этой основе методики определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в воздушную среду дифенилолпропана, содержащегося в изделиях из поликарбоната, в целях применения и исполнения требований технического регламента Таможенного союза «О безопасности игрушек» (ТР ТС 008/2011) и осуществления оценки соответствия объектов технического регулирования требованиям, установленным к данному показателю в указанном техническом регламенте
(2 этап)

Руководитель проекта

_____ Д.Т. Садырбеков

« ____ » _____ 2022 г.

Республика Казахстан

Нур-Султан 2022.

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель проекта _____ Д.Т. Садырбеков
Стар. науч. сотр., к.х.н. _____
(введение, заключение,
разделы 1, 2)

«__» _____ 2022 г.

Исполнители:

Научный сотрудник, _____ Р.Ж. Аймагамбетова
исследователь, заместитель
руководителя _____
(раздел 1, 2, 3)

«__» _____ 2022 г.

Научный сотрудник _____ Е. Б. Фирсова
Директор Восточно- _____
Казахстанского филиала _____
РГП «КазСтандарт», м.х.н. _____
(разделы 1, 2, 3)

«__» _____ 2022 г.

Научный сотрудник, _____ Н.С. Романова
ведущий эксперт _____
(раздел 3)

«__» _____ 2022 г.

Младший научный _____ М.К.Рахимжанова
сотрудник, м.х.н. _____
(раздел 1, 2)

«__» _____ 2022 г.

Соисполнители:

Заведующий лабораторией, _____ М.К. Ибраев
стар. науч. сотр., д.х.н., _____
профессор _____
(разделы 1, 2)

«__» _____ 2022 г.

Стар. науч. сотр., к.х.н. _____ В.Н. Фомин (разделы 1, 2)

«__» _____ 2022 г.

Научный сотрудник, к.х.н. _____ А.А. Айнабаев (раздел 3)

«__» _____ 2022 г.

Научный сотрудник, PhD _____ Д.А. Кайкенов
(раздел 3)

«__» _____ 2022 г.

РЕФЕРАТ

Отчет 59 стр., 8 таблиц, 28 рисунков, 19 источников.

ДИФЕНИЛОЛПРОПАН, УРОВЕНЬ МИГРАЦИИ, ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ, МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ, ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ, ПОЛИКАРБОНАТ

Объекты исследования – методики анализа, международные стандарты, региональные документы, научно-информационные источники, требования законодательства экономически развитых государств, установленные для оценки воздействия и уровня миграции химических веществ (дифенилолпропана).

Целью работы является разработка методики определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в воздушную среду дифенилолпропана, содержащегося в изделиях из поликарбоната, на основе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации дифенилолпропана в воздушной среде.

За отчетный период были поставлены следующие задачи:

1. Оптимизация параметров высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофотометрическим детектированием для определения массовой концентрации дифенилолпропана в воздушной среде.

2. Разработка методики на основе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации дифенилолпропана в воздушной среде.

3. Разработка методики на основе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации дифенилолпропана в воздушной среде.

4. Разработка пробоотборников для изучения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в воздушную среду дифенилолпропана, содержащегося в изделиях из поликарбоната.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Обозначения и сокращения	5
Введение	6
1 Оптимизация параметров газохроматографического для определения массовой концентрации дифенилолпропана в воздушных средах	7
1.1 Физико-химические свойства дифенилолпропана	7
1.2 Применение дифенилолпропана и его определение	9
2 Основные методики определения дифенилолпропана	13
2.1 Определение ДФП в воздушных средах	13
2.2 Определение дифенилолпропана в водных средах	17
2.3 Определение дифенилолпропана в твердых материалах	24
3 Разработка методики определения уровня миграции в воздушную среду дифенилолпропана, содержащегося в изделиях из поликарбоната	27
3.1 Реакционная способность дифенилолпропана	27
3.2 Выбор метода определения дифенилолпропана	29
3.3 Получение дифенилолпропана и его гомологов	30
3.4 Спектроскопическое исследование UV-Vis	31
3.5 Оптимизация ВЭЖХ	33
3.6 Исследование воспроизводимости хроматограмм	39
3.7 Полнота десорбции с фильтра	41
3.8 Полнота сорбции	42
3.9 Проверка работы на реальных образцах	43
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	57
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	58

ОБОЗНАЧЕНИЕ И СОКРАЩЕНИЯ

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

ВРА	Бисфенол А
DFTPP	Декафторотрифенилфосфин
FLD	Флуоресцентный детектор
PDA	Диодно-матричный детектор
UV	Ультрафиолетовый детектор
ВЭЖХ (UPLC, HPLC)	Высокоэффективная жидкостная хроматография
ГОСТ	Межгосударственный стандарт
ГХ-МС	Газовая хромато-масс-спектрометрия
ДФП	Дифенилолпропан
ЖХ/МС/МС	Жидкостная хроматография с тандемной масс-спектрометрией
МС	Масс-спектрометрия
ПДК	Предельно-допустимая концентрация
ЭХД	Электрохимический детектор

ВВЕДЕНИЕ

ДФП, [2,2-бис-(4-гидроксифенил) пропан, бисфенол А], относится к фенолам, химическая формула - $(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$, представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в эфире, ацетоне, хлороформе, спиртах, карбоновых кислотах, в водных растворах щелочей, плохо – в углеводородах, воде. Дифенилолпропан обладает химическими свойствами фенолов. Практическое значение имеют реакции поликонденсации (например, с эпихлоргидрином, галогенангидридами ароматических дикарбоновых кислот, фосгеном и др.), а также реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре ДФП в орто-положение к гидроксильной группе (формилирование, карбоксилирование, алкилирование и галогенирование).

ДФП получают в основном конденсацией фенола с ацетоном; применяют в производстве эпоксидных смол, полиарилатов, поликарбонатов и некоторых других полимеров, антиоксидантов, дубителей, гербицидов. ДФП слаботоксичен, раздражает кожу и слизистые оболочки дыхательных путей и глаз.

Благодаря своим химическим свойствам ДФП широко используется в производстве поликарбоната, применяемого в различных отраслях народного хозяйства: строительстве, транспорте (производство сотового поликарбоната и высокопрочных стекол), медицине (производство медицинских изделий и пломбирочных материалов), химической промышленности (производство эпоксидных смол и клеев), сельском хозяйстве, пищевой промышленности (производство полимерной упаковки) а также при производстве изделий для детей (бутылочек для кормления, детских игрушек).

Согласно требованиям Технического регламента Таможенного союза 008/2011 «О безопасности игрушек» и ТР ТС 019/2011 «О безопасности средств индивидуальной защиты» уровень миграции и выделение ДФП в воздушную среду из игрушек и средств индивидуальной защиты должны соответствовать требованиям гигиенической безопасности и не превышать $0,04 \text{ мг/м}^3$.

На настоящий момент разработаны несколько методик определения ДФП в воздушных средах, принятых как отечественными (ГОСТ 32534-2013, МУ 1655-77), так и международными (OSHA 1018) организациями, разрабатывающими и издающими стандарты для контроля и безопасности труда и окружающей среды.

1 Оптимизация параметров газохроматографического для определения массовой концентрации дифенилолпропана в воздушной и средах

1.1 Физико-химические свойства дифенилолпропана

Поликарбонаты – группа термопластов, сложные полиэфиры угольной кислоты и двухатомных спиртов общей формулы $(-O-R-O-CO-)_n$. Наибольшее промышленное значение имеют ароматические поликарбонаты, в первую очередь, поликарбонат на основе ВРА, благодаря доступности бисфенола А, синтезируемого конденсацией фенола и ацетона.

Растворимость в воде - низкая. Растворяется в этиловом спирте, ацетоне, ледяной уксусной кислоте, диизопропиловом эфире, бензоле.

Синтез поликарбоната на основе ВРА проводится двумя методами: методом фосгенирования ВРА и методом переэтерификации в расплаве диарилкарбонатов ВРА.

В случае переэтерификации в расплаве в качестве исходного сырья используется дифенилкарбонат, реакцию проводят в присутствии щелочных катализаторов (метилат натрия), температуру реакционной смеси повышают ступенчато от 150 до 300 °С, реакцию проводят в вакуумированных реакторах периодического действия при постоянной отгонке выделяющегося в ходе реакции фенола. Полученный расплав поликарбоната охлаждают и гранулируют. Недостатком метода является относительно небольшая молекулярная масса (до 50 кДа) получаемого полимера и его загрязнённость остатками катализатора и продуктов термодеструкции ВРА.

Фосгенирование ВРА проводят в растворе хлоралканов (обычно хлористого метилена CH_2Cl_2) при комнатной температуре, существует две модификации процесса – поликонденсация в растворе и межфазная поликонденсация.

При переработке поликарбонатов применяют большинство методов переработки и формовки термопластичных полимеров: литьё под давлением (производство изделий), выдувное литьё (разного рода сосуды), экструзию (производство профилей и плёнок), формовку волокон из расплава. При производстве поликарбонатных плёнок также применяется формовка из растворов – этот метод позволяет получать тонкие плёнки из поликарбонатов высокой молекулярной массы, формовка тонких плёнок из которых затруднена вследствие их высокой вязкости. В качестве растворителя обычно используют метиленхлорид.

В промышленности получают методом конденсации фенола с ацетоном в присутствии различных катализаторов, в частности, соляной кислоты (рисунок 1).

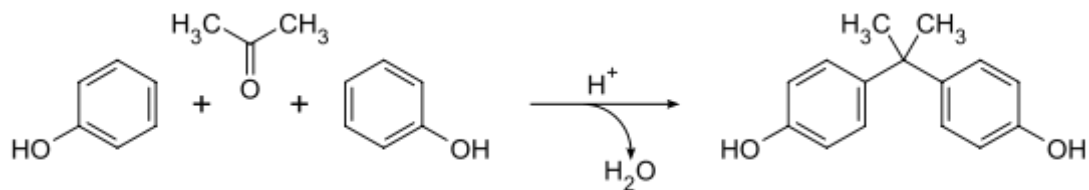


Рисунок 1 – Метод конденсации фенола с ацетоном

В Российской Федерации производится на мощностях ОАО «Уфаоргсинтез», ПАО «Казаньоргсинтез» следующие маркиДФП:

- Марка ВЧ и АП – предназначены для получения оптического поликарбоната;
- Марка А - предназначена для получения поликарбонатов и полисульфонов и эпоксидных смол высшего сорта;
- Марка Б - для эпоксидных смол и лаков;
- Марка В 1-го сорта - для эпоксидных смол, лаков, клеев и других продуктов;
- Марка В 2-го сорта – для эпоксидных смол (кроме смол по ГОСТ 10587), клеев и других продуктов.

Побочным продуктом производства является фильтрат производства ДФП. Некондией считается продукция, выходящая за показатели вышеописанных марок или несоответствующая по размеру (порошок ДФП).

Меры предосторожности

По степени воздействия на организм относится к веществам 3-го класса опасности (умеренно опасные вещества, ГОСТ 12.1.007). При работе с ДФП необходимо соблюдать технику безопасности, использовать защитные перчатки, очки-маску, защитную одежду. При превышении ПДК может вызывать раздражение слизистых оболочек глаз, верхних дыхательных путей, при попадании на кожу и длительном воздействии – дерматиты, онкологические заболевания, сахарный диабет, ожирение, аутизм. При попадании на кожу или глаза необходимо промыть большим количеством воды.

При ликвидации утечек - смести просыпанное вещество в герметичные контейнеры; если можно, сначала смочить, чтобы избежать пыли. Осторожно собрать остаток, затем удалить в безопасное место. Дополнительная личная защита: фильтрующий респиратор Р2 для вредных частиц.

Существует семь классов пластмасс, применяемых в упаковке.

Класс 7 пластмасс «прочие», объединяет такие пластмассы, как поликарбонат (иногда отображается латинскими буквами «РС» рядом с символом рециркуляции) и эпоксидные смолы, сделанные из мономера бисфенола [4, 10].

Могут содержать ВРА, изредка входящий в состав используемого пластификатора пластмассы типа 3 (ПВХ, обозначается латинскими буквами PVC) [4]

- Не содержат ВРА пластмассы типа [4]:
- 1 (ПЭТ, обозначается PET),
- 2 (полиэтилен высокой плотности, обозначается HDPE или PE-HD),
- 4 (полиэтилен низкой плотности, обозначается LDPE или PE-LD),
- 5 (полипропилен, обозначается PP),
- 6 (полистирол, обозначается PS).

1.2 Применение дифенилолпропана и его определение

В течение более 50 лет ВРА используется в качестве отвердителя в изготовлении пластмасс, а также продуктов на основе пластмасс. Он является одним из ключевых мономеров в производстве эпоксидных смол [1], [2] и наиболее общей формой в поликарбонатном пластике [3], [4]. Из поликарбонатного пластика производится целый спектр продуктов, такие как бутылки для воды и напитков, спортивный инвентарь, медицинские инструменты, зубные пломбы и герметики, линзы для очков, CD и DVD, а также бытовая техника [5]. Входит в состав видов термобумаги, используемых для печати чековой ленты в современных ККМ, факс-аппаратах, банкоматах, платёжных терминалах, медицинском оборудовании и некоторых других приборах [6].

ВРА также используется в синтезе полисульфона и полиэфирных кетонов, как антиоксидант в некоторых пластификаторах и ингибитор полимеризации поливинилхлорида. Эпоксидные смолы, содержащие ВРА, используются в качестве покрытия на внутренней стороне почти всех банок для напитков и пищевых продуктов [7], однако из-за опасности для здоровья в Японии все покрытия из эпоксидных смол были заменены на полиэтиленовую плёнку [8].

Эпоксидные смолы, содержащие ВРА, также являются предшественниками антипирена, тетрабромбисфенола А, ранее использовались в качестве фунгицида.

Таким образом, вместе с широким развитием производства и применения поликарбонатов в мире, с учетом класса опасности составляющих компонентов, возникла необходимость в исследованиях и оценке уровня его воздействия на здоровье человека.

С 2010 года FDA (управление по контролю качества пищевых продуктов и лекарственных веществ) в сотрудничестве с Национальным центром токсикологических исследований США провело углубленные исследования с целью прояснения рисков бисфенола А для здоровья человека. Отмечено беспокойство присутствием ВРА в стоматологических пломбировочных материалах и пищевом пластике, особенно для целей детского питания [9], [10]. ВРА обладает структурным сходством с эстрогеном.

26 ноября 2010 года Еврокомиссия запретила кормить младенцев из бутылочек с ВРА [11].

В 2010 году ВОЗ опубликовала отчет [12-17], согласно которому только большие дозы бисфенола А могут быть опасны. В этом же отчете отмечено обнаружение новых возможных механизмов воздействия на организм. Несколько исследований показывают низкоуровневую взаимосвязь с появлением у крыс предраковых изменений молочных желез и простаты, изменение качества спермы, сексуальные расстройства, беспокойства. Подчеркнуто, что необходимы дополнительные исследования влияния на человека [12-17].

В 2016 году управление FDA в опубликованной статье [18] разъяснило, что доза ВРА в пищевых продуктах и напитках, хранимых в тарах, произведенных с использованием ВРА, безопасна. Однако, этот тезис не относится к продуктам, которые были приготовлены или разогреты в тарах с бисфенолом.

В настоящее время известны следующие методы определения ВРА:

1) В воздушных средах:

- ГОСТ 32534-2013 Дифенилолпропан. Определение содержания в воздушной среде;
- МУ 1665-77 Методические указания на фотометрическое определение дифенилолпропана в воздухе;
- OSHA 1018 (модифицированный метод NIOSH 333) ВРА и Диглицидиловый эфир ВРА.

2) В водных средах:

- ISO 18857-2:2009 (UNE EN ISO 18857-2:2012). Определение некоторых алкилфенолов. Часть 2. Газохроматографическое/масс-спектрометрическое определение алкилфенолов, их этоксилатов и ВРА в нефилтрованных пробах после твердофазной экстракции и дериватизации;
- ASTM D7065 - 17 Определение нонилфенола, ВРА, п-трет-октилфенола, моноэтоксилата нонилфенола и диэтоксилата нонилфенола в экологических водах методом газовой хроматографии и масс-спектрометрии;

- ASTM D7574 – 16 Определение ВРА в окружающей среде с помощью жидкостной хроматографии/тандемной масс-спектрометрии;

- DD CEN/TS 13130-13:2005 Материалы и изделия, контактирующие с пищевыми продуктами. Пластмассовые вещества, подлежащие ограничению. Определение 2,2-бис (4-гидроксифенил) пропана (ВРА) в имитаторах пищевых продуктов;

3) В бумаге и твердых материалах:

- DIN CEN/TS 17497 Волокно, бумага и картон. Определение ВРА в экстрактах из бумаги и картона; Немецкая версия CEN / TS 17497: 2020

- ASTM D7858 - 13 Определение ВРА в почве, иле и твердых биологических веществах экстракцией жидкости под давлением и анализ методом жидкостной хроматографии/тандемной масс-спектрометрии.

- МР 1436-77 Методические рекомендации к определению дифенилолпропана, а также некоторых фенолов в его присутствии, при санитарно-химических исследованиях изделий из полимерных материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами.

Сводная характеристика изученных методов приведена в таблице 1:

Таблица 1 – Характеристика изученных методов

Объект измерений	Отбор проб	Метод пробо подготовки	Метод анализа	Предел обнаружения	Точность метода	Источник
Воздушная среда	Стекловолоконный фильтр	Жидкостная экстракция метанолом	ВЭЖХ-ЭХД	от 25 нг/м ³ до 25 мкг/м ³	±15 %	ГОСТ 32534
Воздушная среда	Аэрозольный фильтр типа АФА-ВП	Экстракция раствором гидроксида натрия	Фотометрия	от 2 мг/ м ³	н/д	МУ 1655
Воздушная среда	Стекловолоконный фильтр Ø37 мм	Жидкостная экстракция ацетонитрилом	ВЭЖХ-УФ (HPLC-UV/PDA)	от 1,42 мкг/м ³	±5,15 %	OSHA 1018 (модифицированный NIOSH 333)
<i>Вода природная и сточная</i>	н/д	<i>Твердофазная экстракция и дериватизация</i>	ГХ-МС	0,05 мкг/дм ³ до 0,2 мкг/дм ³	н/д	ISO 18857-2
<i>Вода</i>	н/д	Жидкостная экстракция хлористым метилом	ГХ-МС	н/д	н/д	ASTM D7065

Вода	н/д	Твердофазная экстракция (SPE)	ЖХ/МС/МС	н/д	н/д	ASTM D7574
Имитаторы пищевых продуктов (водная вытяжка)	н/д	Жидкостная экстракция вода/метанол	ВЭЖХ-УФ (HPLC-UV/PDA)	от 0,2 до 0,7 мг/кг	н/д	DD CEN/TS 13130-13
Волокно, бумага и картон (экстракты)	н/д	Экстракция растворителем	ВЭЖХ-FLD	0,025 до 2 мг/л (от 0,05 до 4 мг/кг)	н/д	DIN CEN/TS 17497
Почва, ил, твердые биологические вещества	н/д	Экстракция растворителем	ЖХ/МС/МС	н/д	н/д	ASTM D7858
Полимерные материалы	н/д	Экстракция органическим растворителем	ТСХ	0,01 мг/дм ³	н/д	MP 1436-77

2 Основные методики определения дифенилолпропана

2.1 Определение ДФП в воздушных средах

ГОСТ 32534-2013 «ДИФЕНИЛОЛПРОПАН. Определение содержания в воздушной среде» Diphenylol propane. Determination in air.

Характеристики метода. Диапазон измерений от 25 нг/м³ до 25 мкг/м³. Относительная расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата $k = 2$) $U_{\text{отн}} = \pm 15\%$.

Примечание – Указанная неопределенность соответствует границам относительной суммарной погрешности, не превышающей 15 % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Описание метода

1. Для определения содержания ДФП воздух пропускают через стекловолоконный фильтр, с которого ДФП затем десорбируют метанолом и количественно анализируют методом ВЭЖХ с электрохимическим детектором.

2. Измерение массовой концентрации проводят методом внешнего стандарта: определяют площади пиков ДФП на калибровочных и экспериментальных хроматограммах. Расчет количества ДФП осуществляют исходя из площадей этих пиков и массы внешнего стандарта. Расчет проводят из предположения о количественном извлечении и постоянной степени извлечения ДФП из воздуха на фильтр, что было подтверждено предварительными исследованиями.

3. Для градуировки прибора и расчета калибровочной зависимости готовят серию из пяти градуировочных растворов ДФП в метаноле, соответствующих указанному диапазону концентраций, и анализируют их. Вычисляют фактор калибровки исходя из количеств ДФП и площадей соответствующих хроматографических пиков.

4. Метод высокочувствителен. Определению могут мешать иные электроактивные соединения в высоких концентрациях, например, фенолы [19].

Пробоотбор. Пробы воздуха отбирают согласно инструкциям. Объем прокачанного через фильтр воздуха должен составлять 60 дм³, продолжительность отбора пробы от 20 до 30 мин. Для большей надежности измерений возможен отбор двух независимых проб в идентичных условиях. Для приготовления пробы с добавкой известного количества стандарта на фильтр в держателе осторожно наносят 20 мм³ раствора с известной концентрацией ДФП и ожидают испарения метанола.

Выполнение измерений. Измерения проводят в тех же условиях и в той же подвижной фазе, в которых проведена градуировка прибора. Для этого 20 мм³ экстракта, находящегося при комнатной температуре, вводят в жидкостный хроматограф,

регистрируют полученные времена удерживания и площади всех пиков на хроматограмме. В случае если на хроматограмме присутствуют несколько пиков веществ, за пик ДФП принимают сигнал с временем удерживания, наиболее близким к среднему времени удерживания в градуировочных стандартных растворах. Записывают A_S - площадь пика ДФП в пробе. Вычисляют содержание C_S ДФП в анализируемой пробе воздуха по формуле (1):

$$C_S = \frac{1000 \cdot A_S \cdot V_f}{RF_{\text{сз}} \cdot V_S \cdot V_i} \quad (1)$$

где V_f – конечный объем экстракта;

V_S – объем пробы воздуха;

V_i – аликвота экстракта, введенного в хроматограф. Если использовали два параллельных определения, то значения содержания ДФП для них усредняются.

Оформление результатов измерений. Результат измерения содержания ДФП представляют в следующей форме: $(C_S \pm 0,15 \cdot C_S)$ нг/м³

МУ 1665-77 «Методические указания на фотометрическое определение дифенилолпропана в воздухе»

Характеристики метода: Предел обнаружения ДФП - 2 мкг в анализируемом объеме раствора. Предел обнаружения в воздухе 2 мг/м³. Определению мешают фенолы. Эпихлоргидрин не мешает определению. Погрешность (неопределенность) метода не указана.

Описание метода: Для определения содержания ДФП воздух пропускают через аэрозольный фильтр со скоростью 5 см³/мин. Фильтр переносят в коническую колбу, содержащую 20 см³ раствора гидроксида натрия с массовой долей 2 %. Колбу закрывают пробкой, взбалтывают, оставляют на 30 мин. Для анализа к 2 см³ раствора пробы приливают 5 см³ дистиллированной воды и 3.7 раствора *n*-нитрофенилдназония, перемешивают. Через 5 мин фотометрируют на спектрофотометре при длине волны 400 нм.

Содержание ДФП в анализируемом объеме определяют по предварительно построенному градуировочному графику.

Массовую концентрацию ДФП в воздухе X , мг/м³, определяют по формуле (2):

$$X = \frac{GV_1}{VV_2} \quad (2)$$

где G - количество дифенилолпропана, найденное в анализируемом объеме пробы, мг;

V_1 – общий объем пробы, см³;

V – аликвота пробы, взятая для анализа, см³;

V_2 – объем воздуха, взятый для анализа, приведенный к стандартным условиям, м³.

OSHA 1018 (модифицированный метод NIOSH 333) «Бисфенол А и Диглицидиловый эфир бисфенола А в воздухе рабочей зоны»

Характеристика и описание метода Пробы отбираются путем пропускания воздуха на рабочем месте через 37 мм фильтр из стекловолокна с помощью насосов для отбора проб. Образцы экстрагируются ацетонитрилом и анализируются методом ультраэффективной жидкостной хроматографии (UPLC) с использованием ультрафиолетового (УФ) или диодно-матричного детектора (PDA). Рекомендуемое время отбора проб и частота отбора проб: 240 мин при 1 дм³/мин (240 дм³). Надежный предел количественного определения: 1,42 мкг/м³ для бисфенола А. Стандартная ошибка оценки при целевой концентрации бисфенола А: 5,15%.

Реагенты.

Деионизированная вода, 18 МОм/см.

Ацетонитрил, [CAS № 75-05-8], класс ВЭЖХ или выше.

ВРА, [CAS № 80-05-7], аналитического класса или выше.

Оборудование

Хроматограф жидкостный (для ВЭЖХ) с диодно-матричным или ультрафиолетовым детектором.

ЖК-колонка, способная отделять бисфенол А и диглицидиловый эфир бисфенола А от экстракционного растворителя и любых потенциальных помех.

Подготовка образцов

Откройте кассету и осторожно перенесите фильтр из стекловолокна в стеклянную виалу вместимостью 4 см³ так, чтобы фильтр плотно прилегал к внутренней поверхности виалы, не был сложен или смят, так, чтобы открытая поверхность фильтра была обращена внутрь в контакте с экстракционным растворителем, а не со стеклом.

Смочите фильтр из стекловолокна 100 мм³ этанола, протрите стенки кассеты и поместите в отдельную виалу, как указано выше. Добавьте 3 см³ экстракционного растворителя в каждый флакон и немедленно укупорьте крышками с покрытием из ПТФЭ.

Поместите виалы вместимостью 4 см³ на механический вращатель и вращайте при 40 оборотах в минуту в течение 30 мин.

Отфильтруйте экстракционный раствор в каждом флаконе объемом 4 см³ с фильтром 0,2 мкм в стеклянные виалы для автосамплера вместимостью 2 мм³ и запечатайте крышкой с подкладкой из ПТФЭ.

Проанализируйте образцы на ВРА

Аналитические условия

Условия ВЭЖХ:

Элюент: изократический режим (60,3 % деионизированной воды и 39,7 % ацетонитрила)

- Поток колонки: 0,7 см³ /мин;
- Температура колонки: 30 °С;
- Время выполнения: 6 мин;
- Объем инъекции: 1 мм³, неполную петлю с иглы перелива;
- Колонка: Waters UPLC ВЕН С18 130 Å, 2,1-мм × 50-мм, 1.8-µm;
- Время удерживания: 0,686 мин (ВРА);
- Условия детектирования (PDA);
- Поглощение: 230 нм, разрешение 4,8 нм;
- Частота дискретизации: 10 точек/с;
- Время фильтрации: 0,1 с;
- Температура работы: комнатная;
- Температура хранения: 4 °С или поместите в холодильник между

аналитическими прогонами.

Градуировочная характеристика

Используется внешний стандартный метод градуировки. Градуировочную кривую строят, установив график зависимости реакции стандартных инъекций от массы анализируемого вещества в образце.

Используют образцы со свежеприготовленными аналитическими стандартами в диапазоне концентраций от 0,1 до 2-кратной целевой концентрации.

Расчеты

Количество ВРА в образце получено по соответствующей калибровочной кривой в микрограммах на образец, не скорректированной на эффективность экстракции. Эта общая сумма затем корректируется путем вычитания суммы (если таковая имеется), найденной на бланке.

Концентрация ВРА в воздухе рассчитывается по формуле (3):

$$C_M = \frac{M}{VE_E} \quad (3)$$

где C_M – массовая концентрация в воздухе (мг/м³);%

M - микрограммы на образец;

V - объем отобранного воздуха, дм^3 ;

E_E - эффективность извлечения в десятичной форме.

2.2 Определение дифенилолпропана в водных средах

ISO 18857-2:2009 (UNE EN ISO 18857-2:2012) «Определение некоторых алкилфенолов. Часть 2. Газохроматографическое/масс-спектрометрическое определение алкилфенолов, их этоксилатов и бисфенола А в нефилтрованных пробах после твердофазной экстракции и дериватизации».

Характеристика метода. Настоящая часть ISO 18857 устанавливает газохроматографическое/масс-спектрометрическое определение выбранных алкилфенолов, их этоксилатов и ВРА в нефилтрованных пробах питьевой, грунтовых, поверхностных и сточных вод после твердофазной экстракции и дериватизации. Нижняя граница рабочего диапазона зависит от матрицы, от конкретного анализируемого соединения и от чувствительности масс-спектрометрического детектора. Данный метод применяется в рабочем диапазоне от 0,005 до 0,2 мкг/дм^3 для 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенола (ОР), и его моно- (ОР1ЕО) и диэтоксилата (ОР2ЕО), от 0,03 до 0,2 мкг/дм^3 для 4-нонилфенола (смесь изомеров) (НР), и его моно- (НР1ЕО) и диэтоксилата (НР2ЕО), и от 0,05 до 0,2 мкг/дм^3 для бисфенола А (ВРА). В зависимости от матрицы этот метод также применим для сточных вод в рабочем диапазоне от 0,1 до 50 мкг/дм^3 для ОР, ОР1ЕО, ОР2ЕО и ВРА, и от 0,5 до 50 мкг/дм^3 для НР, НР1ЕО и НР2ЕО. Рабочие диапазоны основаны на экспериментальных данных, полученных в ходе определения внутрилабораторной прецизионности. Пробы воды, содержащие взвешенные вещества в концентрациях более 500 мг/дм^3 и пробы сточных вод экстрагируют пропусканием 100 см^3 пробы через картридж.

Отбор проб и извлечение.

Контейнеры для отбора проб должны состоять из материалов, которые не изменяют пробу при контакте с ней. Избегайте контакта с пластиками и другими органическими материалами во время отбора проб, хранения или экстракции проб.

Коммерчески доступные адсорбирующие материалы часто бывают разного качества. Возможны значительные различия в качестве и селективности этого материала от партии к партии. Извлечение отдельных веществ может варьироваться в зависимости от концентрации. Поэтому регулярно проверяйте извлечение при различных концентрациях и всякий раз, когда используются новые партии. Выполните калибровку и анализ материала из одной партии.

Газовая хроматография-масс-спектрометрия.

Вещества со временем удерживания или вещества, которые образуют массы, аналогичные определяемым анализам, могут мешать определению.

Эти помехи могут привести к неполному разрешению сигналов и к дополнительным сигналам в хроматографической картине NP, NP1EO и NP2EO. Они могут, в зависимости от их величины, влиять на точность и прецизионность аналитических результатов, поскольку все три анализа определяются из суммы кластера из восьми-десяти хроматографических пиков. Важно, чтобы мешающие пики не учитывались в расчетах.

Присутствие мешающих соединений может, при необходимости, быть обнаружено путем записи полных масс-спектров (диапазон контролируемых массовых фрагментов от $m/z = 50$ до $m/z = 350$).

Матричные помехи могут быть вызваны загрязнителями, которые совместно извлекаются из пробы. Степень интерференции матрицы значительно варьируется в зависимости от природы образца. В питьевой воде и грунтовых водах интерференции матрикса обычно не происходит.

Реагенты не должны иметь холостых значений, которые могут помешать анализу ГХ-МС.

Используйте растворители и реагенты достаточной чистоты, т. е. с пренебрежимо низким содержанием примесей по сравнению с концентрацией определяемых аналитов. В качестве реагентов используйте, насколько это возможно, «остаточную степень чистоты» или лучше, чтобы получить чистые холостые образцы. Регулярно проверяйте заготовки и устанавливайте надлежащий контроль заряда.

Вода в соответствии с ISO 3696, степень 1 или эквивалентная.

Кислота, например, соляная кислота, $w(\text{HCl}) = 37\%$, или серная кислота, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ моль /дм³.

Ацетон, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

Процедура. Твердофазная экстракция

Как правило, образцы исследуются без предварительной обработки, что означает, что взвешенные твердые частицы не удаляются перед анализом. Перед началом анализа гомогенизируйте образец. В случаях, когда может произойти засорение набивки картриджа, используйте некоторое вспомогательное фильтрующее средство, например кварцевую вату или песок, например, толщиной слоя 0,5 см.

Условия эксплуатации ГХ-МС. Оптимизировать условия работы системы ГХ-МС в режиме электронной ионизации в соответствии с инструкциями производителя.

Соответствующая программа температуры термостата ГХ определяется экспериментально

во время разработки и проверки метода. Ради чувствительности детектируются отобранные ионы. Энергия электронов установлена на уровне 70 эВ.

Идентификация. Определите интенсивности, I₁, I₂, I₃, выбранных диагностических ионов, M₁, M₂, M₃, в стандартном стандартном рабочем растворе как площади пиков ионов в соответствующем извлеченном ионе текущей хроматограммы. Рассчитайте относительную интенсивность как отношение площадей определенных пиков к площади пика наиболее интенсивного диагностического иона.

Идентифицируйте компонент образца, сопоставив время удерживания и относительную интенсивность диагностических ионов компонентов образца и эталонных веществ.

Целевое соединение присутствует (идентифицируется) в образце, если:

— время удерживания компонента образца, t_{Ret} , измеренное на выбранной хроматограмме ионного тока, соответствует времени удерживания подлинного соединения в пределах предельного отклонения $t_{Ret} = 0,02$ мин на хроматограмме последнего калибровочного стандарта, измеренной в идентичных условиях;

— три выбранных диагностических иона присутствуют при определенном времени удерживания вещества;

— относительные интенсивности всех выбранных диагностических ионов, измеренные в образце, не отклоняются более чем на $(0,1I + 10)$ % от относительных интенсивностей, определенных в эталонном стандартном рабочем растворе [I - относительная интенсивность диагностического иона в эталонном стандартном рабочем растворе)].

ASTM D7065 - 17 «Определение нонилфенола, ВРА, п-трет-октилфенола, моноэтоксилата нонилфенола и диэтоксилата нонилфенола в экологических водах методом газовой хроматографии и масс-спектрометрии»

Этот метод испытаний охватывает определение нонилфенола (NP), этоксилата нонилфенола (NP1EO), диэтоксилата нонилфенола (NP2EO), октилфенола (OP) и ВРА, которые разделены в органическом растворителе, разделены с помощью газовой хроматографии и обнаружены с помощью масс-спектрометра. Эти соединения или смеси изомеров качественно и количественно определяются этим методом испытаний. Этот метод испытаний соответствует выбранной масс-спектрометрии с мониторингом ионов, но также было показано, что масс-спектрометрия с полным сканированием хорошо работает в этих условиях. Можно использовать любой анализ.

Предел обнаружения метода (MDL) и предел отчетности (RL) для NP, NP1EO,

NP2EO, OP и BPA соответствуют заявленному.

Краткое изложение метода испытаний

Это метод тестирования, основанный на производительности, и для повышения производительности разрешены изменения.

Для анализа NP, NP1EO, NP2EO, BPA и OP для проб воды используется метод непрерывной жидкостно-жидкостной экстракции.

Метод непрерывной жидкостно-жидкостной экстракции – Образец объемом 1 дм³, доведенный до pH 2, экстрагируют хлористым метиленом. Экстракт хлористого метилена сушат, если необходимо, сульфатом натрия, концентрируют до объема 0,5 см³, а затем анализируется с помощью ГХ/МС в выбранном режиме ионного мониторинга (SIM) или в режиме полного сканирования.

Целевые соединения идентифицируются по времени удерживания и подтверждаются сравнением масс-спектра образца с известным стандартом. Целевые соединения количественно оцениваются с использованием количественного определения ионов целевых соединений с использованием внутренних стандартов аценафтен-d₁₀ и фенантрен-d₁₀. В окончательном отчете, выпущенном для каждого образца, указывается общая концентрация NP, NP1EO, NP2EO, BPA и OP, если они обнаружены, или MDL, если они не обнаружены, в мкг/дм³ для образцов воды.

Система ГХ/МС:

Система газового хроматографа (ГХ) -аналитическая система, укомплектованная газовым хроматографом с программируемой температурой и всеми необходимыми принадлежностями, включая шприцы, аналитические колонки, автосамплеры и газы. Порт инъекции должен быть спроектирован так, чтобы при использовании капиллярных колонок было предусмотрено разделение / без разделения.

Аналитическая колонка—Аналитическая колонка (DB-5MS, 30 м × 0,25 мм ID; толщина пленки - 0,25 мм³ или эквивалент; (5 % -фенил) -метилполисилоксан), подходящая для анализа целевых алкилфенолов.

Система масс-спектрометра (МС) -Система МС, способная сканировать от 45 до 500 а.е.м. каждые 2 с или менее, используя 70 эВ в режиме электронного удара и создавая масс-спектр, который соответствует всем критериям, когда 50 нг декафторотрифенилфосфина (DFTPP) вводят через ГХ. выпуск.

CLLE Аппарат.

Устройство для испарения органических растворителей.

Чистота реагентов—Во всех испытаниях должны использоваться химические реагенты. Если не указано иное, предполагается, что все реагенты должны

соответствовать спецификациям Комитета по аналитическим реагентам Американского химического общества. Могут использоваться реагенты других сортов при условии, что сначала будет установлено, что они имеют достаточно высокую чистоту. чтобы разрешить их использование, не влияя на точность измерения.

Чистота воды—Если не указано иное, ссылки на воду следует понимать как означающие реагент, соответствующий воде. Необходимо продемонстрировать, что эта вода не содержит загрязняющих веществ в концентрациях, достаточных для того, чтобы помешать анализу.

Газы— Используются азот исследовательской степени чистоты или гелий высшей степени чистоты.

Метиленхлорид, класс хроматографии.

Метанол, марка продувки и ловушки.

Разветвленный моноэтоксилат нонилфенола (NP1EO), доступен как специальный стандарт высокой чистоты.

Разветвленный диэтоксилат нонилфенола (NP2EO), доступен как специальный стандарт высокой чистоты.

Смесь разветвленного этоксила нонилфенола (NP1EO – NP3EO), где состав определяется методом газовой хроматографии.

Нонилфенол (NP), > 95% пара-изомер (CAS # 84852-15-3).

Октилфенол (OP), 99+% 4- (1,1,3,3-тетраметилбутил) фенол (CAS № 140-66-9).

ВРА, 99+% 4,4'-изпропилидендифенол (CAS # 80-05-7).

Концентрированный H₂SO₄ (CAS № 7664-93-9)

Внутренний стандартный микс, содержащие аценафтен-d10 и фенантрен-d10.

n-нонилфенол (CAS № 104-40-5).

n-NP моноэтоксилат (n-NP1EO, CAS № 104-35-8).

Ацетон, класс реагента (CAS № 67-64-1).

Перфтортрибутиламин, PFTBA (CAS № 311-89-7).

Сбор, консервация и хранение образцов

Отбор проб:

Взятые пробы должны быть собраны в стеклянные контейнеры для проб. Следует придерживаться общепринятых методов отбора проб. Обратитесь к руководству D3856 и практики D3694. Оборудование для автоматического отбора проб должно быть как можно более свободным от трубок Tygon и других потенциальных источников загрязнения.

ASTM D7574 – 16 «Определение бисфенола А в окружающей среде с помощью жидкостной хроматографии / тандемной масс-спектрометрии»

Эта процедура включает определение ВРА, экстрагированного из воды с использованием твердофазной экстракции (SPE), разделения с помощью жидкостной хроматографии (LC) и детектирования с помощью тандемной масс-спектрометрии (MS/MS). С помощью этого метода определяют качественно и количественно ВРА. Этот метод соответствует масс-спектрометрии с мониторингом множественных реакций (MRM).

Значения, указанные в единицах СИ, считаются стандартными. Никакие другие единицы измерения в этот стандарт не включены.

Краткое изложение метода испытаний

Твердофазная экстракция используется для извлечения проб воды.

Твердофазная экстракция — 250 см³ объема образца, доведенного до pH 2, экстрагируют с использованием картриджа для твердофазной экстракции. Полученный экстракт метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) заменяют растворителем на метанол, концентрируют до объема 0,2 см³, доводят до конечного объема 1 см³ водой и затем анализируют с помощью ЖХ/МС /МС, работающего в многократном режиме, режим мониторинга реакции (MRM).

Целевое соединение, суррогатные и внутренние стандарты идентифицируются по времени удерживания и двум переходам SRM. Целевой аналит и суррогат определяют количественно с использованием первичных переходов SRM с использованием калибровки внутреннего стандарта. В окончательном отчете, выпущенном для каждого образца, указана концентрация ВРА и суррогатного восстановления бисфенола А.

Система ЖХ/МС /МС:

Система жидкостной хроматографии - Полная система ЖХ необходима для анализа образцов. Она должна включать систему ввода пробы, систему откачки растворителя, способную смешивать растворители, отделение для проб, способное поддерживать требуемую температуру, и отделение для колонки с регулируемой температурой. Может использоваться система, которая способна работать при расходах, давлениях, контролируемых температурах, объемах проб и требованиях стандарта.

Колонки - Колонка для разделения фона прибора (изолятор): короткая (2,1 × 50 мм) колонка C8 или C18, стабильная при более высоких значениях pH до 12, и аналитическая колонка.

Система тандемного масс-спектрометра (МС/МС) - Система MS/MS, способная выполнять анализ MRM. Может использоваться система, которая способна работать в соответствии с требованиями этого стандарта.

Реагенты и материалы

Чистота реагентов - Во всех испытаниях следует использовать анализ остатков пестицидов с помощью ВЭЖХ и химикаты спектрофотометрической степени чистоты. Если не указано иное, предполагается, что все реагенты должны соответствовать спецификациям Комитета по аналитическим реагентам Американского химического общества. Могут использоваться реагенты других сортов при условии, что сначала будет установлено, что они имеют достаточно высокую чистоту, чтобы их можно было использовать, не влияя на точность измерения

Чистота воды - Если не указано иное, ссылки на воду следует понимать как означающие воду с реагентом, соответствующую Типу I Спецификации D1193. Необходимо продемонстрировать, что эта вода не содержит загрязняющих веществ в концентрациях, достаточных для того, чтобы помешать анализу.

Газы - Сверхчистый азот и аргон.

Ацетонитрил (CAS № 75-05-8).

Метанол (CAS № 67-56-1). 8.6 2-пропанол (CAS № 67-63-0).

Ацетон (CAS № 67-64-1).

Метил-трет-бутиловый эфир (MTBE, CAS № 1634-04-4).

Гидроксид аммония (CAS № 1336-21-6) (класс реагента ACS или выше).

Концентрированная HCl (CAS № 7647-01-0).

Бисфенол А (BPA, 2,2'-бис (4-гидроксифенил) пропан, CAS № 80-05-7).

Бисфенол А (кольцо-13C12) представляет собой меченный 13C бисфенол А, где все атомы углерода кольца одинаково обозначены 13C.

Бисфенол А (Ring-13C12) используется в этом стандарте в качестве заменителя.

Бисфенол А (пропан-D6) представляет собой названный дейтерием бисфенол А, где 2 метильных фрагмента содержат все 2 H.

Бисфенол А (пропан-D6) используется в качестве внутреннего стандарта в этом методе.

Картриджи для твердофазной экстракции - Картридж SPE, подходящий для извлечения BPA.

DD CEN/TS 13130-13:2005 «Материалы и изделия, контактирующие с пищевыми продуктами. Пластмассовые вещества, подлежащие ограничению. Определение 2,2-бис (4-гидроксифенил) пропана (бисфенола А) в имитаторах пищевых продуктов»

Область применения. Этот документ, часть EN 13130, определяет метод определения BPA в воде имитаторов пищевых продуктов, в растворе уксусной кислоты с массовой долей 3 %, в растворе этанола с массовой долей 15 % и ректифицированном оливковом масле. Определенный уровень мономера BPA выражается в миллиграммах BPA

на килограмм имитатора пищи. Метод применим для количественного определения ВРА при минимальном уровне от 0,2 мг/кг до 0,7 мг/кг имитаторов.

Описание метода: содержание ВРА в водных имитаторах пищевых продуктов определяется с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым (УФ) обнаружением. Образцы для испытаний оливкового масла экстрагируют смесью вода/метанол, и полученный раствор анализируют с помощью ВЭЖХ. Калибровка достигается путем анализа соответствующих имитаторов, содержащих известные количества ВРА. Подтверждение наличия ВРА осуществляется с помощью PDA-детектора.

Все реагенты должны быть признанного аналитического качества, если не указано иное.

Аналит. 2,2-бис (4-гидроксифенил) пропан (ВРА или 4,4'- (метилэтилиден) - бисфенол или 4,4'-изопропилидендифенол), молекулярная масса: 228,28, чистота > 99 %.

Химические вещества. н-гексан, метанол, вода, деионизированная.

Взвешивают с точностью до 0,1 мг приблизительно 37,5 мг бисфенола А в мерную колбу на 100 мл. ВРА растворяют в метаноле и доводят до метки метанолом.

Раствор хранить в хорошо закрытом контейнере в темноте не более 3 месяцев при любой температуре от +20 °С до -20 °С.

Оборудование и приборы. Прибор или устройство указываются только в том случае, если они являются специальными или изготовлены по определенной спецификации, при этом предполагается наличие обычной лабораторной посуды и оборудования.

Высокоэффективный жидкостный хроматограф, предпочтительно оборудованный автоматическим петлевым инжектором на 20 мм³ и УФ-детектором с переменной длиной волны, подключенным к интегратору.

Колонка для ВЭЖХ, способная полностью отделить ВРА от пиков, происходящих от используемых имитаторов и /или растворителей.

Соответствующие рабочие условия должны быть установлены для конкретного оборудования, используемого для определения.

2.3 Определение дифенилолпропана в твердых материалах

DIN CEN/TS 17497 «Волокно, бумага и картон. Определение бисфенола А в экстрактах из бумаги и картона»; Немецкая версия CEN / TS 17497: 2020

Этот метод может применяться для определения ВРА в концентрациях от 0,025 мг/дм³ до 2 мг/дм³ в экстрактах растворителей, что соответствует от 0,05 мг/кг до 4 мг/кг

бумаги и картона. Диапазон измерения можно легко расширить до 40 мг/кг, регулируя коэффициент концентрации экстракта растворителя.

В этом документе описывается аналитический метод определения ВРА в экстрактах растворителей из материалов, изготовленных из бумаги и картона, а также предметов, которые предназначены для контакта с пищевыми продуктами, с использованием высокоэффективного жидкостного хроматографа соединенного с детектором флуоресценции (ВЭЖХ-FLD). Этот документ (CEN / TS 17497: 2020) подготовлен Техническим комитетом CEN / TC 172 «Целлюлоза, бумага и картон», секретариат которого находится в ведении DIN (Германия).

Ответственным немецким органом по стандартизации является рабочий комитет NA 074-02-01 AA «Химико-технические методы испытаний бумаги, картона, целлюлозы и химической массы» в комитете по стандартам DIN для бумаги, картона и целлюлозы (NPa).

ASTM D7858 - 13 (утверждено повторно в 2018 г.) «Определение бисфенола А в почве, иле и твердых биологических веществах экстракцией жидкости под давлением и анализ методом жидкостной хроматографии / тандемной масс-спектрометрии».

Эта процедура охватывает определение ВРА в почве, иле и твердых биологических веществах. Этот метод испытаний основан на экстракции растворителем матрицы почвы путем экстракции жидкости под давлением (PFE). Экстракт фильтруют и анализируют методом жидкостной хроматографии / тандемной масс-спектрометрии (ЖХ / МС/МС). С помощью этого метода тестирования ВРА определяется качественно и количественно.

Этот стандарт не претендует на полноту описания всех мер безопасности, если таковые имеются, связанных с его использованием. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за установление соответствующих правил техники безопасности, охраны здоровья и окружающей среды, а также за определение применимости нормативных ограничений перед использованием.

Этот международный стандарт был разработан в соответствии с международно признанными принципами стандартизации, установленными в Решении о принципах разработки международных стандартов, руководств и рекомендаций, выпущенном Комитетом Всемирной торговой организации по техническим барьерам в торговле (ТВТ).

MP 1436-77 «Методические рекомендации к определению дифенилолпропана, а также некоторых фенолов в его присутствии, при санитарно-химических исследованиях изделий из полимерных материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами».

Описание и характеристика метода: метод основан на экстракции препаратов органическим растворителем из модельных растворов, используемых при исследовании изделий из синтетических материалов, с последующим хроматографированием на пластинках, покрытых тонким слоем силикагеля. Чувствительность определения ДФП и крезола при обнаружении в виде изокрасителей - 0,01 мг/дм³, чувствительность определения фенола, *n*-третбутилфенола и ДФП при обнаружении парами йода: 0,001; 0,003 и 0,003 мг/дм³ - соответственно.

3 Разработка методики определения уровня миграции в воздушную среду ДФП, содержащегося в изделиях из поликарбоната

В соответствии с логикой поставленного технического задания, экспериментальное исследование вариантов методики определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в воздушную среду ДФП, содержащегося в изделиях из поликарбоната, в целях применения и исполнения требований ТР ТС 008/2011 и ТР ТС 019/2011 и осуществления оценки соответствия объектов технического регулирования требованиям, установленным к данному показателю в указанном техническом регламенте, можно разбить на ряд этапов:

- 1) Исследование физических и химических свойств ДФП, важных для разработки метода, по литературным данным.
- 2) Выбор метода с учетом свойств ДФП и доступности оборудования.
- 3) Получение, очистка нестандартного образца. Исследование ГХ-МС.
- 4) УФ-Вид спектры.
- 5) Пробные ВЭЖХ. Оптимизация параметров ВЭЖХ.
- 6) Исследование точности и воспроизводимости на стандартных растворах, проверка на проверочных растворах.
- 7) Исследование полноты вымывания с фильтра.
- 8) Исследование полноты сорбции из климатической камеры на фильтр.
- 9) Проверка на стандартных образцах (?) аттестованных растворах

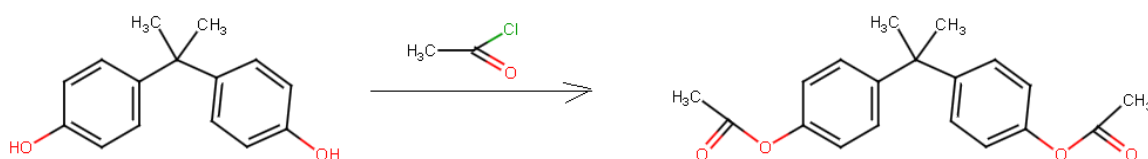
3.1 Реакционная способность ДФП

Химические свойства, реакционная способность, свойства продуктов реакций с т.з. анализа (поглощение света, стабильность, растворимость и т.д.).

ДФП является дифенолом, и обладает химическими свойствами фенолов.

Реакции с участием гидроксильной группы:

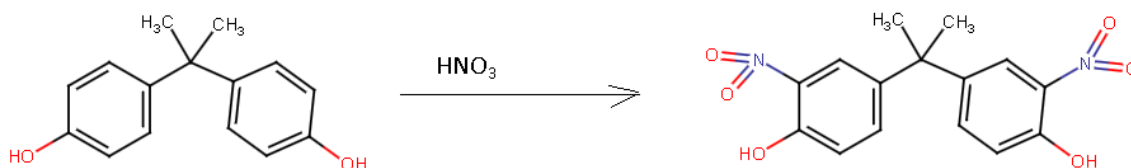
1. взаимодействие с активными металлами и щелочами (с образованием фенолятов);
2. образование сложных (при взаимодействии с ангидридами, хлорангидридами карбоновых кислот) и простых (при взаимодействии с алкилгалогенидами) эфиров.



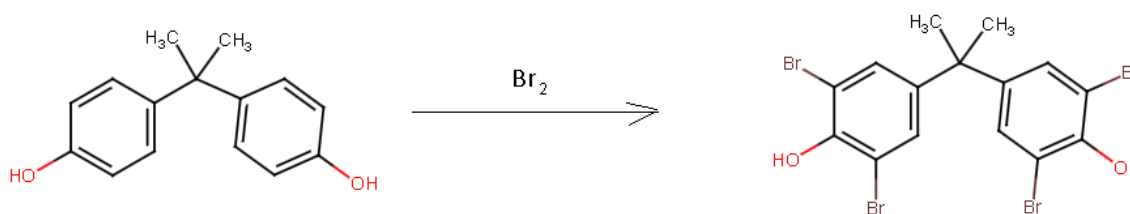
Реакции, с участием бензольного кольца:

Взаимное влияние атомов в молекуле бисфенола проявляется не только в особенностях поведения гидроксигруппы, но и в большей реакционной способности бензольного ядра. Гидроксильная группа повышает электронную плотность в бензольном кольце, особенно, в *орто*- и *пара*-положениях (+*M*-эффект OH-группы). ДФП активнее бензола вступает в реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце:

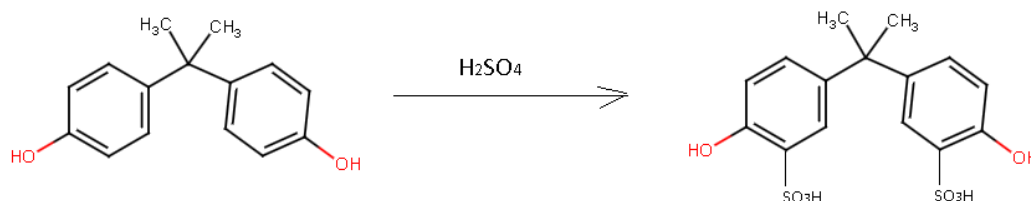
1. Нитрование



2. Галогенирование,

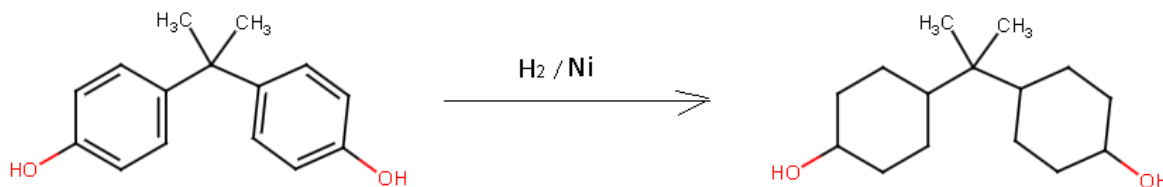


3. Сульфирование.

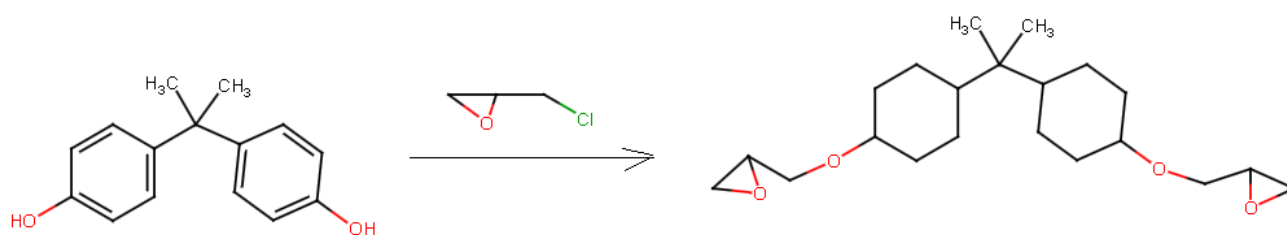


Реакции присоединения:

4. Гидрирование,



5. Конденсация



[Органическая химия - Моррисон Р. Бойд Р. 1974.]

[Органическая химия, Ким А.М., 2004.]

Как показывает анализ литературных данных, для ВРА не известны быстропротекающие процессы, приводящие к количественному образованию аддуктов, пригодных для количественного анализа. Вместе с тем, с учетом сравнительно низкой реакционной способности ДФП по отношению к компонентам атмосферы и большинству органических растворителей, представляется возможным использовать для анализа свободный ДФП, без получения его производных.

3.2 Выбор метода определения дифенилолпропана

Анализ ряда методов определения ДФП в воде и воздухе показывает, что для этой цели применима высокоэффективная жидкостная хроматография. Анализ УФ-спектра ДФП показывает, что вещество интенсивно поглощает в довольно широком диапазоне длин волн (рисунок 2).

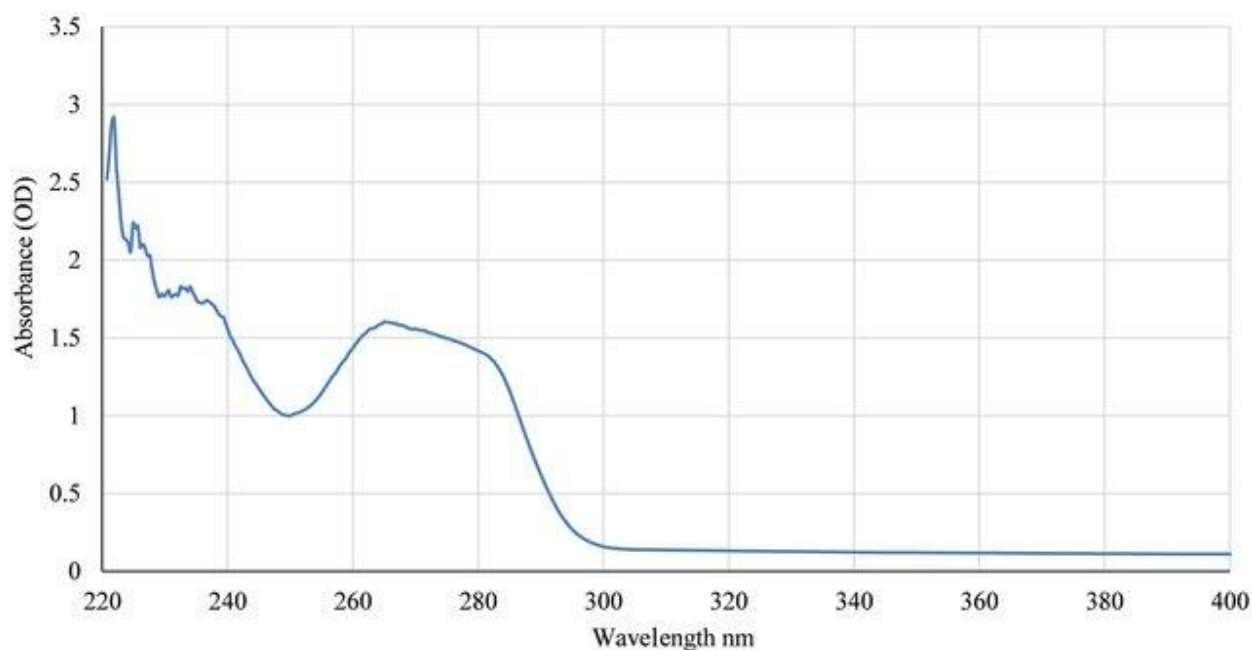


Рисунок 2 – УФ-спектр ДФП по литературным данным

Участки спектра (220 – 240) и (250 – 260) нм может быть использован для сравнительно селективной индикации ДФП.

Учитывая физические свойства ДФП и соображения относительной доступности приборов ВЭЖХ, оборудованных спектрофотометрическим детектором, использование этого сочетания приборов в методике определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в воздушную среду дифенилолпропана (ДФП), содержащегося в изделиях из поликарбоната, представляется вполне обоснованным.

3.3 Получение дифенилолпропана и его гомологов

Поскольку ГСО ВРА труднодоступны, для исследования возможности анализа был осуществлён синтез ДФП, и его ближайшего гомолога – бисфенола Ф (рисунок 3), по общеизвестной методике.

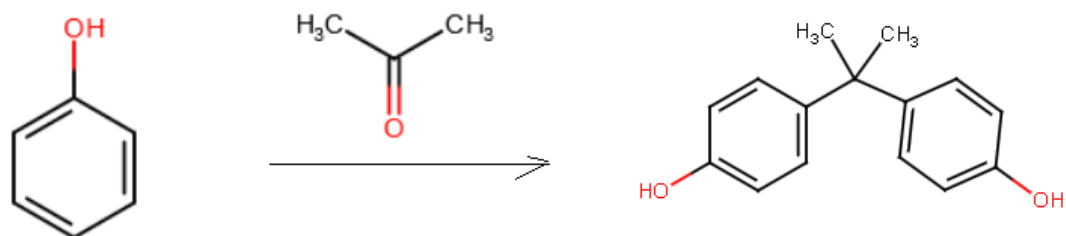


Рисунок 3 – Синтез бисфенола А

Синтез проводили по методике [Миронов В.Ф. (ред.) *Мономеры для поликарбонатов*. Москва, НИИТЭХИМ, 1975. - 80 с. *Обзорная информация. Серия: Производство мономеров*] путем конденсации фенола с ацетоном в присутствии каталитического количества соляной кислоты: 5 г фенола (0,05 моль) растворили в 1,54 г ацетона (0,027 моль) и при перемешивании добавили 0,1 г соляной кислоты. Реакционная смесь выдерживалась в течение 48 ч. Полученная кристаллическая масса темно-коричневого цвета очищалась перекристаллизацией из воды. Выход составил 3,3 г белых кристаллов. $T_{пл.}$ (158 – 162) °С. Состав продукта был подтвержден газовой хроматографией.

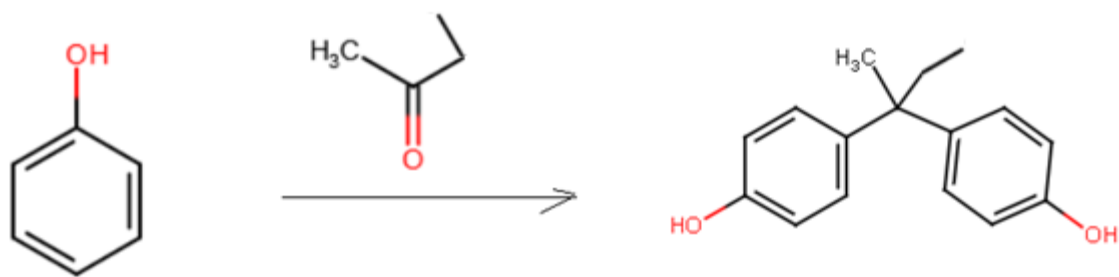


Рисунок 4 – Синтез бисфенола Б

Синтез проводили по методике [Миронов В.Ф. (ред.) Мономеры для поликарбонатов. Москва, НИИГЭХИМ, 1975. - 80 с. Обзорная информация. Серия: Производство мономеров] путем конденсации фенола с метилэтилкетонем в присутствии каталитического количества соляной кислоты: 5 г фенола (0,05 моль) растворили в 1,92 г свежеперегнанного метилэтилкетона (0,027 моль) и при перемешивании добавили 0,1 г соляной кислоты. Реакционная смесь выдерживалась в течение 48 часов. Полученная кристаллическая масса темно-коричневого цвета очищалась перекристаллизацией из воды. Выход составил 2,1 г белых кристаллов, $T_{пл.}$ (120 – 124) °С. Состав продукта был подтвержден газовой хроматографией (рисунок 4).

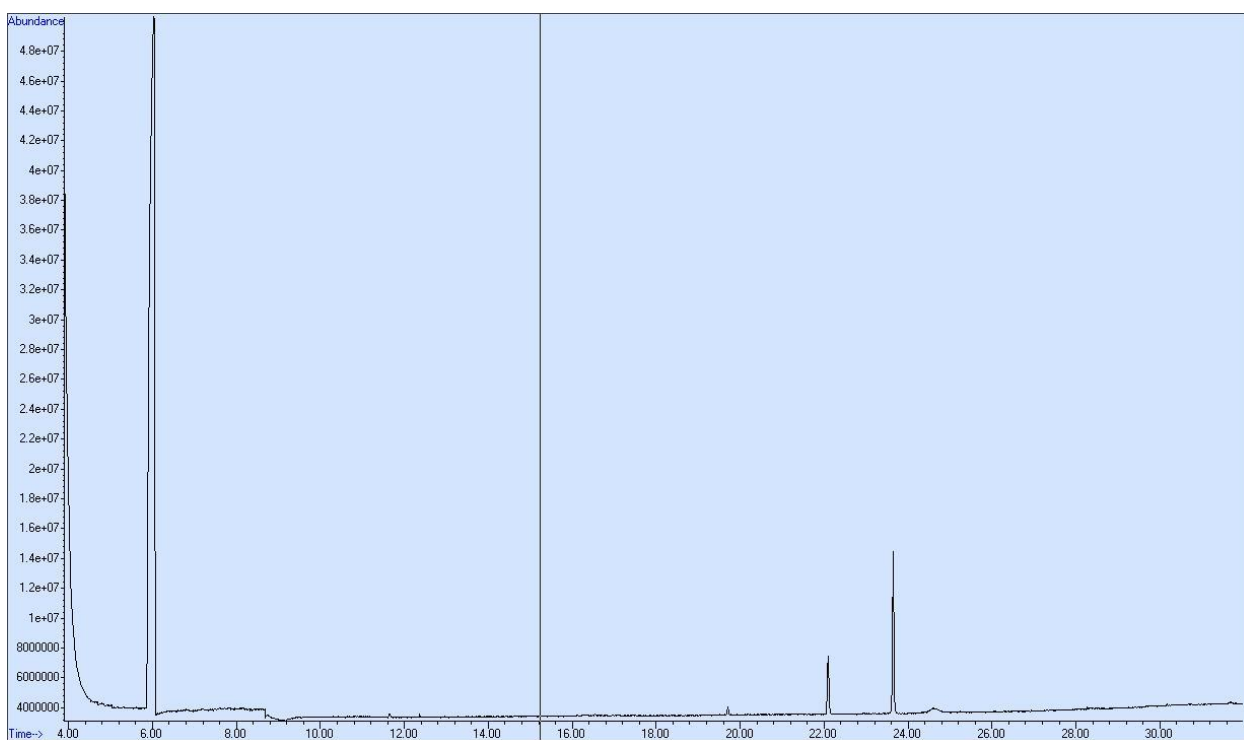


Рисунок 5 – ГХ реакционной смеси, содержащей бисфенол А

3.4 Спектроскопическое исследование UV-Vis

Характер спектров органических соединений в значительной степени определяется природой растворителя, в котором они находятся. Для надёжной идентификации сигнала ДФП на спектрометрическом детекторе были исследованы UV-Vis спектры его растворов в потенциальных элюентах ВЭЖХ на приборе Shimadzu UV-1800.

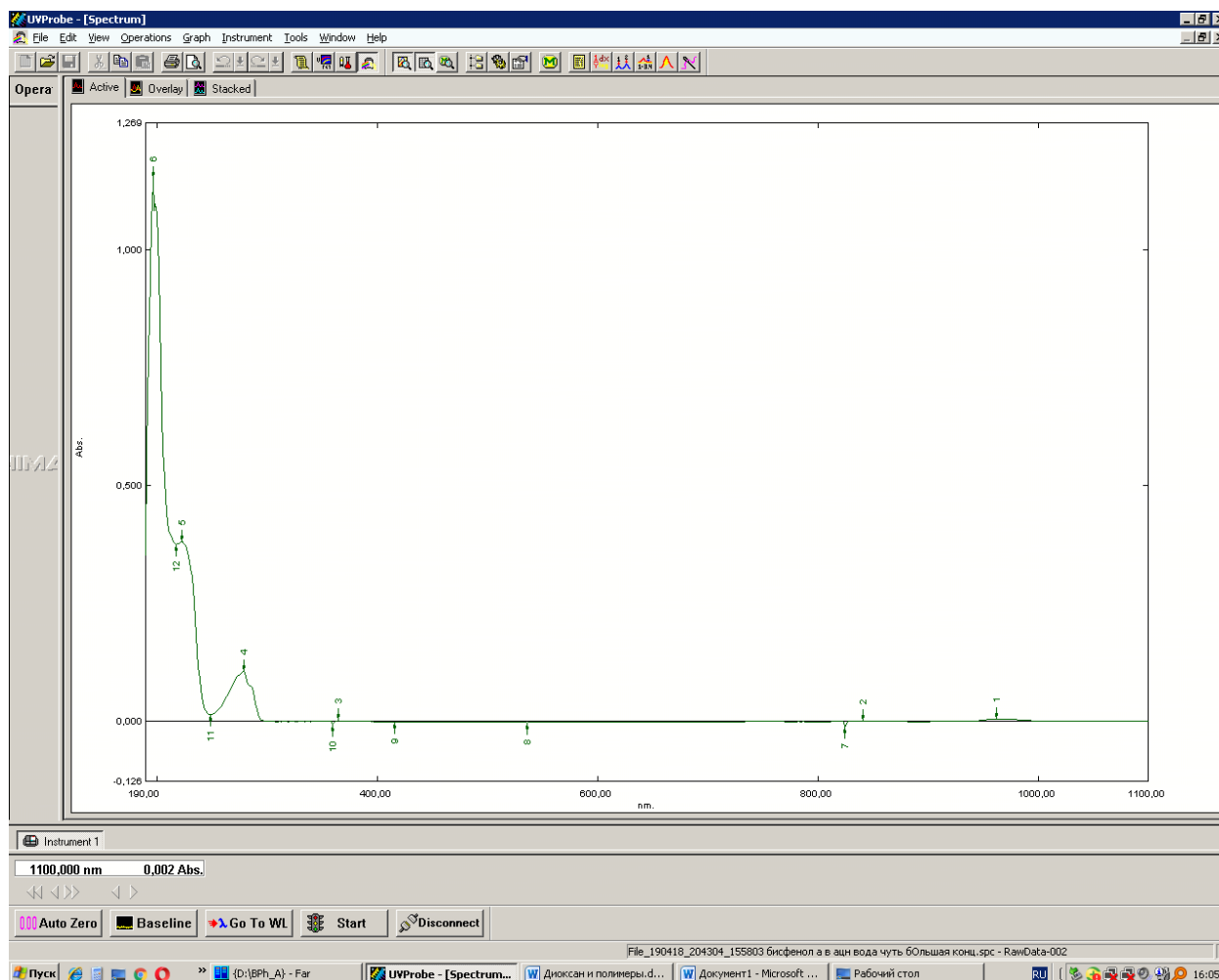


Рисунок 6 – Спектр ДФП в водно-ацетонитриловом растворе

Водные растворы ацетонитрила обладают сравнительно низкой токсичностью и отличными хроматографическими и спектрофотометрическими характеристиками [О. Б. Рудаков, Е.А. Хорохордина, Л.В. Рудакова, Е.Н. Гроше. *Ацетонитрил – уникальный растворитель для жидкостной хроматографии и экстракции. // Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация, 2015, № 3, с. 41-46*]. Ацетонитрил широко распространен, дешев и используется во многих методиках хроматографического определения БФП.

Анализ полученных спектров показывает, что длина волны 230 нм пригодна для определения интенсивности сигнала ДФП на ВЭЖХ, несмотря на то, что длина волны

поглощения реагента близка к таковой растворителя, т.к. других интенсивных линий в спектре не наблюдается.

3.5 Оптимизация ВЭЖХ

Для исследования был применен хроматограф жидкостный типа Shimadzu LC-20 Prominence со спектрофотометрическим детектором SPD-20AV, укомплектованный колонкой хроматографической с неподвижной фазой C18 длиной 150 мм и диаметром 4,6 мм Promosil C18, 5 мкм, 100 Å, 4,6×150 мм, шприцем вместимостью 20 мм³, со штатным программным обеспечением.

При оптимизации условий ВЭЖХ был применен метод вероятностно-детерминированного планирования эксперимента [В.П. Малышев Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента. – Алматы, изд. Наука (1981)], хорошо зарекомендовавший себя при настройке приборов физико-химического анализа [*Optimization of coal tar gas chromatography conditions using probabilistic-deterministic design of experiment Fomin, V.N., Aynabaev, A.A., Kaykenov, D.A., ...Turovets, M.A., Kelesbek, N.K. Bulletin of the Karaganda University Chemistry Series this link is disabled, 2021, 104(4), pp. 39–46; OPTIMIZATION OF THE PARAMETERS OF A LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROMETER (LIBS) USING PROBABILISTIC-DETERMINISTIC DESIGN OF EXPERIMENT | Оптимизация параметров лазерно-искрового эмиссионного спектрометра с применением вероятностно-детерминированного планирования эксперимента Fomin, V.N., Aldabergenova, S.K., Rustembekov, K.T., ...Dik, A.V., Saulebekov, D.M. Industrial Laboratory. Materials Diagnostics, 2021, 87(5), pp. 14–19*].

В качестве варьируемых факторов в плане эксперимента выступили содержание воды в элюенте (смесь ацетонитрил – вода), температура колонки и скорость подачи элюента. Каждый из факторов варьировали на трёх уровнях. Позиция четвертого фактора оставалась вакантной. Оптимизируемыми факторами выступали разрешающая способность системы (улучшение селективности) и интенсивность сигнала ДФП (улучшение чувствительности). Для приближения к реальным объектам использовался не чистый бисфенол Ф, а содержащая его реакционная смесь (таблица 2).

Таблица 2 – Факторы и уровни

№ фактора	Фактор	Обозначение	Тип	№ вида зависимости	Уровень 1	Уровень 2	Уровень 3
1	<i>W</i>	<i>X1</i>	<i>N</i>	3	0,3	0,5	0,6
2	<i>T, K</i>	<i>X2</i>	<i>N</i>	1	313	323	333

3	V , см ³ /мин	X3	N	9	0,4	0,5	0,6
4	V_{acant}	X4	V	1	1	2	3

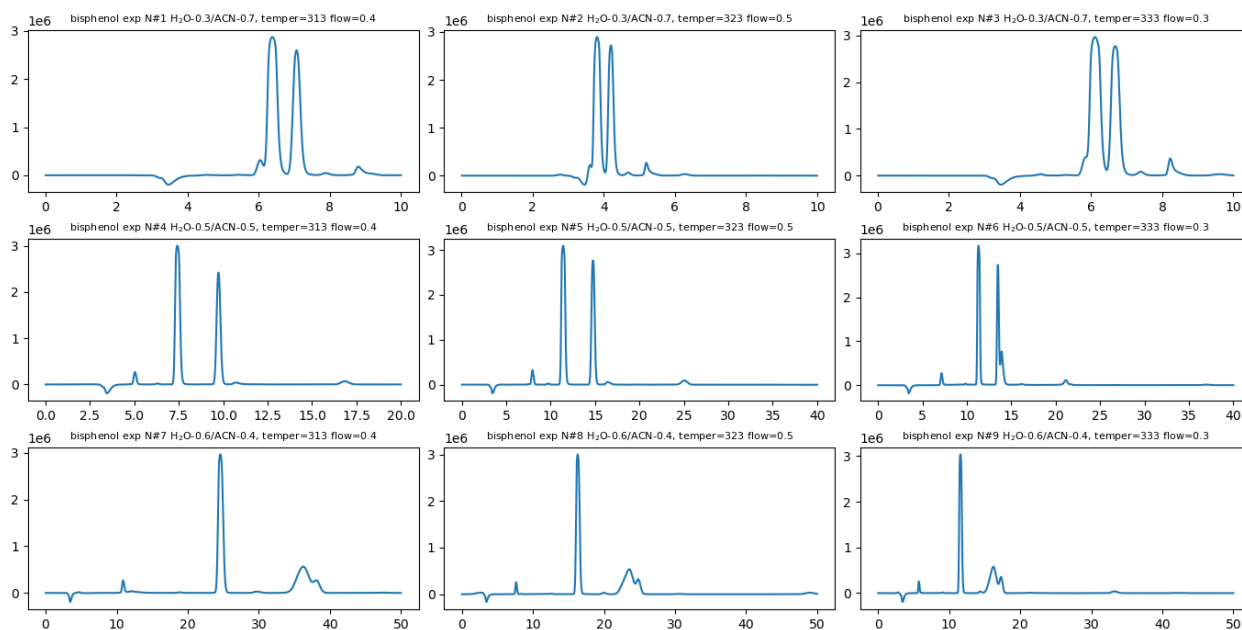


Рисунок 7 – Хроматограммы смеси бисфенолов

Таблица 3 – План и результаты

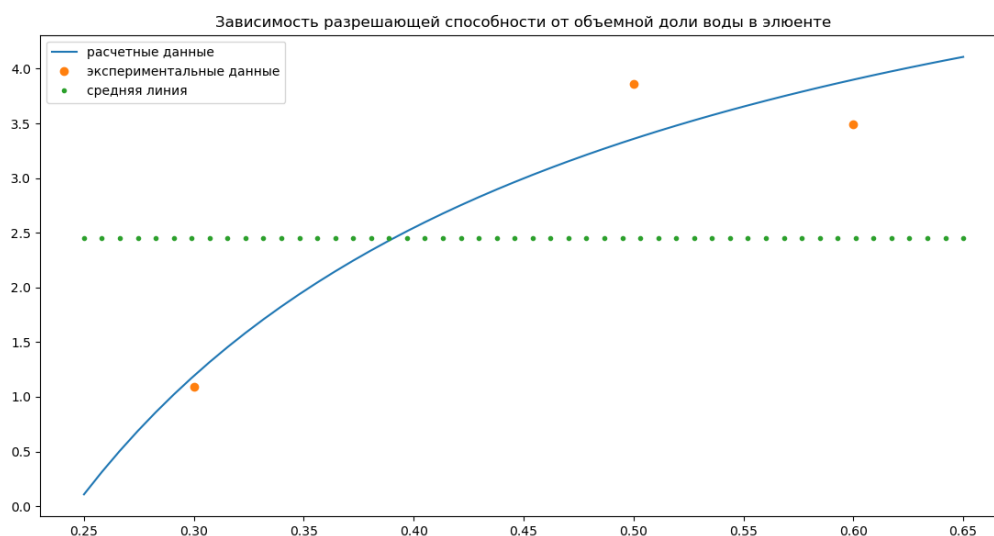
№ Опыта	Фактор 1	Фактор 2	Фактор 3	Фактор 4	Результат
1	0,3	313	0,4	1	1,3
2	0,3	323	0,5	2	1,04
3	0,3	333	0,6	3	0,96
4	0,5	313	0,5	3	4,08
5	0,5	323	0,6	1	3,74
6	0,5	333	0,4	2	3,78
7	0,6	313	0,6	2	3,7
8	0,6	323	0,4	3	3,86
9	0,6	333	0,5	1	2,99

Частные зависимости

Таблица 4 – Фактор 1. Содержание воды в смеси

№ опыта	Результат опыта	№ опыта	Результат опыта	№ опыта	Результат опыта
---------	-----------------	---------	-----------------	---------	-----------------

	1	1,3	4	4,08	7	3,7
	2	1,04	5	3,74	8	3,86
	3	0,96	6	3,78	9	2,99
Средн.		1,0908		3,8637		3,4953



$$Y = 6,608 - \frac{1,625}{X_1}$$

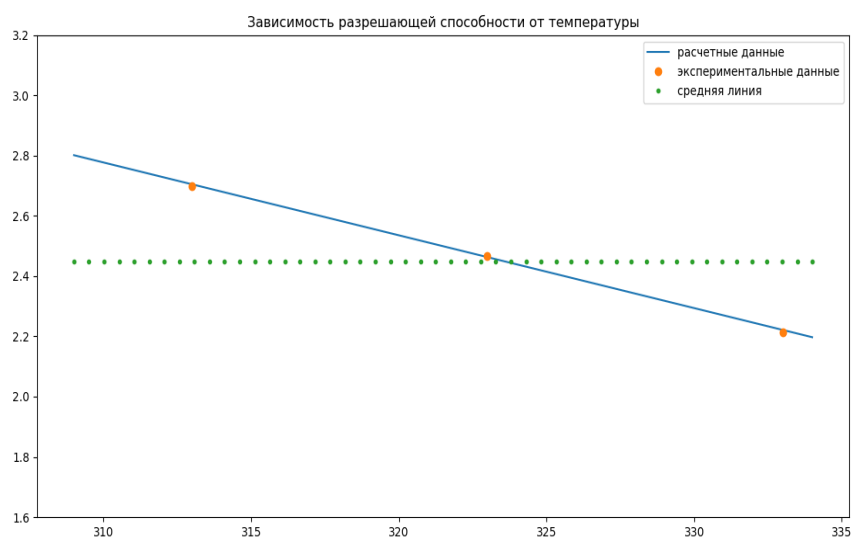
$$R = 0,9089$$

$$t_R = 5,2265$$

Рисунок 8 – Зависимость разрешающей способности от объемной доли воды в элюенте

Таблица 5 - Фактор 2. Т, К

	№ опыта	Результат опыта	№ опыта	Результат опыта	№ опыта	Результат опыта
	1	1,3	2	1,04	3	0,96
	4	4,08	5	3,74	6	3,78
	7	3,7	8	3,86	9	2,99
Средн.		2,6973		2,467		2,2138



$$Y = 10,27 - 0,02417X_2$$

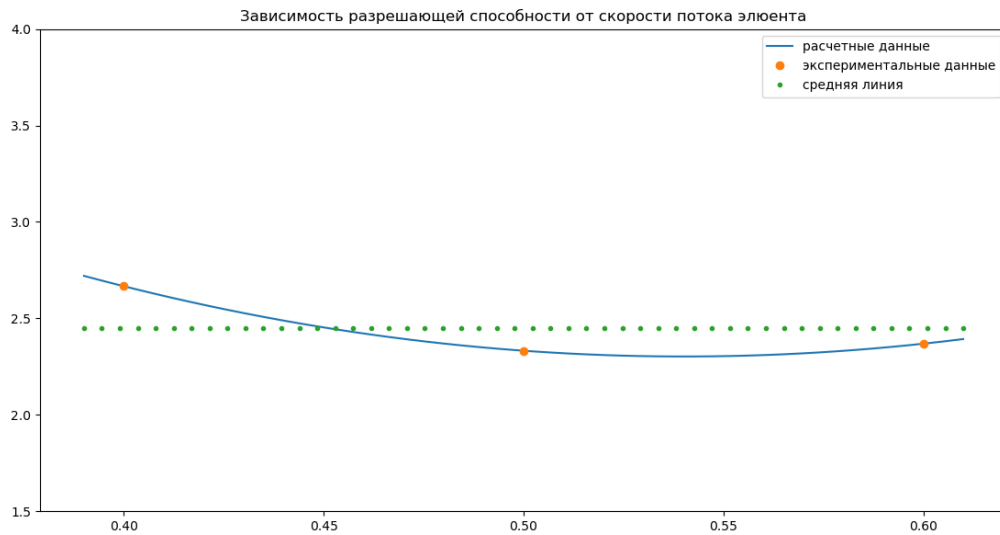
$$R = 0,9992$$

$$t_R = 624,7499$$

Рисунок 9 – Зависимость разрешающей способности от температуры

Таблица 6 – Фактор 3. V , см³/мин

	№ опыта	Результат опыта	№ опыта	Результат опыта	№ опыта	Результат опыта
	1	1,3	2	1,04	3	0,96
	6	3,78	4	4,08	5	3,74
	8	3,86	9	2,99	7	3,7
Средн.		2,6669		2,3323		2,3684



$$Y = 18,54X_3^2 - 20,03X_3 + 7,712$$

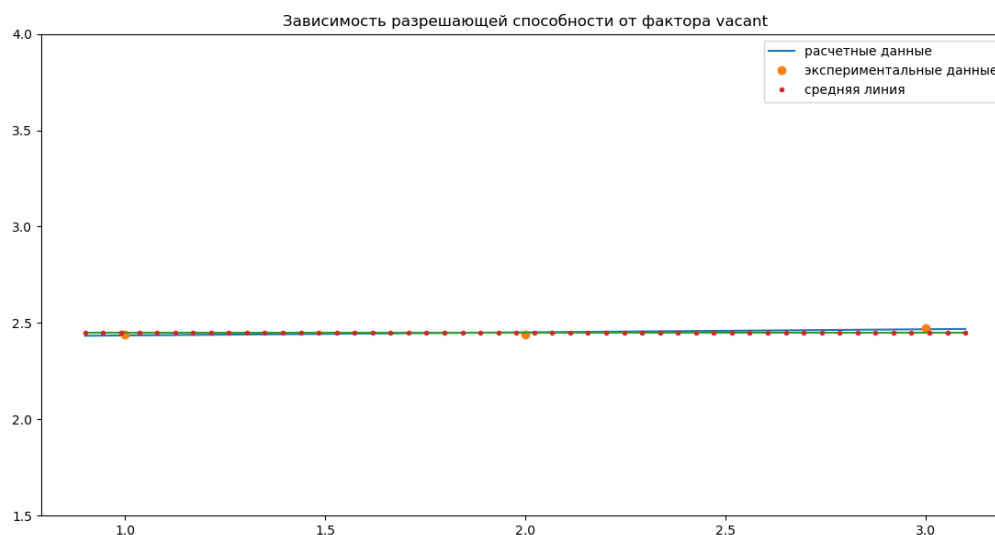
$$R = 1,0000$$

$$t_R = 1E100$$

Рисунок 10 – Зависимость разрешающей способности от скорости потока элюента

Таблица 7 – Фактор 4. Вакантный фактор

	№ опыта	Результат опыта	№ опыта	Результат опыта	№ опыта	Результат опыта
	1	1,3	2	1,04	3	0,96
	5	3,74	6	3,78	4	4,08
	9	2,99	7	3,7	8	3,86
Средн.		2,4406		2,441		2,4727



$$Y = 2,419 + 0,01605X_4$$

$$R = 0,7202$$

$$t_R = 1,4963$$

Рисунок 11 – Зависимость разрешающей способности от фактора vacant

Вакантный фактор описывается прямой, близкой к линии средних значений, что говорит об отсутствии выбросов в экспериментальных данных и позволяет использовать при получении частных зависимостей интерполирующие функции.

Таблица 8 – Результаты эксперимента и расчета

№ Опыта	Результат	Вычислено
1	1,3	1,4858
2	1,04	1,19
3	0,96	1,09
4	4,08	3,5252
5	3,74	3,2661
6	3,78	3,3034
7	3,7	4,1497
8	3,86	4,2455
9	2,99	3,3617

Формула зависимости:

$$Y = \frac{(6,608 - \frac{1,625}{X_1})(10,27 - 0,02417X_2)(18,54X_3^2 - 20,03X_3 + 7,712)}{6,0094}$$

$$R = 0,929$$

$$tR = 15,1674$$

Решение полученного обобщенного уравнения при $Y \approx 2$ методом перебора вариантов позволяет получить условия хроматографирования, в которых надёжно разделяются аналитические сигналы целевого ДФП и его гомолога – бисфенола Ф.

Совместное решение обоих уравнений для разрешающей способности около 2 и максимальной интенсивности пика ДФП позволяет выбрать оптимальные условия хроматографирования: определен оптимальный состав элюента – ацетонитрил - вода в соотношении (1 : 1), скорость элюента – 0,6 см³/мин, температура колонки 50°С, колонка Promosil C18, 5 мкм, 100 Å, 4.6×150 мм, шприцем вместимостью 20 мм³, с программным обеспечением.

3.6 Исследование воспроизводимости хроматограмм

Раствор смеси бисфенолов хроматографировали в десяти повторностях при найденных оптимальных условиях. Хроматограммы почти совпадают (рис. 7). Значения разрешающей способности и интенсивности сигнала ДФП совпадают с предсказанными моделью ВДПЭ, что подтверждает возможность применения метода при оптимизации процесса в случае применения другого оборудования или элюента.

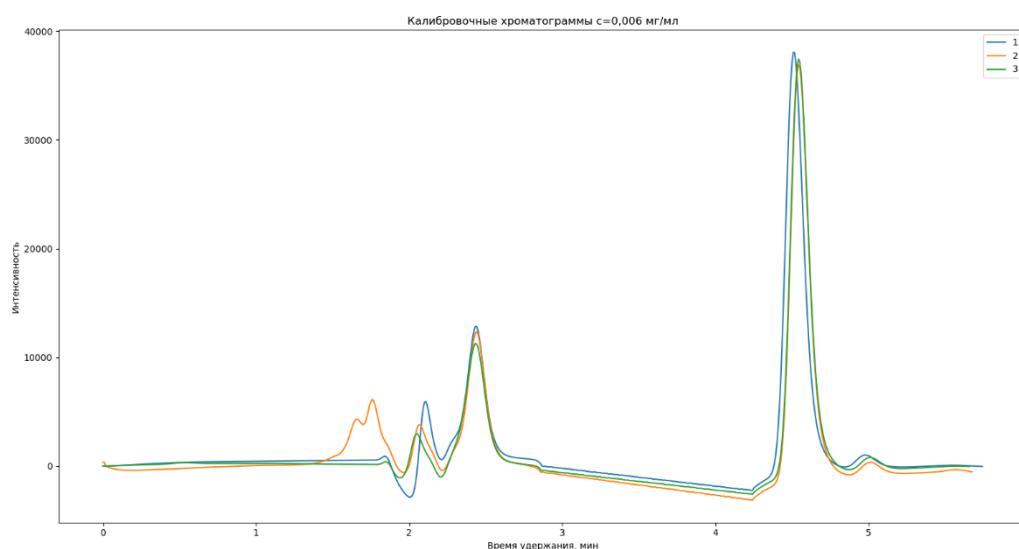


Рисунок 12 – Хроматограммы смеси, содержащей заданное количество ДФП и следы фенола.

После завершения этого этапа по стандартным растворам проводили калибровку для использования в ходе количественного анализа.

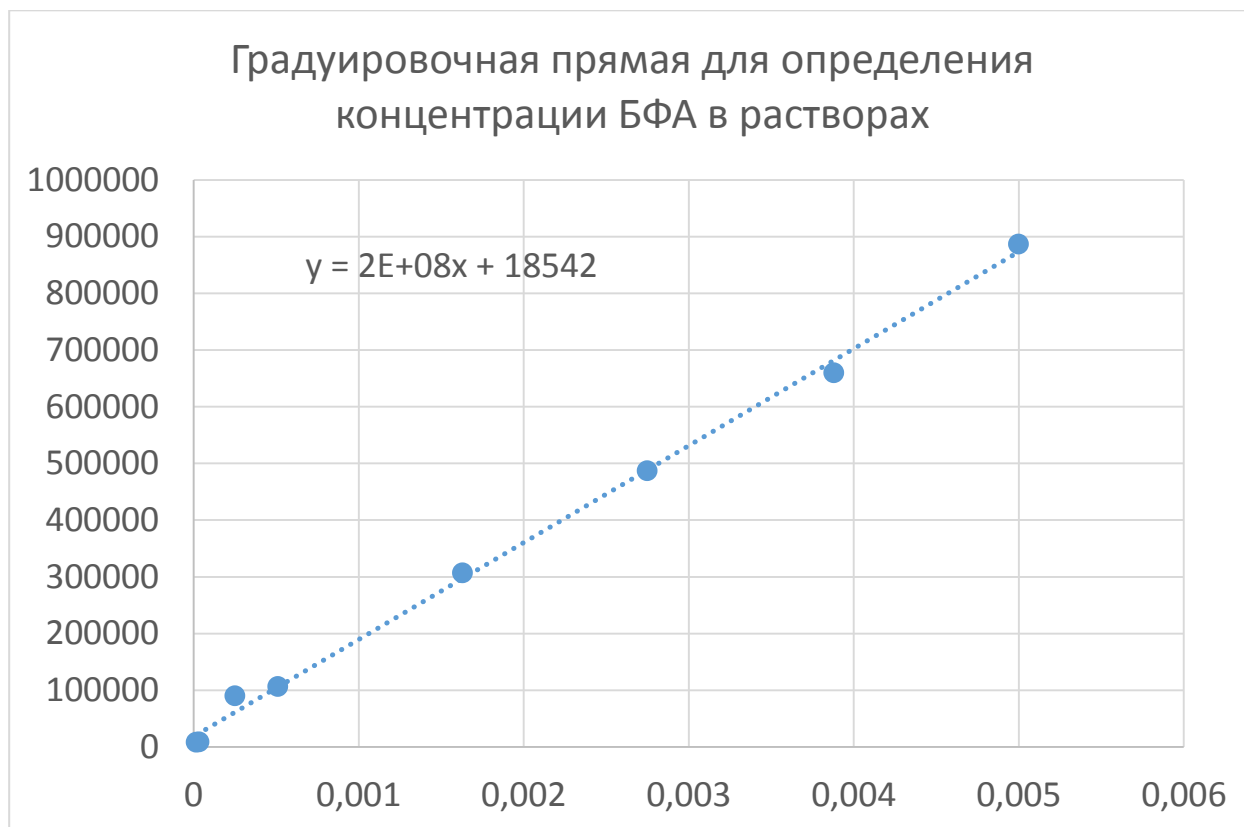


Рисунок 13 – Градуировочная прямая для определения концентрации БФА в растворах

$$X = (48604 - 18542) / 2e+08 = 0.00015031$$

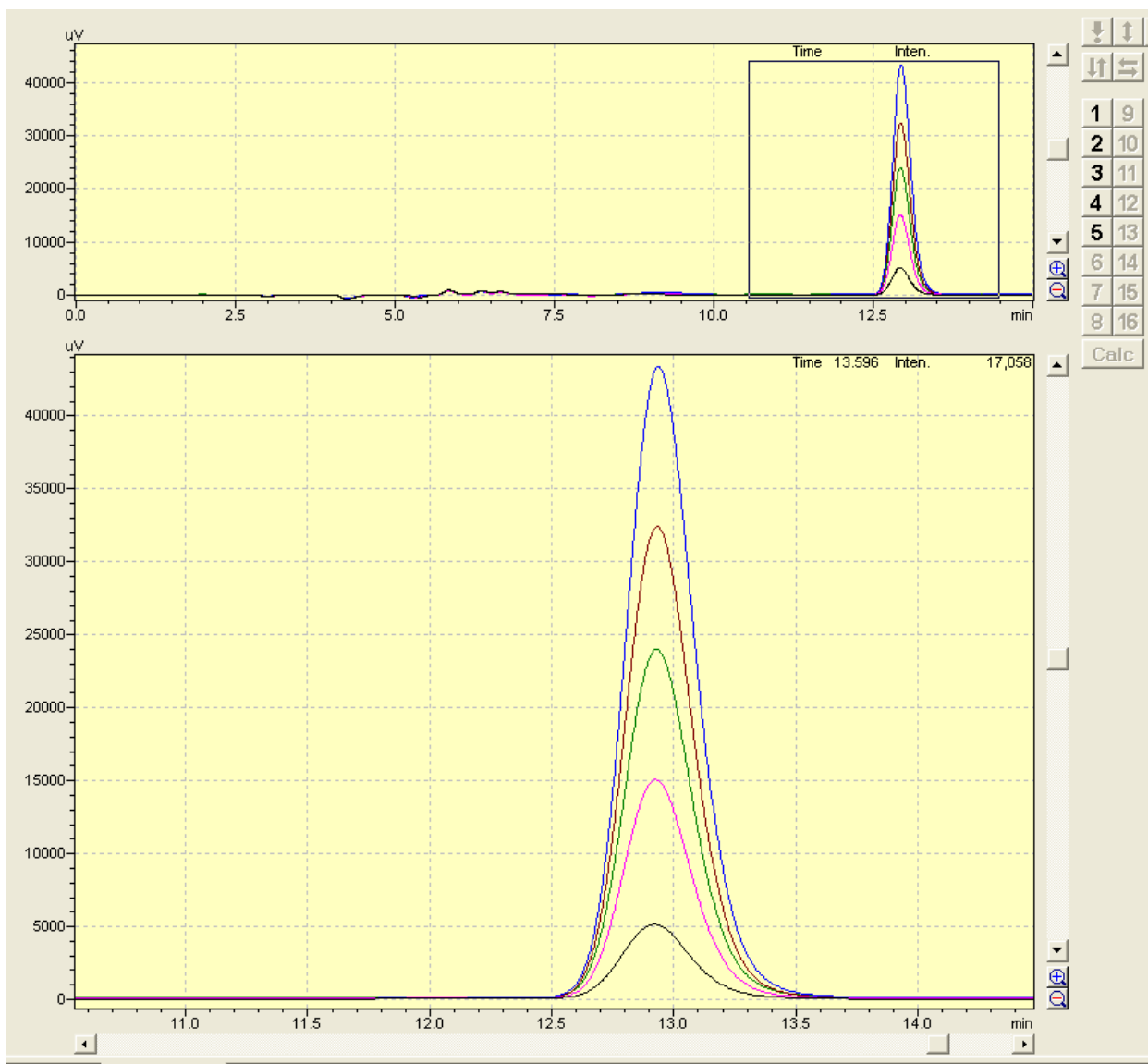


Рисунок 14 – Хроматограммы растворов с разными концентрациями БФА
 0.000515 мг/мл, 0.00163 мг/мл, 0.00275 мг/мл, 0.00388 мг/мл, 0,00388 мг/мл

3.7 Полнота десорбции с фильтра

Один из существенных вопросов количественного определения различных веществ после предварительного концентрирования на сорбенте: насколько полной может быть десорбция. Для определения полноты десорбции на фильтр из стекловолкна микрошприцем наносили 5, 10, 15 или 20 мм³ спиртового раствора ДФП с концентрацией 0,003 мг/см³. После высушивания фильтров в течение суток их экстрагировали этанолом объёмом 2 см³ (диаметром 13 мм) или 4 см³ (диаметром 37 мм). Экстракты хроматографировали. Параллельно хроматографировали растворы, приготовленные разбавлением 5, 10, 15 или 20 мм³ спиртового раствора ДФП с концентрацией 0,003 мг/см³ до 2 см³ спиртом.

Результаты анализа показывают, что степень десорбции во всех случаях превышает 97%, и несколько возрастает с ростом объема использованного раствора ДФП.

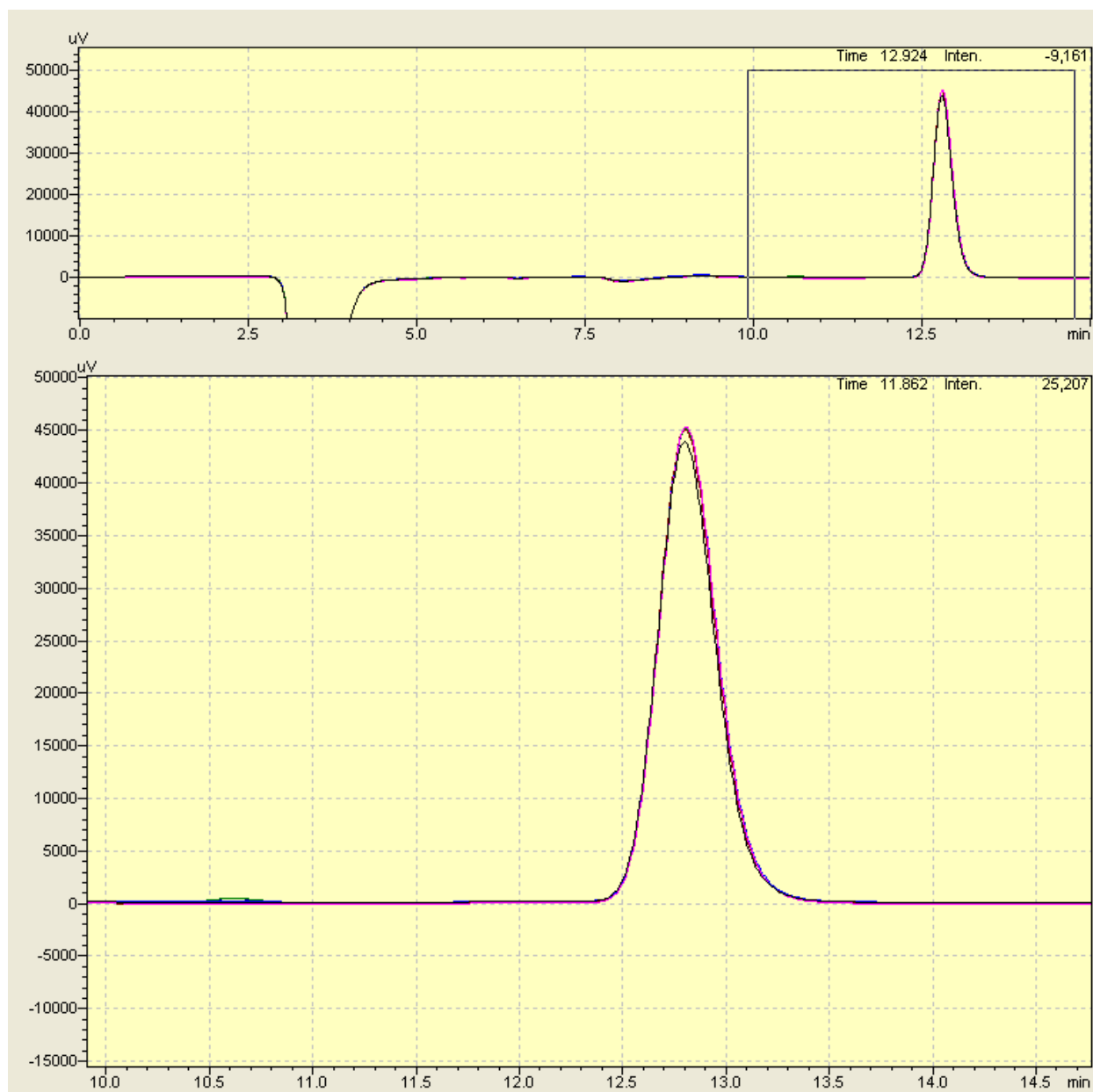


Рисунок 15 – Полнота вымывания пробы из фильтра

3.8 Полнота сорбции

Для оценки полноты сорбции последовательно с фильтром к аспиратору подключалась колонка с активным сорбентом – активированным углем диаметром 5 мм и длиной слоя угля 3 см. В камеру помещали образец ДФП в виде бумажного фильтра, пропитанного раствором 1 мг ДФП в 1 мл спирта, и проводили пробоотбор по разработанной методике. По завершении пробоотбора колонку элюировали 10 мл спирта, упаривали до 1 мл и хроматографировали. При этом сигнал ДФП на хроматограмме не обнаруживался.

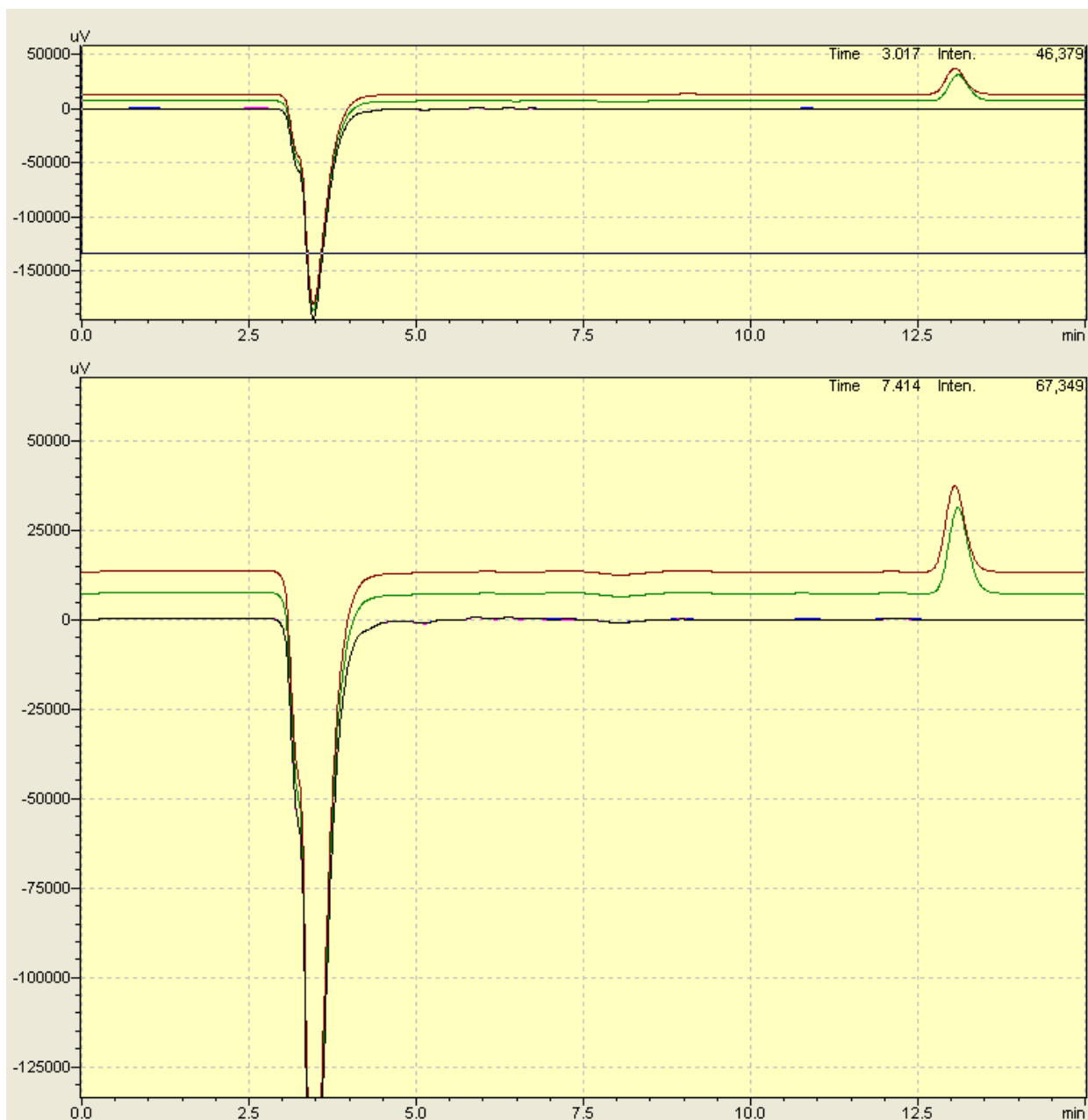


Рисунок 16 – Исследование полноты сорбции фильтра

3.9 Проверка работы на реальных образцах

На этапе апробации предлагаемой МВИ были осуществлены эксперименты по определению уровня миграции, выраженной в единицах массовой концентрации, в воздушную среду дифенилолпропана, содержащегося в изделиях из поликарбоната. В качестве испытуемых объектов были выбраны следующие образцы:

- 1) Очки защитные из бесцветного поликарбоната с фиксирующей резинкой ТР/ТС 019/2011, производства РФ.

2) Очки защитные затемненные из поликарбоната с жёсткими дужками, ТР/ТС 019/2011, производства РФ.

3) Линейки канцелярские из бесцветного поликарбоната неизвестного производителя, КНДР.

Образцы были приобретены на одном из рынков г. Караганда.



Рисунок 17 – Общий вид климатической камеры с подключенным аспиратором



Рисунок 18 – Помещение образцов защитных очков



Рисунок 19 – Образец голубые защитные очки

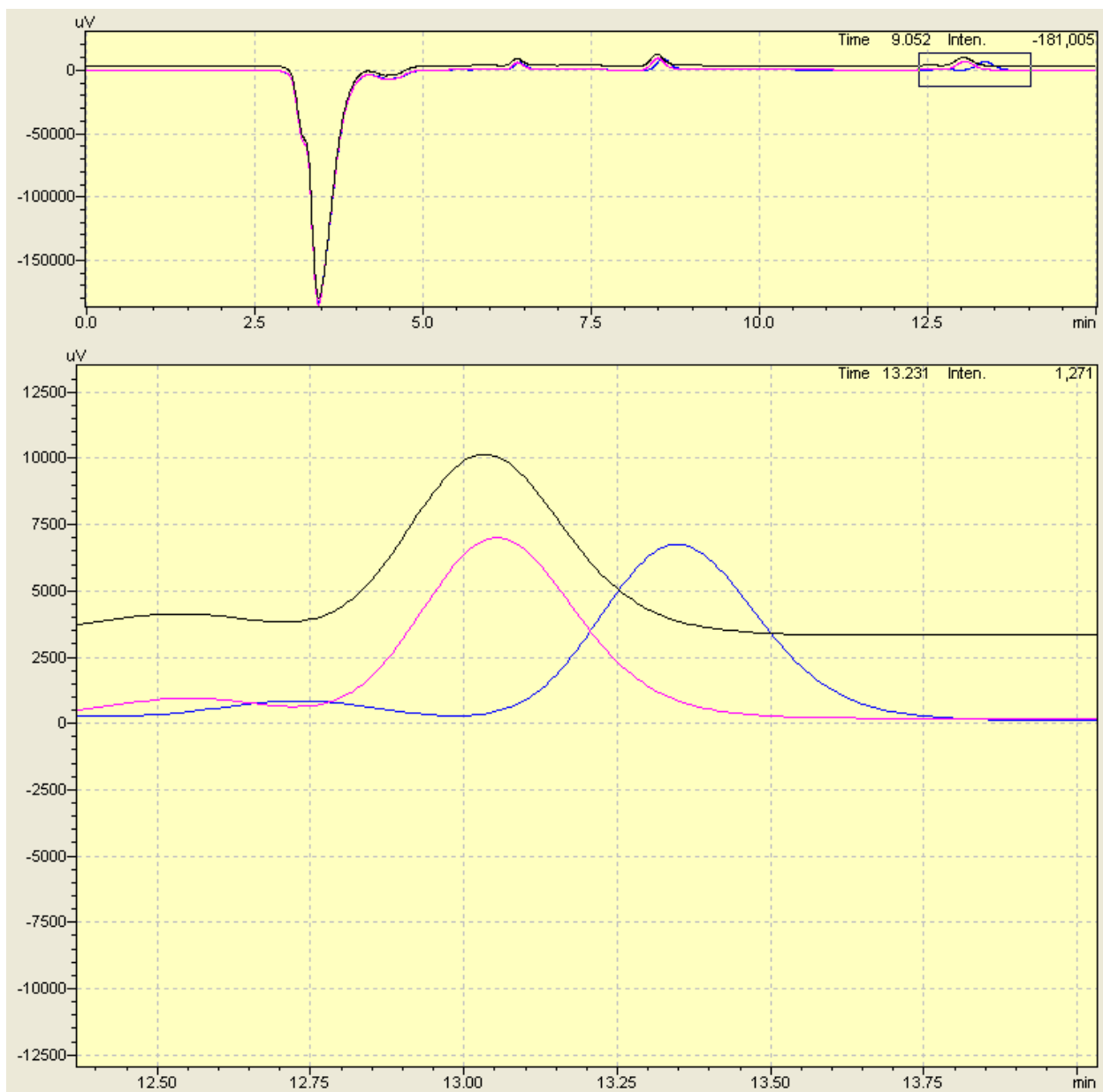


Рисунок 20 – Хроматограммы для определения концентрации БФА в образце «Голубые очки»



Рисунок 21 – Образец затемнённые защитные очки

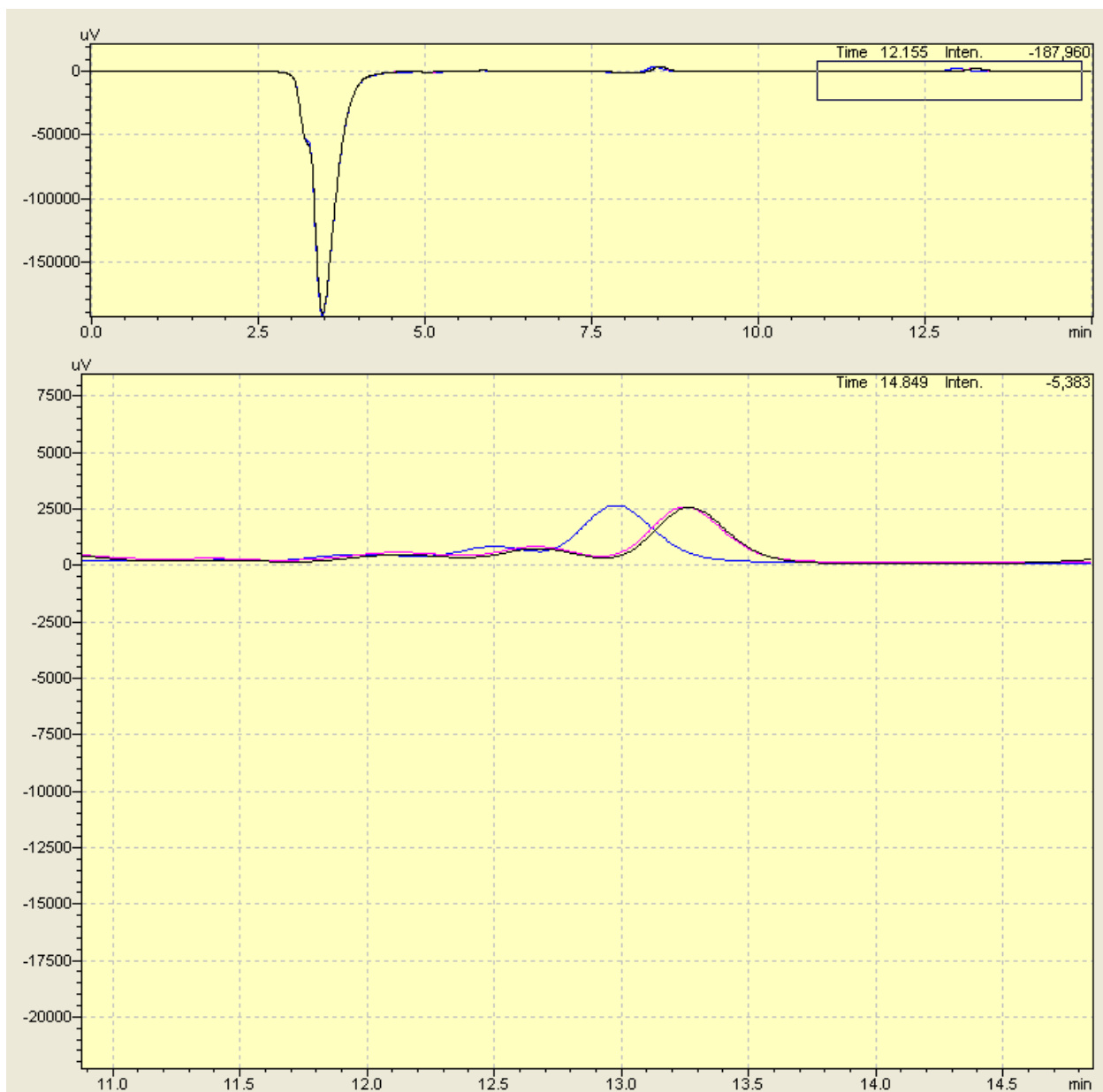


Рисунок 22 – Хроматограммы для определения концентрации БФА в образце «Темные очки»



Рисунок 23 – Образец линейки 20 см



Рисунок 24 – Образец линейки 30 см

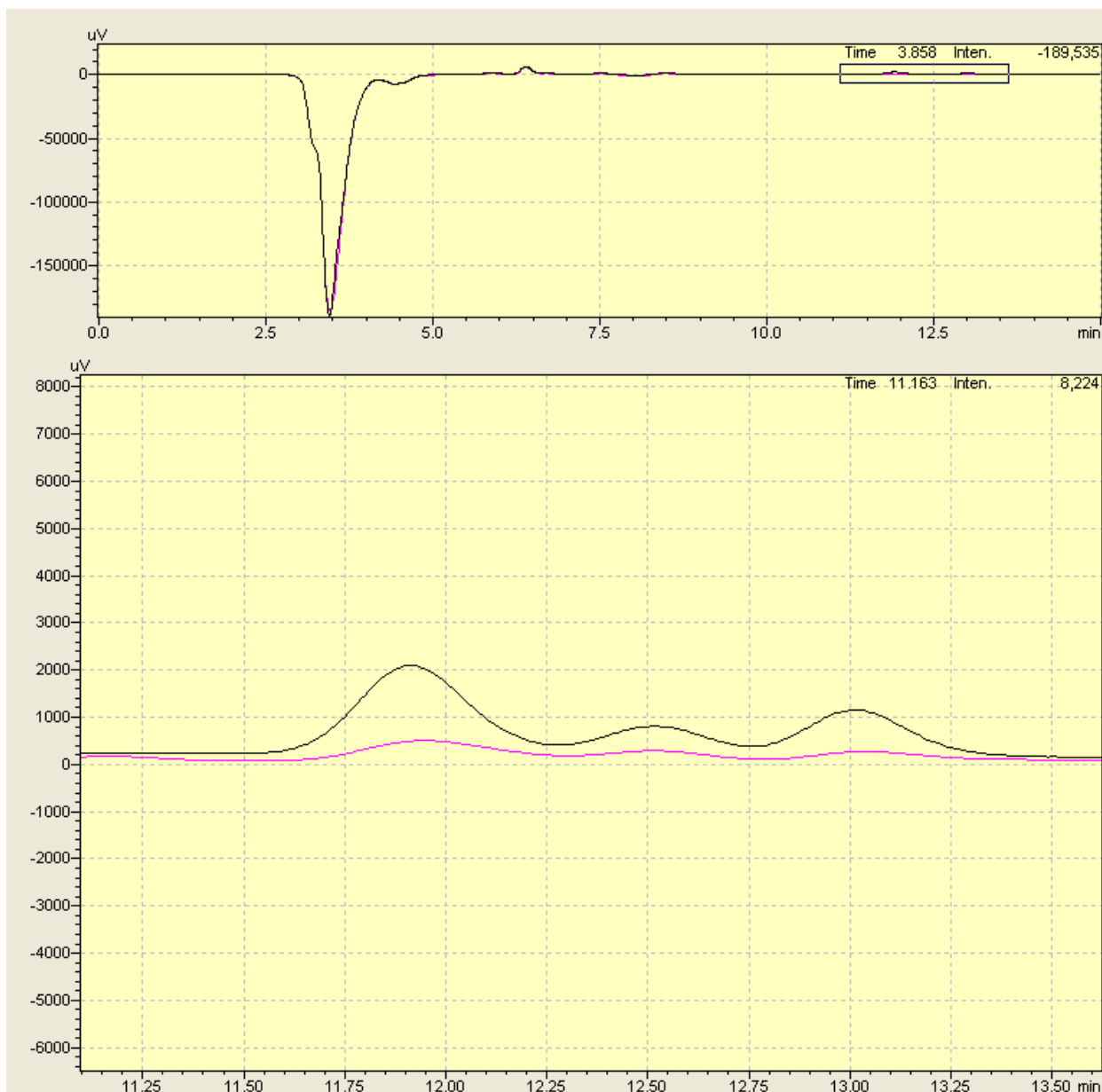


Рисунок 25– Хроматограммы для определения концентрации БФА в образцах «Линейка 20 см» и «Линейка 30 см»

Изучение миграции дифенилпропана в воздушную среду осуществлялось в собранном пробоотборнике (камере) собранном из полипропиленового короба объёмом 10л с крышкой, дополнительно уплотнённой вспененным полиэтиленом для обеспечения герметичности. Через пробоотборник прокачивался атмосферный воздух, пропущенный через фильтр с активированным углем. После каждого эксперимента короб трижды тщательно протирали новым куском хлопчатобумажной ткани, смоченной 96% этиловым спиртом и высушивали в закрытом виде путём прокачивания фильтрованного воздуха. Перед загрузкой опытных образцов из камеры осуществлялся отбор холостой пробы.

Перед выполнением измерений осуществлялась калибровка прибора и вычисление функции отклика

Условия пробоподготовки контролировались согласно МУК 4.1/4.3.2038-05 и для исследования анализируемых объектов (рисунок 12-14) составили: насыщенность воздуха – от 0,1 до 1 м²/м³, время экспозиции - 24 ч, температура экспозиции — (22 ± 2)°С, воздухообмен в климатической камере - 1 об./ч.

После кондиционирования в указанных условиях в течении 24ч в разрыв шланга аспирационного насоса устанавливался держатель со стекловолоконным фильтром и осуществлялась прокачка воздуха со скоростью 0,5 л/мин в течении 120 минут.

После аспирации пробы воздуха фильтр вынимают из держателя и пинцетом помещают в емкость с 2 см³ таким образом, чтобы спирт этиловый полностью закрывал фильтр. Емкость закрывали, помещали в заполненную водой ультразвуковую ванну и подвергали ультразвуковому воздействию при комнатной температуре в течение 1 мин. Затем фильтр аккуратно вынимали, выжимая пинцетом. Полученный экстракт плотно закрывали крышкой и сразу выполняли измерения.

Расчет уровня миграции ДФП в воздушную среду проводили по формуле

$$C_s = \frac{1000 \cdot A_g \cdot V_f}{(RF_{cs} \cdot V_g \cdot V_i)}, \quad (7)$$

где V_f- общий объем экстракта - 2 см³;

V_g- объем пробы воздуха - 60 дм³;

V_i - аликвота экстракта, введенного в хроматограф - 20 мм³.

За окончательный результат измерений уровня миграции ДФП в воздушную среду принимали среднее арифметическое пяти параллельных измерений.

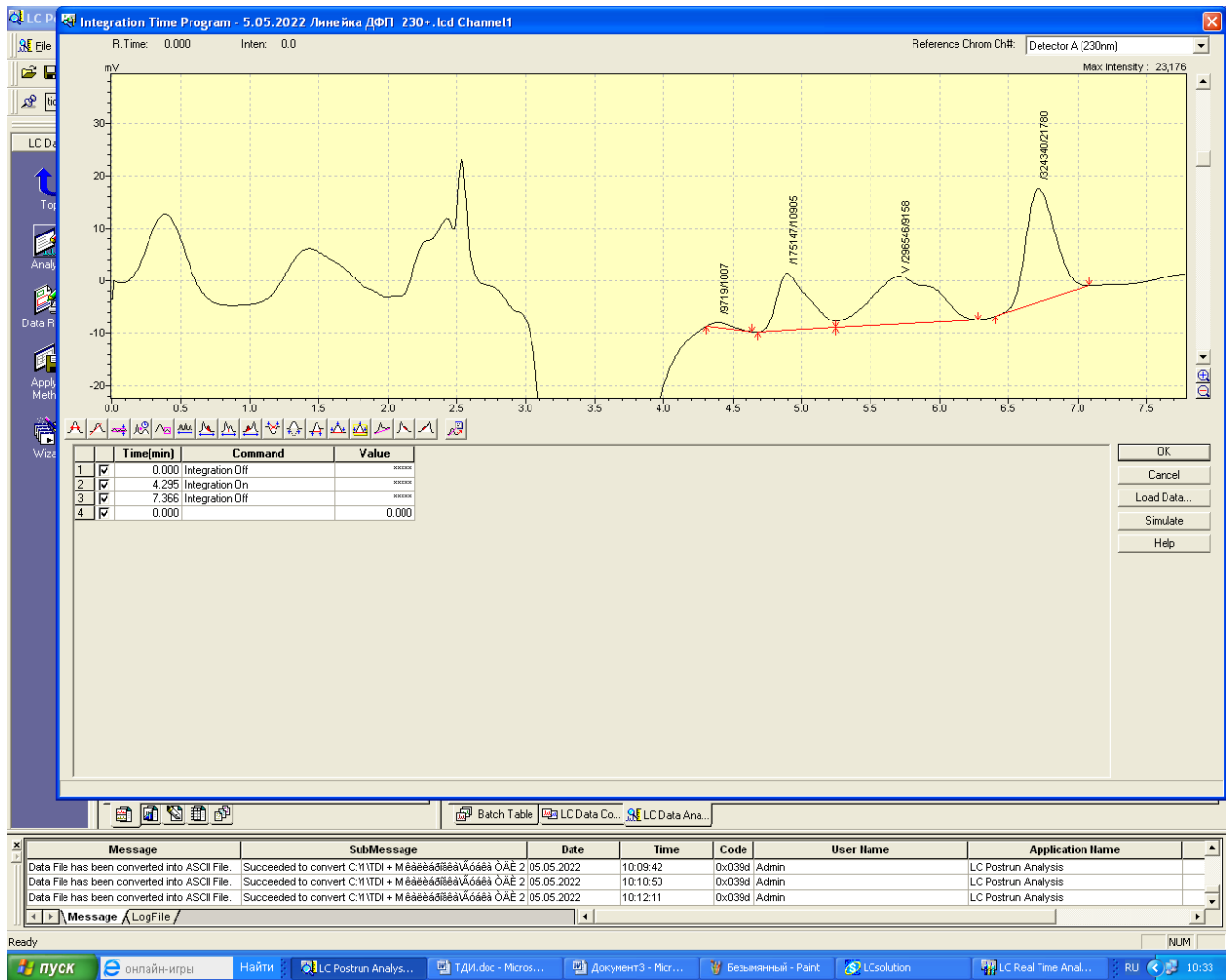


Рисунок 26– Хроматограмма экстракта фильтра, линейка 30 см.

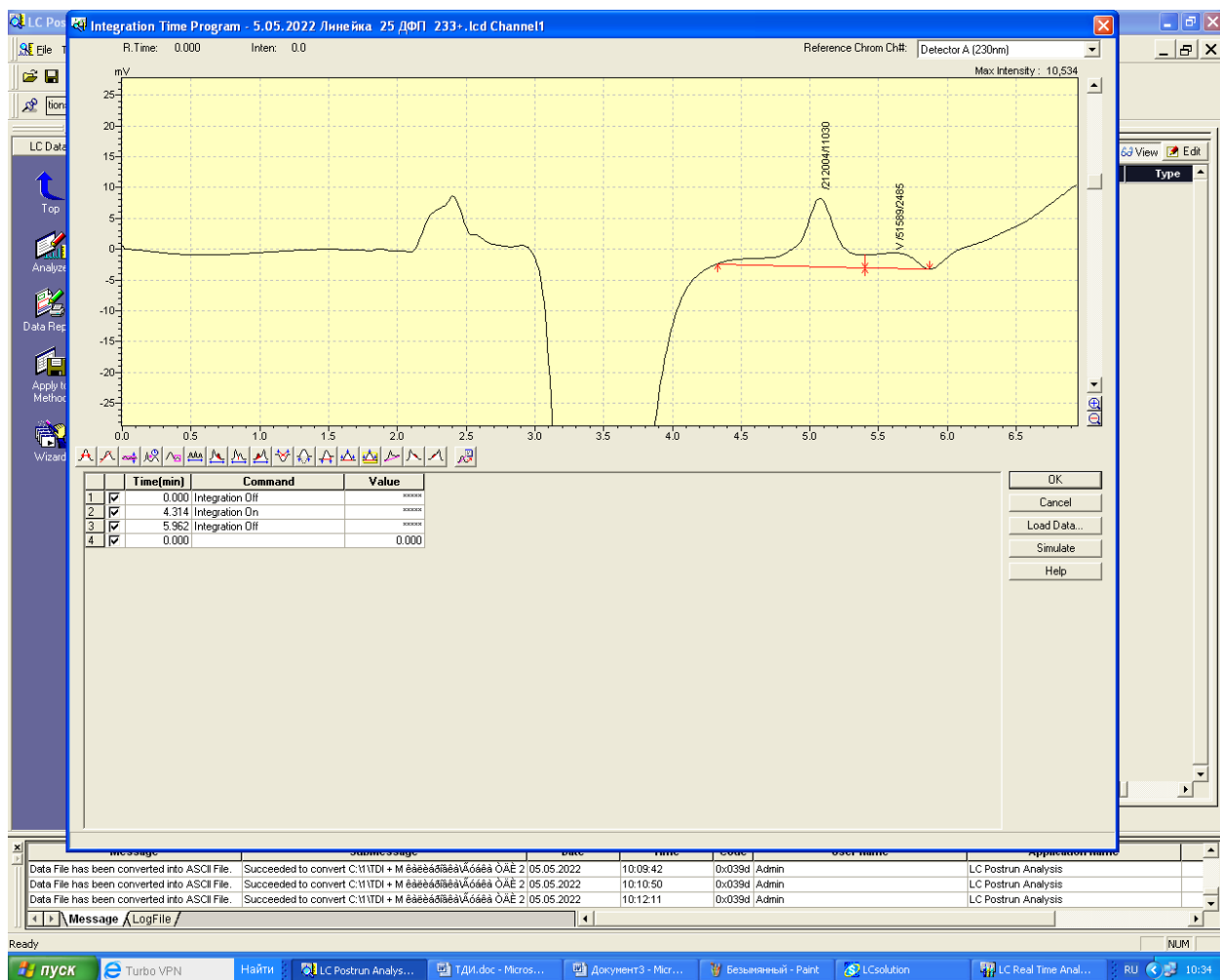


Рисунок 27– Хроматограмма экстракта фильтра, линейка 20 см.

Образец	результаты измерений					среднее	СКО	ОСКО, %
	1	2	3	4	5			
линейка	0.012918	0.012795	0.01218	0.01218	0.012426	0.0125	0.000344	2,75
линейка	0.010062	0.009859	0.010469	0.010266	0.010062	0.010144	0.000232	2,28

Метод стандартных добавок

Раствор ацтонитрил+вода с пробой образца «Темные очки» взят в объеме 1 мл .
Хроматограмма образца показала слабый пик с временем удержания 13,509 с площадью пика 48604 кв. ед.
Стандартная добавка имеет концентрацию 0.00127 мг/мл и объем 0,1 мл
Добавку в раствор с пробой повторили 3 раза и определяли площадь пика отклика

№	Время удерживания	Площадь пика
1	13.549	211890
2	13.585	331603
3	13.625	446531

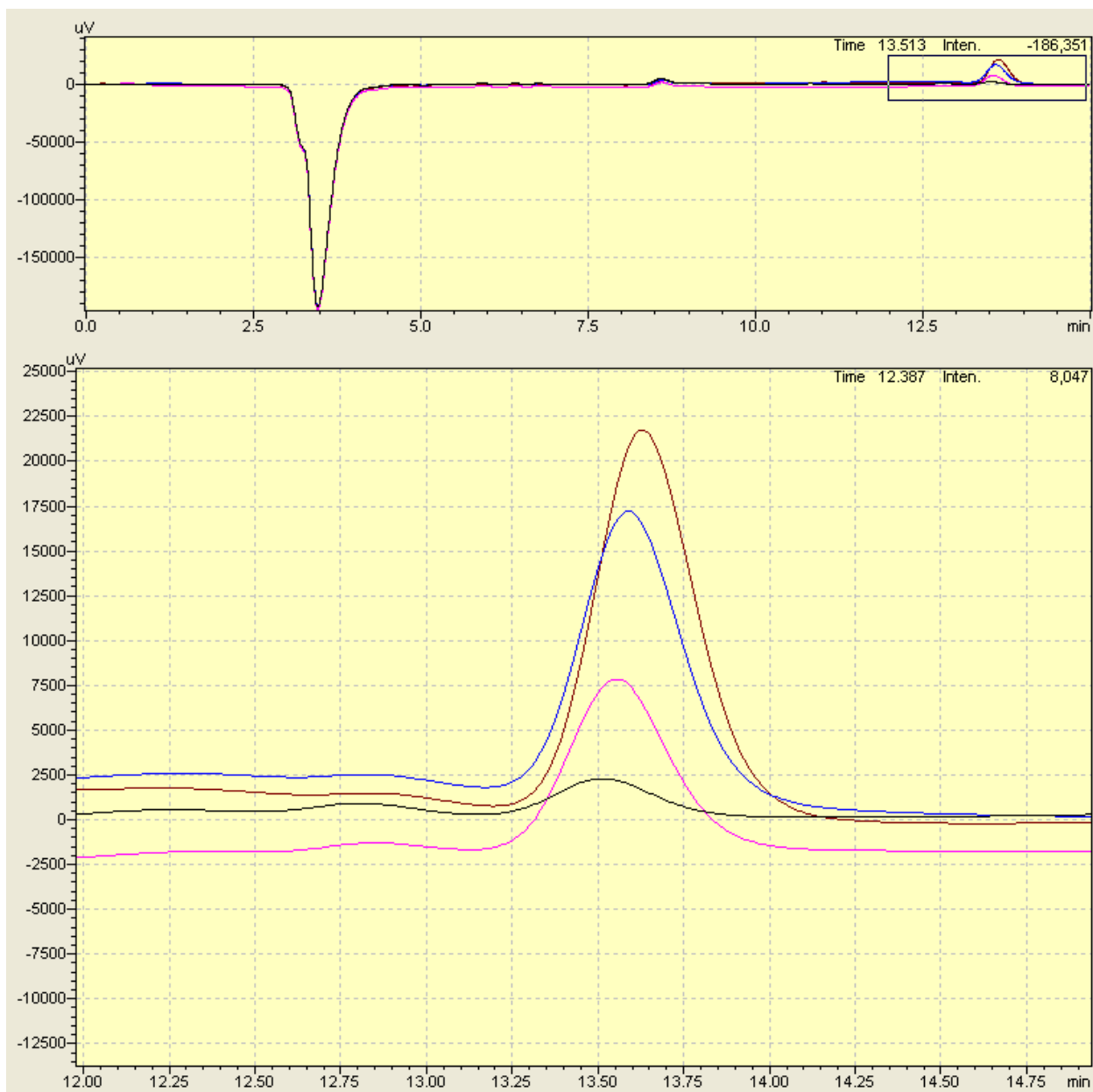


Рисунок 28– Хроматограммы для определения концентрации методом стандартных добавок. Хроматограмма черного цвета соответствует хроматограмме раствора образца «темные очки»

Далее по формуле

$$C_x = \frac{C_{доб} \cdot V_{доб} \cdot y_x}{(V_{доб} + V_x) \cdot y_{доб} - V_x \cdot y_x}$$

$$C_{x1} = 0.00003774 \text{ мг/мл}$$

$$C_{x2} = 0.00004356 \text{ мг/мл}$$

$$C_{x3} = 0.00004647 \text{ мг/мл}$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований получены следующие результаты:

1. Разработана методика на основе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации дифенилолпропана в воздушной среде.

2. Оптимизированы параметры высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофотометрическим детектированием: выбрана длины волны 230 нм, определен оптимальный состав элюента – ацетонитрил - вода в соотношении (1 : 1), скорость элюента – 0,6 см³/мин, температура колонки 50°С, колонка Promosil C18, 5 мкм, 100 Å, 4.6×150 мм, шприцем вместимостью 20 мм³, с программным обеспечением

3. Выбран пробоотборник в виде стекловолоконного фильтра с держателем для изучения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в воздушную среду ДФП, содержащегося в изделиях из поликарбоната.

4. В результате проведенных исследований был разработан проект методики выполнения измерений уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в воздушную среду ДФП, содержащегося в изделиях из поликарбоната, в целях применения и исполнения требований технического регламента Таможенного союза «О безопасности игрушек», в котором определены основные параметры проведения измерений.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Replogle, Jill Lawmakers to press for BPA regulation. California Progress Report.— 2009.- URL: http://web.archive.org/web/20090719130040/www.californiaprogressreport.com/2009/07/committee_succe.html.
- 2 Ubelacker, Sheryl Ridding life of bisphenol A a challenge. Toronto Star.-2008.-URL: https://www.thestar.com/life/health_wellness/2008/04/16/ridding_life_of_bisphenol_a_a_challenge.html.
- 3 Fiege, Helmut; Heinz-Werner Voges, Toshikazu Hamamoto, Sumio Umemura, Tadao Iwata, Hisaya Miki, Yasuhiro Fujita, Hans-Josef Buysch, Dorothea Garbe, Wilfried Paulus. Phenol Derivatives// Weinheim: Wiley-VCH (англ.)русск., 2002. — (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry). — doi:10.1002/14356007.a19_313.
- 4 Polycarbonate (PC) Polymer Resin. Alliance Polymers, Inc. <http://web.archive.org/web/20080705082513/www.alliancepoly.com/polycarbonate.asp>.
- 5 National Toxicology Program, U.S. Department of Health and Human Services. CERHR Expert Panel Report for Bisphenol A (PDF).- 2007.- <https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/ohat/bisphenol/bisphenol.pdf> (дата обращения 18 апреля 2008)
- 6 Biedermann, Sandra; Tschudin, Patrik; Grob, Koni. Transfer of bisphenol A from thermal printer paper to the skin (англ.) // Analytical and Bioanalytical Chemistry : journal. — Vol. 398, no. 1. — P. 571—576. — doi:10.1007/s00216-010-3936-9.
- 7 Erickson, Britt E. Bisphenol A under scrutiny (англ.) // Chemical and Engineering News (англ.)русск.: journal. — American Chemical Society, 2008. — 2 June (vol. 86, no. 22). — P. 36—39.
- 8 Byrne, Jane Consumers fear the packaging - a BPA alternative is needed now.-2008. - URL: <https://www.foodnavigator.com/Article/2008/09/22/Consumers-fear-the-packaging-a-BPA-alternative-is-needed-now>.
- 9 Biello D. Plastic (not) fantastic: Food containers leach a potentially harmful chemical (англ.) // Scientific American : magazine. — Springer Nature, 2008. — 19 February (vol. 2).
- 10 FDA Update on Bisphenol A for Use in Food Contact Applications: January 2010.- URL: <https://www.fda.gov/food/food-additives-petitions/bisphenol-bpa-use-food-contact-application>.
- 11 Еврокомиссия запретила кормить младенцев из бутылочек с бисфенолом А — МедНовости —2010.- URL: <https://medportal.ru/mednovosti/evrokomissiya-zapretila-kormit-mladentsev-iz-butylochek-s-bisfenolom-a/>.

12 Ackerman LK et al. Determination of bisphenol A in US infant formulas: updated methods and concentrations// Journal of Agricultural and Food Chemistry.- 2010.- № 58.- P. 2307–2313.

13 Adachi T et al. Promoting insulin secretion in pancreatic islets by means of bisphenol A and nonylphenol via intracellular estrogen receptors// Food and Chemical Toxicology.- 2005.- № 43(5).- P.713–719.

14 Alonso-Magdalena P et al. Low doses of bisphenol A and diethylstilbestrol impair Ca²⁺ signals in pancreatic α -cells through a nonclassical membrane estrogen receptor within intact islets of Langerhans // Environmental Health Perspectives.- 2005.- № 113.- P.969–977.

15 Alonso-Magdalena P et al.. The estrogenic effect of bisphenol A disrupts pancreatic β -cell function in vivo and induces insulin resistance// Environmental Health Perspectives.- 2006.- № 114.- P. 106–112.

16 Alonso-Magdalena P et al. Bisphenol-A exposure during pregnancy disrupts glucose homeostasis in mothers and adult male offspring. Environmental Health Perspectives.-2010.-№ 118.-P. 1243–1250.

17 Becker K et al. GerES IV: Phthalate metabolites and bisphenol A in urine of German children//International Journal of Hygiene and Environmental Health.- 2009.- № 212(6).- P. 685–692.

18 Center for Food Safety and Applied Nutrition. Food Additives & Ingredients - Questions & Answers on Bisphenol A (BPA) Use in Food Contact Applications (англ.).-URL: <https://www.fda.gov/food/food-additives-petitions/questions-answers-bisphenol-bpa-use-food-contact-applications> (дата обращения: 8 февраля 2017).

19 Is There a Risk of Harm or Toxicity in the Placement of Pit and Fissure Sealant Materials? A Systematic Review — March 2008, Vol. 74, No. 2.

**Республиканское государственное предприятие
«Казахстанский институт стандартизации и метрологии» (РГП «КазСтандарт»)
Комитета технического регулирования и метрологии Министерства торговли
и интеграции Республики Казахстан**

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель генерального директора
РГП «КазСтандарт»
_____ С. Радаев
« ____ » _____ 2022 г.

**Методика выполнения измерений
уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в
воздушную среду дифенилолпропана, содержащегося в изделиях из поликарбоната**

Введена впервые

**Регистрационный номер по реестру ГСИ РК
№ _____ от _____ года**

г. Нур-Султан, 2022

1 Назначение и область применения МВИ

1.1 Настоящая методика выполнения измерений (МВИ) распространяется на изделия из поликарбоната и устанавливает метод высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофотометрическим детектором для определения уровня миграции дифенилолпропана (ДФП) в воздушную среду в диапазоне измерений от 0,02 до 0,40 мг/м³.

Дифенилолпропан (ДФП) является наиболее распространённым компонентом реакционной смеси при производстве поликарбонатов. Технический ДФП состоит главным образом 4,4'-дифенилолпропана с незначительной примесью второго изомера - 2,4'-дифенилолпропана.

Примечания:

1. Синонимы названия дифенилолпропан: Бисфенол, 2,2-бис(4-гидроксифенил) пропан, диан, 4,4'-дифенилолпропан.
2. Химическая формула: C₁₅H₁₆O₂.
3. Регистрационный номер CAS: 80-05-7.
4. ПДК ДФП в воздушной среде в соответствии с ТР ТС 008/2011 составляет 0,04 мг/м³.

1.2 МВИ предназначается для измерений показателей безопасности продукции на соответствие требованиям технических регламентов Евразийского экономического союза и осуществления оценки соответствия объектов технического регулирования требованиям, установленным к данному показателю в технических регламентах Евразийского экономического союза [1] [2].

1.3 Область распространения – на территории государств-членов Евразийского экономического союза.

2 Метрологические характеристики МВИ

МВИ обеспечивает получение результатов измерений массовой концентрации ДФП в воздушной среде при доверительной вероятности $P = 0,95$ с метрологическими характеристиками, приведенными в таблице 1.

Таблица 1 - Метрологические характеристики МВИ

Показатели в процентах

Диапазон измерений массовой концентрации ДФП, мг/м ³	Предел		Расширенная неопределенность измерений $U_{k=2, P=0,95}$
	повторяемости, $r_{n=2}$	воспроизводимости, R	
От 0,02 до 0,40 включ.	18	20	15

3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

3.1 Средства измерений

Хроматограф жидкостный типа Shimadzu LC-20 Prominence или аналогичный со спектрофотометрическим детектором (например, SPD-20AV), укомплектованный колонкой хроматографической с неподвижной фазой C18 длиной 150 мм или более и

диаметром 4,6 мм или менее (например, колонка Promosil C18, 5 мкм, 100 Å, 4.6×150 мм), шприцем вместимостью 20 мм³, с программным обеспечением.

Аспиратор по ГОСТ 17.2.6.01 или устройство пробоотборное по СТ РК 2228.

Аттестованные растворы (АР) по приложению А или аналогичные.

Колбы 2-50-2, 2-100-2 по ГОСТ 1770.

Пипетки 1-2-2, 1-2-10 по ГОСТ 29169.

Пипетки 1-1-1-5 по ГОСТ 29227.

Цилиндры 2-10-1, 2-500-2 по ГОСТ 1770.

Термометр лабораторный, обеспечивающий измерение температуры в лабораторных условиях от 0 °С до 50 °С, с погрешностью измерения не более 1 °С.

3.2 Испытательное оборудование

Ванна ультразвуковая, например JP-020S объемом 3,2 дм³ мощностью 60 Вт, рабочей частотой 40 кГц.

Камера климатическая вместимостью не менее 100 дм³, обеспечивающая воздухообмен внутри рабочей камеры 1,0 объем/ч, поддержание температуры (22 ± 2) °С.

3.3 Вспомогательные устройства, материалы

Бумага фильтровальная марки ФМ (медленной фильтрации) по ГОСТ 12026 или фильтры лабораторные с маркировкой «синяя лента».

Виалы хроматографические с винтовой крышкой и септой PTFE 2 см³.

Виалы хроматографические с винтовой крышкой и септой PTFE 5 см³.

Стаканы В-1-25 (1000) по ГОСТ 25336.

Трубка полихлорвиниловая или трубка резиновая по ГОСТ 5496.

Фильтры стекловолоконные без связующего, например GF/V, кат. номер 9.056 692.

Фильтродержатель закрытого типа для фильтров стекловолоконных.

3.4 Реактивы

Ацетонитрил для хроматографии, ТУ 2634-002-54260861-2013.

ДФП, массовая доля основного вещества не менее 98 %.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или ГОСТ Р 58144.

Примечание - Допускается применение других типов средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов, обеспечивающих показатели качества измерений, нормируемые по настоящей МВИ.

4 Метод измерений

Уровень миграции ДФП определяют после предварительного извлечения его из исследуемого изделия в воздушную среду (модельная среда), для этого используют климатическую камеру определенного объема, например 240 л, где изделие выдерживают при определенных условиях. Пробу воздуха отбирают путем аспирации на стекловолоконный фильтр, затем извлекают ДФП этанолом (десорбция) и измеряют его содержание методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) со спектрофотометрическим детектором. Сущность метода заключается в разделении пробы на индивидуальные вещества, при прохождении через колонку с последующей регистрацией детектором по площадям пиков ДФП методом внешнего стандарта с помощью градуировочной характеристики.

Площади пиков ДФП определяют экспериментально по хроматограммам градуировочных растворов. Расчет количества ДФП осуществляют исходя из площадей этих пиков и концентрации внешнего стандарта. Расчет проводят из предположения о количественном извлечении и постоянной степени извлечения ДФП из воздуха на фильтр, что было подтверждено экспериментально при предварительных исследованиях.

Для используемой колонки следует добиться устойчивого разделения пиков ДФП и ближайших гомологов (бисфенолов Б и Ф), чтобы числовое значение разрешения R_s , вычисляемое по формуле (1), было близко к 2:

$$R_s = \frac{2 \cdot (t_{R_2} - t_{R_1})}{(W_1 + W_2)}, \quad (1)$$

где - R_s – разрешение;

t_{R1}, t_{R2} - время удерживания компонента.

W_1, W_2 – ширина пиков компонентов.

При оптимизации разрешения следует сохранять соотношение сигнал/шум не хуже, чем (10 : 1) и приемлемую скорость анализа.

5 Требования безопасности и охраны окружающей среды

При выполнении измерений соблюдают общие санитарно-эпидемиологические требования, действующие в Республике Казахстан, ГОСТ 12.1.005, правила электробезопасности *ГОСТ 12.1.019-2017*, меры противопожарной безопасности ГОСТ 12.1.004-91 и указания инструкций по эксплуатации применяемых приборов.

6 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица, отвечающие квалификационным требованиям и получившие допуск к работе в порядке, установленном на предприятии.

7 Требования к условиям измерений

7.1 При выполнении измерений соблюдают следующие общие условия:

- температура окружающего воздуха $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$;
 - атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (630 до 800 мм рт.ст.);
 - относительная влажность воздуха от 40 % до 75 %;
 - напряжение питающей сети $(220 \pm 10) \text{ В}$;
 - частота переменного тока в сети $(50 \pm 1) \text{ Гц}$;
- питания.

7.2 Приготовление растворов проводят в вытяжном шкафу при температуре $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$.

7.3 Условия испытаний в климатической камере:

- температура воздуха - $(22,0 \pm 2) ^\circ\text{C}$;
- относительная влажность воздуха - $(50 \pm 3) \%$;
- время кондиционирования 24 ч;
- скорость воздухообмена - $(1,00 \pm 0,05)$ объемов камеры в час;

7.4 При выполнении измерений на хроматографе соблюдают следующие условия:

- температура колонки: от 25 °С до 60 °С, например, 50 °С;
- скорость потока элюента: 0,6 см³/мин;
- длины волн детектора: 230 нм;
- режим – изократический;
- состав подвижной фазы: смесь ацетонитрила и воды в соотношении (50:50).

8 Подготовка к выполнению измерений

8.1 Подготовка посуды

Использованную стеклянную посуду перед дальнейшим употреблением ополаскивают применявшимся растворителем и тщательно моют горячей водой с содой, ополаскивают водопроводной, а затем дистиллированной водой.

8.2 Приготовление растворов ДФП

8.2.1 Приготовление основного раствор ДФП

Около 5,00 мг ДФП растворяют при периодическом встряхивании в (10 - 20) см³ спирта этилового в мерной колбе вместимостью 50 см³, раствор доводят до метки спиртом этиловым, перемешивают.

Концентрацию ДФП в основном растворе, C_o , мг/см³, рассчитывают по формуле (2):

$$C_o = \frac{m}{50} \quad (2)$$

где m – масса навески ДФП, мг;

50 – номинальная вместимость мерной колбы, см³.

8.2.2 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы готовят путем разбавления основного раствора ДФП. Расчет концентраций градуировочных растворов производят на основании следующих данных: объем пробы воздуха, отобранного для измерений - 60 дм³; объем спирта этилового, использованного для десорбции ДФП с фильтра – 2-4 см³ (в зависимости от размеров фильтра).

В пять мерных колб вместимостью 50 см³ вносят аликвоту основного раствора ДФП в соответствии с таблицей 2.

Таблица 2

Номер градуировочного раствора	Объем основного раствора	Объем приготавливаемого градуировочного	Массовая концентрация ДФП в	Массовая концентрация ДФП в воздухе,

	ДФП, см ³	раствора, см ³	градуировочном растворе, мг/ см ³	мг/м ³
1	0,30	50	0,0006	0,02
2	0,75	50	0,0015	0,05
3	1,50	50	0,003	0,10
4	3,00	50	0,006	0,20
5	6,00	50	0,012	0,40

8.2.3 Приготовление контрольных растворов ДФП

Аналогично 8.2.1 из раствора с концентрацией ДФП в 100 - 500 раз превышающей концентрацию первого градуировочного раствора, готовят растворы ДФП в этаноле с концентрацией, например, 0,001 или 0,01 мг/см³. Записывают концентрацию полученных растворов.

8.2.4 Сроки хранения растворов ДФП - не более 30 дней при температуре 4 °С без доступа света.

8.3 Приготовление подвижной фазы (элюента)

В конической колбе смешивают равные объёмы ацетонитрила и дистиллированной воды. Горло колбы укупоривают неплотно прилегающей полипропиленовой пробкой. Колбу помещают в ультразвуковую ванну на 30 мин для дегазации. Если подвижная фаза готовится на несколько дней работы, дегазацию следует проводить в начале каждого рабочего дня.

Перед использованием новой порции элюента проводят градуировку по 8.4.

8.4 Подготовка хроматографа

8.4.1 Включают и настраивают хроматограф в соответствии с инструкцией по эксплуатации и описанием, прилагаемыми к прибору. Устанавливают рабочие параметры, необходимые для проведения измерений. Рабочие параметры прибора (температура колонки, скорость подачи элюента) должны быть постоянными при измерении во всем диапазоне концентраций.

8.4.2 Градуировку прибора осуществляют непосредственно перед измерениями рабочих проб. Используют подвижную фазу из той же емкости, что будет использована далее для проведения аналитических измерений и контроля качества измерений.

Градуировка может быть проведена через определение функции отклика или же с помощью градуировочного графика.

При вычислении функции отклика:

а) Производят анализ по 20 мм³ градуировочных растворов в порядке возрастания концентрации, определяют площади пиков на хроматограммах и времена удерживания ДФП.

б) Для каждого измерения рассчитывают фактор отклика по формуле (3):

$$RF_i = \frac{A_{Ci}}{C_i \cdot V} \quad (3)$$

где C_i - концентрация i -го градуировочного раствора, мг/см³;

V - аликвота градуировочного раствора, введенного в хроматограф – 20 мм³;

A_{Ci} –площадь пика на хроматограмме.

в) В дальнейших расчетах используют среднеарифметическое значение, относящееся к полному диапазону измеряемых концентраций, рассчитанное по формуле (4):

$$RF_{cp} = \frac{\sum_{i=1}^n RF_i}{n} \quad (4)$$

г) Также рассчитывают среднеарифметическое значение времени удерживания.

д) Рассчитывают среднеквадратическое (стандартное) отклонение CKO по формуле (5) и соответствующее относительное значение фактора отклика по формуле (6):

$$CKO = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RF_i - RF_{cp})^2}{n - 1}} \quad (5)$$

$$CKO = \frac{CKO}{RF_{cp}} \cdot 100 \quad (6)$$

При построении градуировочного графика:

а) Производят анализ по 20 мм³ градуировочных растворов в порядке возрастания концентрации, определяют площади пиков на хроматограммах и времена удерживания ДФП с помощью штатного программного обеспечения прибора, например LC Solution.

9 Отбор и подготовка образцов изделий для измерений

9.1 Отбор образцов (проб) изделий

9.1.1 Общие правила в части отбора образцов (проб) изделий из поликарбоната для определения уровня миграции ДФП в воздушную среду должны соответствовать ГОСТ 18321.

9.1.2 Образцы изделий предоставляются в лабораторию в натуральную величину, если они не громоздки, или их модели объемом не более 1 дм³ или пластинки размером 4×5 см (далее – образец для измерений, образец). Количество образцов от одного вида изделия должно быть не менее трех, может быть увеличено по согласованию с

заинтересованными лицами в зависимости от характера и объема исследований. Размеры образца в зависимости от размера климатической камеры рассчитывают по формуле (7):

$$S = V \cdot H, \quad (7)$$

где S – размер образца, м², г;

V – вместимость климатической камеры, м³;

H – насыщенность воздуха в климатической камере, г/м³, м²/м³.

Насыщенность воздуха в климатической камере не должна быть менее 0,1 кг/м³, м²/м³.

9.2 Подготовка образца для измерений

9.2.1 Метод и режим подготовки образцов для измерений выбирают в соответствии с нормативной документацией на соответствующее изделие или по ГОСТ 22648.

9.2.1 Образец перед измерением выдерживают при комнатной температуре и естественном воздухообмене в течение не менее 3 ч, затем промывают водопроводной водой с температурой 37 °С в течение 3 мин без применения моющих средств и механической обработки, прополаскивают дистиллированной водой и просушивают при комнатной температуре.

9.2.2 Подготовленный образец, помещают в климатическую камеру, туда же подается предварительно подготовленный воздух, не содержащий ДФП при следующих условиях:

- температура воздуха в климатической камере: (22 ± 2) °С;
- время экспозиции: 24 ч.

Условия моделирования при определении миграции ДФП в воздушную среду в зависимости от видов изделий приведены в приложении Б.

9.3 Отбор и подготовка пробы воздуха

9.3.1 Отбор пробы воздуха осуществляется через выходной штуцер аспиратором, воздух пропускают через стекловолоконный фильтр, объем прокачанного через фильтр воздуха должен составлять 60 дм³.

9.3.2 Порядок экстракции ДПФ с фильтра:

- фильтр вынимают из фильтродержателя пинцетом, помещают в емкость с 2 - 4 см³ спирта этилового таким образом, чтобы спирт полностью закрывал фильтр;
- емкость закрывают, помещают в заполненную водой ультразвуковую ванну и подвергают ультразвуковому воздействию при комнатной температуре в течение 1 мин, фильтр аккуратно извлекают, отжимая пинцетом;
- емкость с экстрактом пробы плотно закрывают крышкой и сразу выполняют измерение в соответствии с разделом 10.

9.3.3 Параллельно с рабочими пробами подготавливают и измеряют контрольную пробу: на фильтр в держателе осторожно наносят 20 мм³ контрольного раствора с известной концентрацией ДФП (АР-2 или АР-3) и ожидают испарения спирта этилового и проводят обработку по 9.3.2 и измерение аналогично рабочей пробе в соответствии с разделом 10.

10 Выполнение измерений

10.1 Измерения проводят в тех же условиях и в той же подвижной фазе, в которых проведена градуировка прибора (8.4). Для этого 20 мм³ экстракта пробы вводят в хроматограф, регистрируют время удерживания и площадь пиков на хроматограмме.

В случае, если на хроматограмме присутствуют несколько пиков, за пик ДФП принимают сигнал с временем удерживания, наиболее близким к среднему времени удерживания в градуировочных растворах по 8.4. Записывают площадь пика ДФП в пробе.

10.2 Рассчитывают результат единичного измерения массовой концентрации ДФП в анализируемой пробе воздуха C , мг/м³, по формуле (8):

$$C_s = \frac{1000 \cdot A_s \cdot V_f}{(RF_{cs} \cdot V_s \cdot V_i)}, \quad (8)$$

где V_f - общий объем экстракта, см³;

A_s – фактор отклика

V_s - объем пробы воздуха, дм³;

V_i - аликвота экстракта, введенного в хроматограф, мм³.

Допускается проводить расчет концентрации ДФП с применением программного обеспечения хроматографа.

За окончательный результат измерений уровня миграции ДФП в воздушную среду принимают среднее арифметическое двух параллельных измерений.

.

11 Оформление и представление результата измерений

Результат измерения массовой концентрации ДФП C , мг/м³, представляют в следующей форме:

$$\bar{C} \pm U(C) \cdot 0,01 \cdot \bar{C} \quad (9)$$

где \bar{C} – результат измерения концентрации, $U(C)$ - расширенная неопределенность результата измерения согласно таблице 1.

12 Контроль точности результата измерений

12.1 Проверка чувствительности хроматографа

При подозрительных результатах измерений или резком уменьшении регистрируемых сигналов проверяют чувствительность прибора по градуировочному раствору с наименьшей массовой концентрацией, указанному в таблице 2. Отношение сигнал/шум для определяемого соединения должно быть не менее (10:1).

Чувствительность прибора восстанавливают в соответствии с рекомендациями, изложенными в руководстве по его эксплуатации.

12.2 Контроль помех по результатам холостого опыта

Холостой опыт проводят через каждые 10 - 20 измерений проб, чтобы убедиться в отсутствии загрязнений и помех, источниками которых могут быть измерительная система, реактивы и материалы.

Проба в холостом опыте представляет собой фильтр, который помещен в держатель для фильтра и выдержано время, равное используемому времени сбора пробы, но без подключения к климатической камере. Проба должна быть проведена через все соответствующие стадии пробоподготовки и анализа.

В случае обнаружения загрязнений, проявляющихся в появлении сигнала при подходящем времени удерживания с отношением сигнал/шум, превышающим (3:1), определяют источник помех, контролируя используемые реактивы и проверяя условия подготовки проб и проведения измерений.

12.3 Контроль градуировочной характеристики

Периодически, через каждые 20 измерений, проверяют стабильность градуировочной характеристики во избежание дрейфа показателей спектрометрического детектора.

Для этого проводят анализ третьего градуировочного раствора (см. таблицу 2). Вычисляют для него значение фактора отклика по формуле (3) и рассчитывают по формуле (9) разность D , %, между измеренным значением RF_V и значением RF_{cp} , рассчитанным по формуле (4).

$$D = \frac{RF_{cp} - RF_V}{RF_{cp}} \cdot 100\% \quad (10)$$

Значение D не должно превышать 5 % - при соблюдении данного условия измерения продолжают, если условие не выполняется градуировочную характеристику устанавливают заново.

12.4 Контроль точности результата измерений методом добавок

Контроль проводят для установления возможности выполнения в данной лаборатории измерений с приемлемой точностью и достоверностью. Периодичность контроля - через каждые 10 - 20 измерений проб, но не реже одного раза в месяц.

Для контроля на фильтр в держателе шприцем осторожно наносят 20 мм³ контрольного раствора (по 8.2.3) с известной концентрацией ДФП и ожидают испарения этанола. Процедуру повторяют для четырех фильтров, затем независимо измеряют

содержание ДФП для каждого фильтра по 10.2 и разделу 11, и для каждой пробы получают результаты измерений.

Для каждой пробы вычисляют степень извлечения ДФП по формуле (10):

$$R = \frac{m_s}{m_n} \cdot 100\% , \quad (11)$$

где m_n - теоретически вычисленное содержание ДФП в пробе, мкг, m_s - измеренное содержание ДФП в пробе, мкг.

Вычисляют среднее значение степени извлечения и относительное стандартное отклонение степени извлечения по формуле (5). Значение должно находиться в интервале от 70 % до 110 %, относительное стандартное отклонение степени извлечения не должно превышать 30 % при доверительной вероятности 0,95. Если данные условия не удовлетворяются, необходимо проинспектировать рабочий процесс, устранить выявленные ошибки и повторить контроль методом добавок.

БИБЛИОГРАФИЯ

- [1] ТР ТС 008/2011 Технический регламент Таможенного союза «О безопасности игрушек», утвержден Решением Комиссии Таможенного союза от 23 сентября 2011 года № 798.
- [2] ТР ТС 019/2011 «О безопасности средств индивидуальной защиты» утвержден Решением Комиссии Таможенного союза от 9 декабря 2011 года № 878.

Приложение А (рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованных растворов дифенилолпропана

А.1 Назначение АР

А.1.1 Настоящая методика устанавливает порядок приготовления аттестованных растворов (АР) дифенилолпропана (ДФП), приготавливаемых из чистого вещества известного состава путем его растворения и последовательного разбавления.

А.1.2 АР предназначается для метрологического обеспечения измерений массовой концентрации ДФП в воздушной среде:

- АР-1 для установления градуировочной характеристики (основной раствор);
- АР-2, АР-3 для контроля стабильности градуировочной характеристики и контроля точности результатов измерений (контрольные растворы).

А.2 Метрологические характеристики АР

Метрологические характеристики АР:

- аттестуемая характеристика, a – массовая концентрация ДФП, мг/см³;
- погрешность аттестованного значения, Δ , при $P = 0,95$, мг/см³,
представлены в таблице А.1.

Таблица А.1

Индекс АР	Аттестованное значение АР a , мг/см ³	Погрешность аттестованного значения при $P = 0,95$, не более Δ , мг/см ³
АР-1	0,100	0,01
АР-2	0,0100	0,001
АР-3	0,0010	0,0001

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства и материалы в соответствии с разделом 3 настоящей МВИ и таблицей А.2.

Таблица А.2

Наименование, обозначение	Метрологические/технические характеристики	Нормативные требования
Весы лабораторные	Диапазон измерений – от 0 до 200 г; класс точности – высокий; погрешность взвешивания (неопределенность измерений) – не более 0,0005 г	ГОСТ 24104, сертификат о поверке СИ
Колба 2-100-2	Номинальная вместимость 100 см ³ ; допускаемая погрешность $\pm 0,2$ см ³	ГОСТ 1770
Колба 2-50-2	Номинальная вместимость 50 см ³ ; допускаемая погрешность $\pm 0,12$ см ³	
Пипетка 2-2-10	Номинальная вместимость 10 см ³ ; допускаемая погрешность $\pm 0,04$ см ³	ГОСТ 29169

Продолжение таблицы А.2

Наименование, обозначение	Метрологические/технические характеристики	Нормативные требования
Дифенилолпропан ДФП (бисфенол, 2,2- бис(4- гидроксифенил) пропан, диан)	Массовая доля основного вещества не менее 98 %	Сертификат качества (от производителя)

А.4 Безопасность и охрана окружающей среды в соответствии с разделом 5 настоящей МВИ.

А.5 Персонал в соответствии с разделом 6 настоящей МВИ.

А.6 Процедура приготовления АР

А.6.1 Приготовление АР-1

АР-1 готовится растворением точной навески исходного вещества.

Около 5,00 мг ДФП растворяют при периодическом встряхивании в (10 - 20) см³ спирта этилового в мерной колбе вместимостью 50 см³, раствор доводят до метки спиртом этиловым, перемешивают.

А.6.2 Приготовление АР-2, АР-3

АР-2, АР-3 готовятся последовательным разбавлением АР-1, согласно таблице А.3.

Таблица А.3

Приготавливаемая АР		Исходная АР		Объем АР (номинальная вместимость мерной колбы), см ³
индекс	a , мг/см ³	индекс	аликвота для приготовления АР, см ³	
АР-2	0,01	АР-1	10,00	100
АР-3	0,001	АР-2	10,00	100

А.7 Расчет метрологических характеристик АР

А.7.1 Расчет метрологических характеристик АР-1

Аттестованное значение АР-1 – массовую концентрацию ДФП в основном растворе a , мг/см³, рассчитывают по формуле (А.1):

$$a = \frac{m}{50} \quad (\text{A.1})$$

где m – масса навески ДФП (5,00 мг);

50 – номинальная вместимость мерной колбы, см³.

Погрешность приготовления АР-1 рассчитывают по формуле (А.2):

$$\Delta_a = a \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\omega}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_k}}{V_k}\right)^2} \quad (\text{A.2})$$

где ω - массовая доли основного вещества в исходном веществе, %;

$\Delta\omega$ - погрешность установления массовой доли основного вещества в исходном веществе, %;

m – масса навески исходного вещества, мг;

Δm - погрешность взвешивания навески исходного вещества (погрешность весов),

мг;

ΔV_k – допускаемая погрешность мерной колбы, см³;

V_k - номинальная вместимость мерной колбы, см³.

А.7.2 Расчет метрологических характеристик АР-2, АР-3

Погрешность аттестованного значения АР (АР-2, АР-3), приготавливаемых путем разбавления исходного раствора АР рассчитывают по формуле (А.3):

$$\Delta_{APi} = ai \times \sqrt{\left(\frac{\Delta_{APисх}}{C_{APисх}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_n}{V_n}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_k}{V_k}\right)^2} \quad (\text{A.3})$$

где Δ_{APi} – погрешность аттестованного значения приготавливаемой АР (АР-2, АР-3), мг/см³;

$\Delta_{APисх}$ – погрешность аттестованного значения в исходной АР, мг/см³;

$C_{APисх}$ – аттестованное значение исходной АР, мг/дм³.

Δn – допускаемая погрешность пипетки для отбора аликвоты исходной АР, см³;

V_n – аликвота исходной АР, см³;

ΔV_k – допускаемая погрешность колбы для приготовления АР (АР-2, АР-3), см³;

V_k - номинальная вместимость колбы для приготовления АР, см³;

ai – аттестованное значение приготавливаемой АР (АР-2, АР-3), мг/см³.

А.8 Требования к маркировке и условиям хранения АР

Маркировка АР включает следующие сведения: индекс АР, аттестованное значение и его погрешность, дату приготовления и срок годности (при необходимости).

Сроки хранения АР - не более 30 дней при температуре 4 °С без доступа света.

Приложение Б
(информационное)

Условия моделирования при определении миграции дифенилолпропана в воздушную среду

Перечень продукции	Модельная среда	Насыщенность воздуха в климатической камере	Температура воздуха в климатической камере, °С	Время экспозиции, ч	Воздухообмен в климатической камере, об.ч
1. Игрушки, которые могут вместить, ребенка (игрушечная палатка, укольный театр, вигвам и т. п.) 2. Средства защиты кожи, оранов дыхания (защитная одежда, противогазы в виде шлема и шлема-маски)	Воздух	1,0 м ² /м ³	22±2	24	1,0
3. Игрушки, несущие на себе массу тела ребенка (самокаты, велосипеды, автомобили, подвесные качели, конь-качалка, детские горки и т. п.). 4. Напольные игрушки массой более 5 кг. 5. Искусственные елки, елочные игрушки. Предметы детского творчества (краски; наборы для конструирования и моделирования; картон, бумага для рисования, аппликаций и т. п.) 7. Наборы для проведения опытов по различным отраслям знаний, фокусов. 8. Куклы, фигурки людей и животных, в т.ч. мягконабивные для детей старше 3 лет. 9. Игры настольные, в т.ч. настольно-печатные, головоломки, комбинированные книжные издания ит. п. для детей старше 3 лет. 10. Летающие игрушки (воздушные змеи, шары, бумеранги и т. п.). 11. Летающие игрушки (воздушные змеи, шары, бумеранги и т. п.). 12. Игрушки со снарядами (ружья, пистолеты, арбалеты, самострелы и т. п.).		0,1-1,0 м ² /м ³ в зависимости от реальной насыщенности 100 г/м ³ *			
13. Копии холодного оружия (ножи, сабли и т. п.). 14. Оптические игрушки. 15. Спортивные игрушки. 16. Защитная обувь с полиуретановой подошвой. Защитные маски и очки с уплотнениями из полиуретановых каучуков.		0,1 м ² /м ³			

*для изделий из вспененного полиуретана