

Министерство здравоохранения Республики Беларусь

РЕСПУБЛИКАНСКОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ  
«НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ГИГИЕНЫ»  
(ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ «НПЦГ»)

УДК 614.7+678.073+547.539.211.2  
Рег. № НИОКТР 20192279

УТВЕРЖДАЮ  
Директор государственного предприятия  
«НПЦГ»  
канд. мед. наук, доцент  
\_\_\_\_\_ С.И. Сычик

«\_\_» ноября 2020 г.

ОТЧЕТ  
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖДУНАРОДНОГО ОПЫТА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ В ОБЛАСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРБЕНЗОЛА В ВОДНЫХ И ВОЗДУШНОЙ СРЕДАХ И РАЗРАБОТКА НА ЭТОЙ ОСНОВЕ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРОВНЯ МИГРАЦИИ, ВЫРАЖЕННОГО В ЕДИНИЦАХ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ, В ВОДНЫЕ И ВОЗДУШНУЮ СРЕДЫ ХЛОРБЕНЗОЛА, СОДЕРЖАЩЕГОСЯ В ИЗДЕЛИЯХ ИЗ ПОЛИКАРБОНАТА, В ЦЕЛЯХ ПРИМЕНЕНИЯ И ИСПОЛНЕНИЯ ТРЕБОВАНИЙ ТЕХНИЧЕСКИХ РЕГЛАМЕНТОВ ЕВРАЗИЙСКОГО ЭКОНОМИЧЕСКОГО СОЮЗА И ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ОЦЕНКИ СООТВЕТСТВИЯ ОБЪЕКТОВ ТЕХНИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ТРЕБОВАНИЯМ, УСТАНОВЛЕННЫМ К ДАННОМУ ПОКАЗАТЕЛЮ В ТЕХНИЧЕСКИХ РЕГЛАМЕНТАХ ЕВРАЗИЙСКОГО ЭКОНОМИЧЕСКОГО СОЮЗА

Договор № Н-16/246  
(заключительный)

Заместитель директора по научной работе  
канд. мед. наук, доцент

\_\_\_\_\_ Е.В. Дроздова  
«\_\_» ноября 2020 г.

Заместитель директора по  
сопровождению практического  
санитарно-эпидемиологического надзора  
и работе с ЕЭК  
канд. мед. наук, доцент

\_\_\_\_\_ Е.В. Федоренко  
«\_\_» ноября 2020 г.

Заведующий лабораторией  
хроматографических  
исследований

\_\_\_\_\_ Т.П.Крымская  
«\_\_» ноября 2020 г.

Руководитель НИР,  
ведущий научный сотрудник  
лаборатории хроматографических  
исследований, канд. техн. наук

\_\_\_\_\_ Л.С. Ивашкевич  
«\_\_» ноября 2020 г.

Минск 2020

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель НИР,  
ведущий научный  
сотрудник лаборатории  
хроматографических  
исследований, канд. техн.  
наук

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Л.С. Ивашкевич (введение,  
разделы 1, 3, заключение)

Ответственный  
исполнитель,  
стажер младшего  
научного  
сотрудника лаборатории  
хроматографических  
исследований

\_\_\_\_\_

подпись, дата

А.Л. Дорогова (разделы 1, 2)

Исполнители:

Ведущий химик  
лаборатории  
хроматографических  
исследований

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Т.А. Шидловская (раздел 3,  
заключение)

Химик лаборатории  
хроматографических  
исследований

\_\_\_\_\_

подпись, дата

И.М. Капелько (раздел 3)

Нормоконтроль

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Н.С.Иванова

## РЕФЕРАТ

Отчет 108 с., 1 кн., 8 рис., 7 табл., 87 источн., 2 прил.

ХЛОРБЕНЗОЛ, ВОЗДУШНЫЕ ВЫТЯЖКИ, ВОДНЫЕ ВЫТЯЖКИ, ТОВАРЫ НАРОДНОГО ПОТРЕБЛЕНИЯ, МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ, ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ, АНАЛИЗ РАВНОВЕСНОЙ ПАРОВОЙ ФАЗЫ, ТЕРМОДЕСОРБЦИЯ

*Объекты исследований* — градуировочные растворы хлорбензола, воздушные и водные вытяжки из товаров народного потребления с добавлением стандартного раствора хлорбензола в качестве модельных объектов.

*Цель НИР* — разработка методики определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушную среды хлорбензола, содержащегося в изделиях из поликарбоната, на основе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации хлорбензола в водных и воздушной средах.

Проведены исследования по подбору условий определения хлорбензола в водных и воздушных вытяжках.

Разработана методика определения хлорбензола в водных и воздушных вытяжках.

Методика основана на использовании метода газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием.

Определение массовой концентрации хлорбензола в водных вытяжках проводят газохроматографическим анализом равновесной паровой фазы.

Определение хлорбензола в воздушных вытяжках проводят путем улавливания хлорбензола из воздуха на твердый сорбент и последующей термической десорбцией.

Проведен набор экспериментальных данных и рассчитаны метрологические характеристики методики.

Показано, что разработанная методика по нижнему диапазону определения соответствует половине предельно допустимых нормативных значений содержания хлорбензола в водных и воздушных вытяжках.

Методика формализована в МВИ.МН 6309-2020 «Массовая концентрация хлорбензола, выделяемого из изделий из поликарбоната, в водных и воздушной средах. Методика выполнения измерений методом газовой хроматографии, утверждена директором государственного предприятия «НПЦГ» 21.10.2020, свидетельство об аттестации МВИ № 1257 от 23.10.2020. Методика зарегистрирована на сайте Национального информационного фонда в области единства средств измерений <http://oei.by>.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1 Аналитический обзор литературы	8
1.1 Физико-химические свойства хлорбензола	8
1.2 Методики определения массовой концентрации хлорбензола в различных средах	10
1.2.1 Приготовление вытяжек для определения миграции хлорбензола в водные и воздушную среды	10
1.2.2 Способы подготовки водных образцов к анализу	14
1.2.3 Способы подготовки проб воздуха к анализу	15
1.2.4 Нормативно-методические документы определения хлорбензола в водных и воздушной средах	17
1.2.5 Результаты патентных исследований по определению хлорбензола в различных средах	21
1.2.6 Результаты анализа международного опыта, научно-информационных источников	24
2 Материалы и методы исследований	35
3 Результаты исследований и их обсуждение	36
3.1 Проведение исследований по разработке методики определения хлорбензола в водных вытяжках	36
3.2 Разработка методики определения хлорбензола в воздушных вытяжках	46
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	52
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	53
ПРИЛОЖЕНИЕ А Методика выполнения измерений «Массовая концентрация хлорбензола, выделяемого из изделий из поликарбоната, в водных и воздушной средах. Методика выполнения измерений методом газовой хроматографии»	61
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Материалы, подтверждающие аттестацию методики выполнения измерений	103

## ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящем отчете о НИР применяют следующие сокращения и обозначения:

ВЭЖХ — высокоэффективная жидкостная хроматография

ГХ — газовая хроматография

ДПФА — динамический парофазный анализ

ДРП — дозатор равновесного пара

ЕС — Европейский союз

ЕЭК — Евразийская экономическая комиссия

КГХ — капиллярная газовая хроматография

ЛОС — летучие органические соединения

МС, МСД — масс-спектрометр

НЖФ — неполярная жидкая фаза

ПДК — предельно допустимая концентрация

ПИД — пламенно-ионизационный детектор

СПФА — статический парофазный анализ

ТФМЭ — твердофазная микроэкстракция

ТФЭ — твердофазная экстракция

ФИД — фотоионизационный детектор

ХБ — хлорбензол

ЭЗД (ДЭЗ) — электронно-захватный детектор (детектор электронного захвата)

ЭПД — электролитической проводимости детектор

ЕРА — Агентство по охране окружающей среды, США

OSHA — Федеральное агентство по охране труда и здоровья, США

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие химической науки на современном этапе привело к значительному многообразию полимерных материалов, используемых в различных целях во всех отраслях промышленности [1]. Однако наиболее значимыми в гигиеническом отношении являются полимерные материалы, которые используются для изготовления упаковочных и укупорочных изделий для пищевых продуктов и питьевой воды [2].

Полимерные материалы имеют ряд преимуществ перед другими видами упаковки: низкая себестоимость, водо-, газо-, паронепроницаемость, долгий срок эксплуатации, герметичность. Вместе с тем, полимерная упаковка имеет и недостатки: она может являться источником миграции химических веществ в контактирующие с ней среды [3]. При использовании изделий из поликарбоната возможна миграция в контактирующие с ними среды хлорбензола. Данное вещество относится к третьему классу опасности и его миграция в водную и воздушную среды регламентируется рядом Технических регламентов Таможенного союза: ТР ТС 005/2011 «О безопасности упаковки», ТР ТС 007/2011 «О безопасности продукции, предназначенной для детей и подростков», ТР ТС 008/2011 «О безопасности игрушек», ТР ТС 019/2011 «О безопасности средств индивидуальной защиты» [4–7]. Допустимое количество миграции хлорбензола в водную модельную среду составляет  $0,02 \text{ мг/дм}^3$ , норматив миграции в воздушную модельную среду –  $0,1 \text{ мг/м}^3$ .

В настоящее время отсутствует метрологически аттестованная методика определения массовой концентрации хлорбензола в водных и воздушных средах

Целью работы является разработка методики определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушную среды хлорбензола, содержащегося в изделиях из поликарбоната, на основе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации хлорбензола в водных и воздушной средах.

Задачи работы:

- провести анализ международного опыта, научно-информационных источников и результатов теоретических и экспериментальных исследований в части применяемых методов и методик определения массовой концентрации хлорбензола в водных и воздушной средах, в том числе выделяемого из изделий, включающих поликарбонат;
- подготовить проект технического задания на разработку методики;
- разработать методику на основе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации хлорбензола в водных и воздушной средах,
- аттестовать разработанную методику в соответствии с Порядком метрологической аттестации методики измерений и зарегистрировать аттестованную методику в

соответствующем информационном фонде государства-члена.

Разработанная методика после внедрения в практику лабораторной санслужбы позволит с высокой степенью достоверности контролировать миграцию хлорбензола из изделий из поликарбоната в водные и воздушные среды в целях исполнения требований технических регламентов Таможенного союза ТР ТС 005/2011, ТР ТС 007/2001, ТР ТС 008/2011, ТР ТС 019/2011.

## 1 Аналитический обзор литературы

### 1.1 Физико-химические свойства хлорбензола

Хлорбензол относится к летучим органическим соединениям и является одним из двенадцати возможных химических веществ в группе хлорированных бензолов. При комнатной температуре хлорбензол представляет собой бесцветную летучую жидкость с запахом, который описан как миндалевидный или подобный запаху нафталиновых шариков и бензола. Хлорбензол свободно растворяется в липидах и различных органических растворителях, но плохо растворим в воде [3,8]. При взаимодействии с водой образует азеотропную смесь. Физико-химические свойства хлорбензола приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические свойства хлорбензола

Наименование соединения	Хлорбензол (по системе IUPAC)
Синонимы	монохлорбензол, фенилхлорид, бензолхлорид
Регистрационный номер CAS	108-90-7
Брутто-формула	$C_6H_5Cl$
Агрегатное состояние	Бесцветная жидкость с характерным запахом
Молекулярная масса, г/моль	112,5
$t_{\text{плавления}}, ^\circ C$	-45,6
$t_{\text{кипения}}, ^\circ C$	132
$t_{\text{вспышки}}, ^\circ C$	29,4 (в закрытом сосуде)
$t_{\text{самовоспл.}}, ^\circ C$	593 (в воздухе)
$t_{\text{критич.}}, ^\circ C$	359,2
$P_{\text{критич.}}, \text{МПа}$	4,5
Удельная теплоемкость, Дж/г·К	1,33 (P=const)
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,1066 (20 °C)
Растворимость, г/100 г	В воде: 0,05% (20 °C); Бензоле, хлороформе: растворим; Сероуглероде, тетрахлорметане: хорошо растворим; Диэтиловом эфире, этаноле: смешивается
Энтальпия образования $\Delta H$ , кДж/моль	-111,7 (ж.)
Энтропия $S$ , Дж/(моль·К)	273,4 (ж.)
Теплота сгорания $Q$ , кДж/моль	3194,3
Давление паров, мм.рт. ст.	8,7 (20 °C), 10 (22 °C), 40 (49,7 °C)
Показатель преломления (для D-линии натрия)	1,5248
Диэлектрическая проницаемость	5,62 (25 °C)

Хлорбензол был открыт в 1851 году как продукт реакции фенола с хлоридом фосфора(V), эту реакцию используют и сейчас для синтеза в лаборатории. В

промышленности хлорбензол получают хлорированием бензола при 80-85 °С в реакторах колонного типа, заполненных железными кольцами:

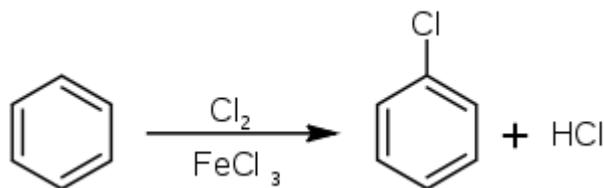


Рисунок 1 – Получение хлорбензола

Выделяют его ректификацией после промывки, нейтрализации и азеотропной сушки реакционной массы, кубовый остаток содержит смесь полихлорбензолов, из которой выделяют 2- и 4-дихлорбензолы в отношении 1:2.

Хлорбензол обладает свойствами ароматических соединений. Взаимодействие с хлором в жидкой фазе в присутствии железа при 70 °С приводит к смеси 2- и 4-дихлорбензолов, при более глубоком хлорировании получают трихлорбензолы и полихлорбензолы. Атом хлора в хлорбензоле замещается на гидроксил и аминогруппу: при действии 10%-ного раствора NaOH (400 °С, 27 МПа) образуется фенол, при действии NH<sub>3</sub> (400 °С, катализатор CuCl) или его водного раствора (200-210 °С, 7 МПа) — анилин. Нитрование хлорбензола приводит к смеси 2- и 4-хлорнитробензолов, сульфирование концентрированной серной кислотой — к 4-хлорбензолсульфонокислоте. Взаимодействие с магнием в эфире дает фенилмагниихлорид.

Хлорбензол является важным органическим растворителем, кроме того он применяется в органическом синтезе, например он применяется в синтезе пестицидов (ДДТ может быть получен реакцией его с хлоралем (трихлорацетальдегидом)). Также применяется в производстве фенола. Хлорбензол также является полупродуктом в производстве дихлорбензолов и некоторых красителей.

Потребление хлорбензола в США, Западной Европе и Японии устойчиво снижается. Начиная с 2001 года, потребление уменьшалось в среднем на 3,6% в год. Производители продуктов, технология получения которых требует использования хлорбензола, продолжают поиск более экологичных заменителей или пытаются минимизировать количество хлорбензола в процессе производства. Использование хлорбензола в качестве растворителя, по предположениям аналитиков, также будет сокращаться. В течение прошлого десятилетия производство и потребление хлорированных бензолов, как и большинства других хлорсодержащих органических веществ, находилось под растущим давлением со стороны экологических организаций в связи с такой серьезной проблемой, как выброс хлора и твердых хлорированных отходов в

окружающую среду, особенно через сточные воды. Только три из множества возможных продуктов, получаемых в результате хлорирования бензола, продолжают широко применяться на практике. Это моноклорбензол, о-дихлорбензол и р-дихлорбензол.

Хлорбензол может также присутствовать в изделиях из поликарбоната. Это термопласт, который широко используется при производстве товаров народного потребления, в том числе для изготовления детских игрушек, посуды, упаковки (бутылки для воды и напитков), средств индивидуальной защиты. Наибольшее промышленное значение имеют ароматические поликарбонаты, в первую очередь, поликарбонат на основе бисфенола А, синтезируемого конденсацией фенола и ацетона в присутствии различных катализаторов. При синтезе поликарбоната методом фосфогенирования бисфенола А может образовываться хлорбензол, который способен мигрировать из полимера в окружающую водную и воздушную среду.

## **1.2 Методики определения массовой концентрации хлорбензола в различных средах**

1.2.1 Приготовление вытяжек для определения миграции хлорбензола в водные и воздушную среды.

При анализе миграции вредных веществ в водную и воздушную среды проведение пробоподготовки является одним из основных факторов, которые влияют на погрешность и достоверность полученных результатов.

Согласно ТР ТС 005/2011 в зависимости от вида пищевой продукции используют следующие водные растворы, используемые в качестве модельных сред, имитирующих пищевую продукцию, для контакта с которой предназначена упаковка: дистиллированная вода, 0,3%, 0,5%, 3% раствор молочной кислоты, 5% раствор поваренной соли, 2% раствор уксусной кислоты, содержащей 2% поваренной соли, 2% раствор лимонной кислоты, 20%, 40% раствор этилового спирта.

Продолжительность контакта упаковки (укупорочных средств) с модельными средами устанавливается в зависимости от условий эксплуатации ее с некоторой аггравацией:

— если время предполагаемого контакта пищевой продукции с упаковкой (укупорочными средствами) не превышает 10 минут, экспозиция при исследовании – 2 часа;

— если время контакта пищевой продукции с упаковкой (укупорочными средствами) не превышает 2 часов, экспозиция при исследовании – 1 сутки;

— если время контакта пищевой продукции с упаковкой (укупорочными средствами) составляет от 2 до 48 часов, экспозиция при исследовании – 3 суток;

— если время контакта пищевой продукции с упаковкой (укупорочными средствами) свыше 2 суток, экспозиция при исследовании – 10 суток;

— металлические консервные банки, покрытые лаком, наполняют модельной средой, герметично закатывают, автоклавируют в течение часа и оставляют при комнатной температуре на 10 суток;

— упаковку (укупорочные средства), предназначенные для контакта с пищевой продукцией, подлежащей стерилизации, наполняют модельными средами, герметично закрывают и автоклавируют в течение 2 часов, а затем оставляют на 10 суток при комнатной температуре.

Температурный режим при исследовании упаковки (укупорочных средств):

— упаковка (укупорочные средства), предназначенная для контакта с пищевой продукцией при температуре окружающей среды, заливается модельными средами комнатной температуры и выдерживается в течение указанного выше времени;

— упаковка (укупорочные средства), предназначенная для контакта с горячей пищевой продукцией, заливается нагретыми до 80 °С модельными средами и затем выдерживается при комнатной температуре в течение указанного выше времени;

— упаковка (укупорочные средства), предназначенная для затаривания пищевой продукции в горячем виде (топленое масло, твердые и плавленые сыры и др.), заливается нагретыми до 80 °С модельными средами и затем выдерживается при комнатной температуре в течение указанного выше времени.

Пробу упаковки разрезают на квадраты размером 4 x 5 см. Для исследования необходимо не менее двух таких квадратов.

При необходимости пробу очищают от загрязнений, которые могут быть на поверхности в виде пыли, путем погружения каждого квадрата последовательно в два стакана с дистиллированной водой. Затем пробу помещают в коническую колбу со шлифом, заливают дистиллированной водой из расчета 2 см<sup>2</sup> поверхности образца (с учетом площади всех поверхностей) к 1 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и выдерживают при определенной экспозиции и определенном температурном режиме.

При приготовлении воздушных вытяжек пробу упаковки помещают в стеклянную емкость (эксикатор), имеющую две отводные трубки, одну – доходящую до дна, вторую – оканчивающуюся под пробкой с таким расчетом, чтобы при взятии пробы протягиваемый воздух проходил через всю емкость. Отводные трубки закрывают заглушками. Соотношение общей площади всех поверхностей образца упаковки к фактической вместимости эксикатора должно составлять 1:2,5 см<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>. Стеклянная емкость (эксикатор) с образцом выдерживается при комнатной температуре с продолжительностью,

установленной в соответствии с ТР ТС 005/2011. Для испытания используют две параллельные пробы упаковки, которые помещены в разные эксикаторы.

После соответствующей экспозиции открывают заглушки и через емкость с образцом протягивают воздух. Воздушные вытяжки пропускают через поглотительный раствор или через фильтр в зависимости от анализируемого вещества. Количество протягиваемого воздуха должно быть в 2 раза больше фактической вместимости эксикатора.

Приготовление вытяжек для изделий по ТР ТС 019/2011 «О безопасности средств индивидуальной защиты» проводят в соответствии с [9].

Исследования санитарно-химических показателей изделий и материалов проводят в зависимости от состава материала и используемых текстильно-вспомогательных веществ. Образцы должны быть выдержаны в лабораторных условиях 24 ч. Изделия и материалы для новорожденных и детей до 1 года, а также первого слоя подлежат обязательной предварительной стирке без моющих средств. От каждого изделия или материала берут по две точечные пробы размером 0,5 x 0,5 м.

Пробы, измельченные на кусочки размером 10 x 10 мм, помещают в колбу с притертой пробкой и заливают водой в соотношении:

для одежды первого слоя, постельного белья —  $(1,0 \pm 0,1)$  г на 50 мл воды; для одежды второго слоя, тяжелых махровых хлопчатобумажных тканей —  $(1,0 \pm 0,1)$  г на 100 мл воды;

для изделий из кожи и меха —  $(1,0 \pm 0,1)$  г на 100 мл воды.

Колбы с содержимым выдерживают в термостате 1 ч при температуре  $(40 \pm 2)$  °С, затем в вытяжках определяют органические вещества.

В изделиях третьего слоя (кроме изделий для новорожденных и детей до 1 года), материалах для их изготовления, тканях для колясок формальдегид и другие органические вещества определяют в воздушных вытяжках. Исследуемые образцы закладывают в герметическую камеру объемом не менее 45 дм<sup>3</sup> или в камеру с воздухообменом 0,5 об./ч в следующих соотношениях:

для легких материалов (вес 1 м<sup>2</sup> до 500 г) отношение площади поверхности образца к объему камеры равно 1 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>;

для тяжелых материалов (вес 1 м<sup>2</sup> свыше 500 г) отношение площади поверхности образца к объему камеры равно 0,1 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>.

При исследовании готовых изделий допускается помещение в камеру всего изделия, исходя из указанных соотношений. Изделие или образец в соответствии с указанным соотношением загружают в камеру и выдерживают в течение суток (24 ч) при

температуре  $(40 \pm 2)$  °С. Отбор проб воздуха из камеры осуществляют в соответствии с методиками и далее определяют органический показатель химическим методом.

Пробоподготовка продукции на соответствие ТР ТС 007/2011 «О безопасности продукции, предназначенной для детей и подростков» и ТР ТС 008/2011 О безопасности игрушек проводится согласно [10–11].

При приготовлении водной вытяжки исследуемый образец измельчают на кусочки размером 1 x 1 см и помещают в стеклянный сосуд с притертой пробкой, заливают дистиллированной водой и выдерживают в течение 3 ч при температуре 37 °С. Соотношение массы игрушки и объема воды должно быть 1:10. Исследование миграции вредных химических веществ из образцов: щетки зубные, щетки зубные электрические с питанием от химических источников тока, массажеры для десен и аналогичные изделия, заявленные изготовителем как предназначенные для детей и подростков в водную среду проводится при максимальном приближении к режимам эксплуатации с некоторой аггравацией. При этом вытяжку готовят следующим образом: исследуемый образец заливают дистиллированной водой из расчета на 2 см<sup>2</sup> поверхности к 1 см<sup>3</sup> дистиллированной воды (с учетом площади обеих поверхностей) и помещают в стеклянный сосуд с притертой пробкой, выдерживают в течение 2 ч при температуре 40 °С.

Исследование миграции вредных химических веществ в воздушную среду проводится в статическом или, при необходимости, динамическом режиме.

При изучении миграции вредных химических веществ в воздушную среду в статическом режиме исследуемый образец помещают в тщательно вымытые герметически закрытые емкости (эксикатор), выдерживают в них в течение 24 часов при температуре 37 °С. При отборе проб воздуха через поглотители протягивают трехкратный объем воздуха эксикатора, содержащего образец.

Соотношение веса образца к объему воздушной среды эксикатора составляет 100:1 г/м<sup>3</sup>. Если образец не помещается в камеру-термостат или эксикатор, допускается разборка его на составные части (из мягконабивной игрушки) выделяется элемент с наполнителем при его наличии). Параллельно готовится «холостая проба»: отбирается проба воздуха на содержание того же вредного химического вещества из идентичной герметически закрытой емкости, в которой отсутствует образец. Воздушные пробы, полученные как в основном, так и в контрольном опытах, исследуют в идентичных условиях.

Исследование миграции вредных химических веществ из образцов в воздушную модельную среду в динамическом режиме проводят в камере-термостате. Камера-

термостат тщательно моется, вытирается досуха, затем в камеру подается в течение 30 минут воздух. Для проверки чистоты камеры-термостата проводится контрольный опыт.

В камеру помещают исследуемый образец, устанавливают температуру 37 °С, воздухообмен 0,5 объём/час и выдерживают образец при данных условиях в течение 24 часов. Соотношение веса образца к объёму воздушной среды камеры составляет 100:1 г/м<sup>3</sup>. Скорость и время отбора при исследовании в динамическом режиме определяется конкретной методикой, согласно которой определяется данное летучее вещество.

### 1.2.2 Способы подготовки водных образцов к анализу

Для извлечения хлорбензола из воды применяют самые разнообразные способы, что свидетельствует об актуальности выбора процедуры эффективного концентрирования и экстракции микроколичеств хлорбензола из водной матрицы.

В научно-методической литературе представлены как традиционные, так и более современные способы пробоподготовки:

- жидкостная экстракция с упариванием и без упаривания экстракта,
- твердофазная экстракция с использованием картриджа или диска,
- твердофазная микроэкстракция на волокно с последующей термодесорбцией,
- статический парофазный анализ или анализ равновесной паровой фазы,
- динамический парофазный анализ или динамическая газовая экстракция с улавливанием компонентов на сорбенте («Purge and Trap», «выдувание и улавливание»),
- дисперсионная жидкостная микроэкстракция,
- микроэкстракция в одну каплю экстрагента из паро-газовой фазы над водным образцом,
- автоматизированная микроэкстракция,
- ионно-жидкофазная дисперсионная микроэкстракция.

Экстракция растворителем - самый простой и эффективный метод извлечения хлорбензолов из проб воды. В качестве растворителей-экстрагентов для извлечения хлорбензолов из воды применяют гексан, пентан и смесь циклогексана с диэтиловым эфиром в соотношении 1:1 [12, 13]. Современные аналитические методы с использованием жидкостной экстракции для извлечения хлорбензолов из воды и ГХ-МС анализом достигают пределов обнаружения хлорированных углеводородов 5-15 нг/дм<sup>3</sup> [12].

Для извлечения хлорбензола из воды используют также твердые сорбенты. Предварительное концентрирование хлорбензолов на адсорбентах ХАД-2, Chromosorb 102,

Тенах-GC и других заключается в пропускании через сорбент определенного количества анализируемой воды с целью адсорбции хлорбензолов. Достижимая чувствительность определения хлорбензола составляет  $0,5 \text{ мкг/дм}^3$  [14–16].

В работе [17] для определения хлорбензола используется статический парофазный анализ. Он заключается в создании равновесной паровой фазы над жидкой пробой в герметичном сосуде при нагревании пробы при определенной температуре с последующим анализом методом ГХ. Автор считает, что метод не позволяет достигнуть высокой чувствительности определения хлорбензолов в воде из-за ограниченного объема анализируемой пробы паровой фазы, а также высокого коэффициента распределения между водной и паровой фазами. Однако в настоящее время существует большое количество методов определения веществ с высокой чувствительностью, которые используют статический парофазный анализ

Способ динамической газовой экстракции (purge-and-trap) также используется для концентрирования летучих хлорорганических соединений из водных сред с последующим газохроматографическим анализом [18–20]. В данном способе летучие органические загрязнители извлекаются из пробы воды путем барботирования (продувки) инертного газа через водную пробу. Летучие компоненты образца улавливаются на картридж, содержащий полимерный сорбент Тенах, после чего картридж помещают в термодесорбер для десорбции уловленных компонентов непосредственно в газовый хроматограф. Предел обнаружения хлорбензола в воде на детекторе ионизации в пламени и детекторе по теплопроводности с предварительным концентрированием составляет  $0,1 \text{ мкг/дм}^3$ .

Способ твердофазной микроэкстракции из паровой фазы – пробу нагревают в плотно закрытом сосуде, куда помещено волокно таким образом, чтобы оно не контактировало с водным образцом. После выдержки в паровой фазе волокно переносят в инжектор газового хроматографа для анализа методом ГХ-МС. Нижний предел определения составляет  $4\text{-}6 \text{ нг/дм}^3$  для индивидуальных изомеров [21].

Извлечение хлорбензолов из сточных вод и водных растворов осадков проводят жидкостной экстракцией растворителем (гексан и др.), экстракцией Сокслета, паровой дистилляцией [22–24]. Другие методы извлечения, такие как экстракция с ультразвуковой обработкой, сверхкритическая жидкостная экстракция, оказалась менее эффективными для извлечения связанных с осадком хлорбензола и его производных [25].

### 1.2.3 Способы подготовки проб воздуха к анализу

Рассмотрены варианты отбора проб с высоким и низким содержанием хлорбензола и его производных в воздухе – воздух рабочей зоны, атмосферный воздух.

При высоком содержании хлорбензола в воздухе (2,5-100 мг/м<sup>3</sup>), например, в воздухе рабочей зоны, анализ проводят без концентрирования проб, которые отбирают в вакуумированные газовые пипетки. Газовые пипетки с отобранной пробой помещают в термостат при 80 °С на 10 мин. Отбирают на анализ 2 мл парогазовой смеси подогретым до той же температуры шприцем и анализируют методом ГХ-ДИП [26].

В работе [26, 27] для отбора проб воздуха используют поглотительный сосуд с нитрационной смесью. Метод основан на концентрировании воздуха в поглотительный сосуд с нитрационной смесью и образовании дианилида глутаконового альдегида при взаимодействии продукта реакции нитропроизводных хлорбензола и пиридина с анилином. Измеряют оптическую плотность окрашенного раствора дианилида глутаконового альдегида на фотоэлектроколориметре при длине волны 485-495 нм. Также для концентрирования проб воздуха рабочей зоны применяют способ сорбционного концентрирования.

Для отбора проб воздуха, содержащего микро- и макроконцентрации хлорбензола и его производных, в аналитической практике наиболее широко используется метод концентрирования на твердые сорбенты. В качестве адсорбента применяют полимерный сорбент Tenax TA и реже Tenax GC [28]. Также для концентрирования проб воздуха используются полимерные смолы ХАД [29], активированный уголь [30], полимерные сорбенты CarbotrapB, Carboxen 1000, Carboxen 1001 и другие [31].

Извлечение хлорбензола из проб воздуха, отобранных на сорбенты Tenax TA, Tenax GC, Carbotrap, Carboxen и другие полимерные сорбенты с высокой температурой нагрева (до 250-350 °С) проводят способом термодесорбции непосредственно в колонку газового хроматографа путем нагрева сорбционной трубки с отобранной пробой. С таких сорбентов, как Tenax GC, активированный уголь, смола ХАД хлорбензол и его производные извлечение можно проводить методом экстракции (элюирования) органическими растворителями (сероуглерод, гексан, петролейный эфир др.), а также путем десорбции с сорбента в замкнутый объем и проведения твердофазной микроэкстракции на волокно PDMS-DVB. В подавляющем большинстве используется способ термодесорбции, преимущество способа термодесорбции заключается в возможности проанализировать весь отобранный объем пробы, что повышает чувствительность определения.

Предел обнаружения хлорбензола в воздухе без концентрирования пробы при прямом вводе пробы в газовый хроматограф составляет 2,5-5,0 мг/м<sup>3</sup>, с концентрированием на сорбент небольших объемов воздуха (0,5-10 дм<sup>3</sup>) предел обнаружения находится в диапазоне от 0,01 мг/м<sup>3</sup> до 2,5 мг/м<sup>3</sup>, минимальные пределы

количественного определения достигаются за счет концентрирования на твердые сорбенты больших объемов воздуха (1-2,5 м<sup>3</sup>) с последующей термодесорбцией и анализом методом ГХ/МС – от 0,01 мкг/м<sup>3</sup> до 0,01 нг/м<sup>3</sup>.

1.2.4 Нормативно-методические документы определения хлорбензола в водных и воздушной средах

Существует целый ряд методик определения массовых концентраций хлорбензола в воде и воздухе [27, 32–38], которые могут стать основой для разработки методик определения уровней миграции хлорбензола из поликарбоната в водную и воздушную среды. Большинство из этих методик основаны на газовой хроматографии.

В частности, руководящий документ РД 52.24.482-2012 [32] предусматривает определение хлорбензола в воде газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара и пламенно-ионизационного детектора. В зависимости от диапазона измеряемых концентраций и используемого в лаборатории оборудования в методике измерений предусмотрено три варианта:

- 1 - прямой ДРП с применением ПИД без концентрирования пробы;
- 2 - ДРП пробы, предварительно сконцентрированной путем отгонки, с применением ПИД;
- 3 - прямой ДРП с применением ЭЗД без концентрирования пробы.

Расчет количественного содержания хлорбензола проводят по соотношениям высот или площадей хроматографических пиков на хроматограммах градуировочного образца и пробы воды. Диапазон определения методики лежит в пределах от 0,0006 до 0,1 мг/дм<sup>3</sup> без предварительного концентрирования пробы и от 0,0003 до 0,2 мг/дм<sup>3</sup> с концентрированием путем отгонки.

В методических указаниях МУК 4.1.1205-03 [33] измерение концентрации хлорбензола основано на извлечении его из воды динамической газовой экстракцией, на концентрировании на твердом полимерном сорбенте, последующей термодесорбции, газохроматографическом разделении на капиллярной колонке и детектировании фотоионизационным детектором. Диапазон определения методики лежит в пределах от 0,005 до 20 мг/дм<sup>3</sup>. Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 13,2 % ( $\delta_{отн.}$ ), при доверительной вероятности 0,95. Нижний предел обнаружения в анализируемом объеме пробы 0,005 мг/дм<sup>3</sup>.

Согласно МУК 4.1.738-99 [34] хлорбензол в воде определяют газовой хроматографией с хромато-масс-спектрометрией. Для этого хлорбензол предварительно экстрагируют из пробы воды гексаном с последующим упариванием экстракта. Диапазон определения хлорбензола в воде составляет 0,005–2,0 мг/дм<sup>3</sup>. Подобный принцип

определения хлорбензола положен и в основу инструкции 4.1.11-11-13-2004, утвержденной в 2004 году Главным санитарным врачом Республики Беларусь [35].

Что касается определения концентрации хлорбензола в воздухе, то существуют методические указания МУ 2776-83 по фотометрическому измерению концентраций хлорбензола и бромбензола в воздухе рабочей зоны [27] с диапазоном измеряемых концентраций в воздухе 2,5–100 мг/м<sup>3</sup> или МУ 2016-79 [36], основанные на его хроматографическом определении с использованием устаревшего способа отбора проб воздуха в газовые пипетки (минимально определяемое количество 0,05–0,1 мкг). Определение основано на использовании газожидкостной хроматографии на приборе с пламенно-ионизационным детектором. Отбор проб – без концентрирования.

В практике используют и более современные методики, в частности, методику определения массовой концентрации бензола, толуола, хлорбензола и ксилолов в атмосферном воздухе с помощью автоматизированного комплекса на основе газового хроматографа «Газохром 2000» (МКХА УФКВ 08.0005-ФХИ) [37]. Методика предназначена для непрерывных измерений в автоматизированном режиме в условиях стационарных и передвижных экологических лабораторий. Диапазон измерений массовой концентрации хлорбензола составляет от 0,005 до 5,0 мг/м<sup>3</sup>. Существует также ГОСТ ISO 16000-6-2016 [38], который является аналогом европейского ISO 16000-6-2016 и устанавливает метод определения летучих органических соединений, в том числе и хлорбензола, в воздухе замкнутых помещений, а также в воздухе, отобранном для определения выделения ЛОС строительными материалами или другими изделиями, используемыми во внутренней отделке помещений, с использованием испытательных камер и ячеек. Метод основан на улавливании хлорбензола на сорбент Tenax TA® с последующей термической десорбцией и газохроматографическим анализом с использованием капиллярной колонки и пламенно-ионизационного детектора и/или масс-спектрометрического детектора. Однако в ГОСТ ISO 16000-6-2016 нет метрологических характеристик для определения в воздухе конкретных веществ.

Недостатком многих их вышеперечисленных методик является отсутствие метрологических характеристик, некоторые из методик устарели и труднореализуемы на практике.

Авторами [39] сделан обзор ряда современных существующих методик определения хлорбензола наряду с другими органическими загрязнителями в воде.

Измерения концентрации бензола и его производных в сточных, питьевых и природных водах по методике ПНД Ф 14.1:2:4.57-96 [39, 40] выполняют методом газовой хроматографии путем анализа равновесной паровой фазы пробы воды с использованием

пламенно-ионизационного детектора. Колонка — хроматографическая капиллярная с фазой DB-FFAP (или Carbowax 20 M) длиной 30 м, диаметром 0,33 мм, толщиной пленки 0,25 мкм. Минимальная определяемая концентрация — от 0,0025-0,005 мг/дм<sup>3</sup>.

Российская методика выполнения измерений концентраций летучих органических соединений в питьевых, природных и сточных водах методом хромато-масс-спектрометрии [41] заключается в определении концентраций ЛОС с помощью масс-спектрометрического детектора после их отдувки из анализируемой пробы воды гелием, концентрирования на ловушке с сорбентом с последующей термодесорбцией и разделением методом газовой хроматографии. Колонка — хроматографическая капиллярная кварцевая на основе фазы цианопропилфенил-диметилполисилоксан, например, HP-УОС длиной 60 м, диаметром 0,32 мм, толщиной пленки 1,8 мкм. Диапазон измеряемых концентраций для 1,2-дихлорбензола, 1,3 и 1,4-дихлорбензола составляет 0,0002-0,001 мг/дм<sup>3</sup> при погрешности 39-40 %.

Рассмотрен также стриппинг с концентрированием в ловушке и анализ по схеме ГХ/ФИД/ЭПД, приведенный в методике EPA 502.2 [39, 42].

Для отбора проб воды используют стеклянные емкости с завинчивающимися крышками (40-120 мл). Емкости должны быть заполнены полностью с тем, чтобы избежать испарения летучих соединений в газовую фазу над пробой. Пробы стабилизируют добавлением раствора 25 мг аскорбиновой кислоты или 3 мг тиосульфата натрия в 20 мл воды (пробы могут храниться максимум двое суток при температуре 4 °С).

В пробу воды (5 мл) вводят 10 мкл раствора внутреннего стандарта, в результате чего концентрация последнего составляет 10 мкг/л. Пробу переносят в трубку сетчатого разбрызгивателя пробоотборника объемом 5 мл устройства ПЛ (пробоотборники типа «продувка с улавливанием в ловушке»), продувают пробу газом-носителем, после завершения продувки ловушку подвергают десорбции и одновременно начинают газохроматографический анализ образца.

Галогенсодержащие соединения детектируют с помощью ЭПД, а ароматические и ненасыщенные соединения — с помощью ФИД. Быстрая десорбция получается за счет большого расхода газа-носителя (20 мл/мин), что требует использования колонки большого диаметра. Не наблюдается ухудшения разделения и при использовании двух соединенных последовательно детекторов.

Количественное определение может быть проведено как методом внешнего стандарта (сравнение с пробой чистой воды, в которую введено известное количество каждого соединения), так и методом внутреннего стандарта.

Вместо комбинации ФИД/ЭПД может использоваться комбинация ЭЗД/ПИД, однако ПИД имеет ограниченную чувствительность и неселективен. С другой стороны, ЭЗД чрезвычайно чувствителен, но дает очень разные отклики на различные вещества (в частности, хлорбензол с трудом детектируется ЭЗД). ЭПД в этом отношении имеет явные преимущества.

Значимость методики EPA 502.2 заключается в том, что при параллельном хроматографировании аналита с двумя различными детекторами (ФИД и ЭЗД или ФИД и детектор Холла [44]) можно надежно идентифицировать как алкилбензолы, так и галогенуглеводороды. Фотоионизационный детектор в силу высокой чувствительности к ароматическим углеводородам (0,2 ppb бензола) можно считать селективным к алкилбензолам. Наоборот, ЭЗД или детектор Холла позволяет с очень высокой чувствительностью (вплоть до фемтограммов) фиксировать лишь галогенуглеводороды на фоне всех остальных ЛОС.

В одном из вариантов этой методики (EPA 502.1) [39] определяют летучие галогенуглеводороды, используя ЭЗД (поддувочный газ — азот, 40 мл/мин) после разделения 26 приоритетных загрязнений на капиллярной колонке (30 м x 0,53 мм, пленка — 3 мкм) с силиконом OV-624 при программировании температуры от 35 °C (5 мин) до 135 °C со скоростью 4 °C/мин и применения в качестве газа-носителя гелия (8 мл/мин). Галоидсодержащие ЛОС извлекали из воды стриппингом (PT) с улавливанием аналита в сорбенте в токе газа-носителя (8 мл/мин).

При определении приоритетных загрязнителей питьевой воды по методикам EPA применяют несколько различных способов пробоподготовки [45]. Чаще всего это твердофазная экстракция (ТФЭ) в картриджах с модифицированным силикагелем C18 или на мембранных дисках из тефлона, в котором запрессован этот же адсорбент.

В последнее время все чаще для аналогичных целей применяют ТФМЭ, и многие методики EPA уже сейчас существуют в двух вариантах — с применением ТФЭ и ТФМЭ. Этот новый, быстрый и эффективный способ пробоподготовки используют как для определения ЛОС (галогенуглеводороды, алкилбензолы, нитрилы и др.), так и в стандартных методиках определения в воде пестицидов и родственных им соединений [46].

ТФМЭ используют и для мониторинга летучих загрязнений питьевой воды по методике EPA 524 [45, 47]. В обычном варианте этой методики (EPA 524.2) для извлечения ЛОС из питьевой воды применяют стриппинг с улавливанием ЛОС на сильном адсорбенте — VOCARB 3000 или 4000 (смесь Карбопаков В и С, Карбоксенов 1000 и 1001).

Для анализа хлорбензола в воздухе имеются метод OSHA 7 и Методические указания по газохроматографическому определению ароматических, серосодержащих, галогенсодержащих веществ, метанола, ацетона и ацетонитрила в атмосферном воздухе МУК 4.1.598-96 [48]. Метод OSHA 7 основан на отборе пробы на угольный сорбент, экстракции органическим растворителем и анализе методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором. Методические указания [48] устанавливают газохроматографическую методику количественного химического анализа атмосферного воздуха для определения в нем содержания хлорбензола в диапазоне концентраций 0,001-0,05 мг/м<sup>3</sup>. Измерения концентраций выполняют методом газовой хроматографии с использованием пламенно-ионизационного детектора (ПИД) для ароматических углеводородов, хлорбензола, метанола, ацетона и ацетонитрила. Концентрирование соединений из воздуха осуществляют на твердый сорбент. Термодесорбцию проводят в испарителе прибора. Для ПИД нижний предел обнаружения органических соединений в объеме пробы - 0,0015 мкг.

#### 1.2.5 Результаты патентных исследований по определению хлорбензола в различных средах

Существует ряд патентов по методам определения хлорбензола в различных объектах: в природных и сточных водах, иле, силиконовом масле, моче, пластике. Все они основаны на методе газовой хроматографии с использованием различных детекторов.

Патент CN101793876B\_V [49]. Определение соединений бензола, в частности хлорбензола, п-дихлорбензола, м-дихлорбензола и о-дихлорбензола с применением капиллярной газовой хроматографии. Описаны следующие условия хроматографирования.

Газовый хроматограф GC-9790

Капиллярная колонка SE-54 (30 м × 0,32 мм × 0,5 мкм);

Число теоретических тарелок >2500

Температура колонки: 100 °С

Температура газификации: 260 °С

Температура обнаружения: 260 °С

Переднее давление в колонне азота: 0,08 МПа

Расход воздуха: 300 мл/мин

Расход азота, 30 мл/мин

Определение ПИД, коэффициент разделения: 120: 1

Объем впрыска: 0,1 мкл.

Патент CN102662014B\_V [50]. Экстракция и определение хлорбензольных органических загрязнителей в силиконовом масле. Готовят 50 мг/л силиконового масла, загрязненного 1,2,3-дихлорбензолом, берут 0,5 мл загрязненного эвкалиптового масла в пробирку для центрифугирования объемом 2 мл, затем добавляют 1 мл ДМФА. Экстракция в течение 2 минут и центрифугирование при 14000 об/мин в течение 4 минут. После окончания отбирают 10 слоев ДМФА. 0,5 мл; 0,25 мл; 100 мкл; 5 мкл в новые центрифужные пробирки, затем добавляют 1 мл гексана, так что объемная доля гексан/ДМФА составляет 2:1, 4:1, 10:1, 100:1 и 200:1, повторяют экстракцию 2 мин, центрифугирование 14000 об/мин в течение 4 минут, затем отбирают 10 слоев органической фазы и в колонке для экстракции твердой фазы собирают 0,5 мл. Колонка для экстракции представляет собой 1 г безводный сульфат натрия и 1 г сульфонируемый силикагель. Смесь элюировали смесью гексан/ дихлорметан в соотношении 9: 1, элюент концентрировали до 1 мл с помощью роторного испарителя, и растворитель медленно продували до менее чем 1 мл азотом высокой чистоты. Объем доводили гексаном до 1 мл и определяли с помощью ГХ-ЭХД.

Патент CN104062369B\_V [51]. Метод ультразвуковой дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции для обнаружения хлорбензола в иле методом газовой хроматографии. Стандартный раствор готовят в ацетоне. При проведении экстракции берут 1 г образца ила в коническую центрифужную пробирку с крышкой, добавляют 8 мл ацетона, закрывают, проводят ультразвуковую экстракцию 20 мин при 25 °С, центрифугируют, супернатант пропускают через микрофильтрационную мембрану 0,45 мкм. Проводят дисперсионную жидкостную микроэкстракцию: вносят 5 мл сверхчистой воды в 10 мл коническую центрифужную пробирку с крышкой. Добавляют 24 мкл хлорбензола к 1 мл ацетонового экстракта. Быстро вводят 5 мл воды с помощью 1 мл микрошприца. Смешивают с образованием эмульсии ацетона, хлорбензола, воды. Хлорбензол равномерно диспергируется в водной фазе, далее центрифугируют при 1000 об/мин в течение 1 мин, хлорбензол осаждается на дне центрифужной пробирки. Для анализа методом газовой хроматографии берут 0,5 мкл осадочной фазы. Предел обнаружения составляет 0,001-0,2 мкг/кг.

Патент CN104374837\_A [52]. Способ обнаружения хлорированного бензола в воде.

В пробы воды последовательно добавляли 0,25; 0,5; 1, 2, 4, 8, 10 мл стандартного раствора и доводили водой до метки, строили градуировочную кривую. Образец пробы 10 мл анализировали при тех же условиях, рассчитывали концентрацию хлорбензола по градуировочному графику.

Патент CN107085062\_A [53]. Метод испытания для летучих органических соединений в воде. Используется газовый хроматограф с хромато-масс-детектором.

Условия хроматографирования:

- парофазный пробоотборник Agilent 7697A,
- колонка DB-624 (25-35 м × 1,2-1,5 мкм),
- температурный режим: поддержание температуры 30-40 °С в течение 2-5 мин, повышение температуры до 70-90 °С со скоростью 8-12 °С/мин, выдерживают 2-5 мин, и затем повышают температуру до 100-120 °С со скоростью нагрева 2-5 °С/мин, выдерживают 1-4 мин, затем увеличивают до 120-150 °С со скоростью нагрева 5-8 °С/мин, выдерживают 1-4 мин, и наконец повышают до 220-250 °С со скоростью 15-25 °С/мин и выдерживают 4-7 мин.
- параметр температуры на входе - 160-180 °С,
- параметр расхода газа-носителя 0,5-0,8 мл/мин,
- параметр отношения разделения 14:1-16:1.

Патент RU2545087\_C1 [54]. Способ определения содержания хлорбензола в природных и сточных водах с использованием газовой хроматографии и с применением анализа равновесного пара.

Способ включает определение хлорбензола на капиллярной хроматографической колонке в потоке газа-носителя, представляющем собой азот; образование и регистрации пламенно-ионизационным детектором исследуемых ионов, образующихся в пламени. При этом готовят основной раствор, используя более вязкий растворитель этиленгликоль, поэтому основной раствор хорошо сохраняется 2 месяца при температуре от -2 °С до -10 °С. Затем готовят градуировочные растворы для диапазона концентраций хлорбензол 0,0003-0,02 мг/дм<sup>3</sup>. Далее делают пробоподготовку, градуируют хроматограф, прокалывая паровую фазу приготовленных концентраций, строят градуировочный график, выполняют пробоподготовку для исследуемых проб воды, паровую фазу прокалывают в испаритель хроматографа. При этом полученные данные обрабатывают компьютерной программой ChemStation, которой комплектуется хроматографический комплекс МАЭСТРО 7820А, и получают качественную идентификацию и количественное содержание определяемого вещества. Техническим результатом является повышение логичности и точности анализа, сокращение времени выполнения способа и удобство выполнения анализа в условиях экологического мониторинга.

В качестве основного раствора хлорбензола используют раствор в этиленгликоле с концентрацией -  $5 \cdot 10^3$  мг/дм<sup>3</sup>. Этиленгликоль - вязкое вещество, хорошо удерживает

летучие компоненты, что позволяет хранить основной раствор 2 месяца, при температуре от -2 °С до -10 °С.

Патент RU2226692 С 1 [55]. Сущность способа: в пробу мочи добавляют высаливатель хлорид натрия и осуществляют ее подщелачивание 10%-ным раствором гидроксида натрия до рН 8-10, производят извлечение хлорбензола из пробы путем экстракции его гептаном, отделяют экстракт центрифугированием, производят его исследование газохроматографическим анализом, а количество хлорбензола устанавливают по калибровочному графику. Оптимальными режимами центрифугирования являются 2700 об/мин при времени центрифугирования 15 мин. Способ обеспечивает высокую чувствительность и точность определения.

Авторы патента CN106770697 (А) [56] предлагают способ определения хлорбензола непосредственно в пластике. Способ включает в себя следующие этапы: подготовка образцов: отбор образцов и дробление образцов на однородные образцы с помощью дробилки; экстракция: добавление образцов в растворитель, экстракция в микроволновом экстракторе, фильтрация экстракта, продувка азотом и очистка; газохроматографическое масс-спектрометрическое определение.

#### 1.2.6 Результаты анализа международного опыта, научно-информационных источников

Экстракция хлорбензола из вытяжек анализируемых образцов, водных объектов, как было указано выше, играет огромную роль для повышения чувствительности и точности метода определения, получения пределов обнаружения в соответствии с нормативными документами. Наряду с вопросами эффективности детекции хлорбензола большое внимание уделяется его экстракции из водной среды.

Жидкостную экстракцию часто применяют для извлечения органических соединений из воды, например, после экстракции углеводородным растворителем для некоторых галогенсодержащих соединений (ГСС) с детектором по захвату электронов, чувствительность методов достигает менее 0,1 мкг/л [57, 58].

В последние годы появилась новая технология экстракции жидкость-жидкость – капельная жидкостная микроэкстракция (КЖМЭ или SDME – single drop microextraction). Эта техника выполняется путем распределения микролитровой капли органического растворителя в перемешиваемом водном растворе, в котором анализируемые вещества распределяются между органической каплей и водной фазой для экстракции, что позволяет устранить недостатки традиционных методов экстракции, такие как трудоемкость и применение специализированной аппаратуры.

В 1996 году в литературе появилась первая установка для микроэкстракции растворителем, что вызвало новые исследования методов пробоподготовки, основанных на миниатюризации традиционной жидкость–жидкостной экстракции, при которых соотношение растворителя (акцептора) к водной (донорной) фазе было бы значительно уменьшено. За последнее десятилетие было исследовано множество вариаций данного метода и как следствие разработаны новые аналитические способы [59–67].

Reyhaneh Rahnama Kozani, Yaghoob Assadi, Farzaneh Shemirani [59] разработали метод простой и быстрой предварительной концентрации и микроэкстракции, дисперсионная жидкость – жидкостная микроэкстракция (ДЖЖМЭ), который первоначально использовался для определения полициклических ароматических углеводородов и фосфорорганических пестицидов в пробах воды. Этот метод состоит из двух этапов: (1) введение соответствующей экстракционной смеси и диспергирующего растворителя в водный образец, содержащий аналиты: на этом этапе экстракции растворитель диспергируется в водной пробе в виде очень мелких капелек и анализируемые компоненты обогащаются им. Из-за бесконечно большой площади поверхности между экстракционным растворителем и водным образцом, равновесное состояние достигается быстро, и извлечение аналитов не зависит от времени, что является самым главным преимуществом этого метода. (2) Центрифугирование мутного раствора: после центрифугирования определение аналитов в осажденной фазе может быть выполнено инструментальным анализом. Преимущества описанного авторами способа пробоподготовки состоят в быстроте, высоком коэффициенте обогащения, простоте эксплуатации и низкой стоимости.

Основной целью работы Ali Tog и др. [60] было исследование применимости КЖМЭ с последующим определением методом ГХ с детектором электронного захвата (ДЭЗ) для анализа определенных хлорбензолов в пробах воды.

Метод заключался в распределении 2-микролитровой капли органического растворителя на кончике 10-микролитрового микрошприца, погруженного в 5 мл водного раствора при скорости перемешивания 600 об/мин. Разделение аналитов между водной фазой и микрокаплей органического растворителя происходило в течение 5 мин при температуре окружающей среды 25 °С. После извлечения образца магнитную мешалку выключали, и капля удалялась со шприца. Затем шприц извлекали из флакона и поршень шприца устанавливался в положении 1 мкл. После этого, кончик иглы осторожно очищался с помощью салфетки для избежания возможного загрязнения воды. 1 мкл экстракта сразу же вводили в газовый хроматограф для хроматографического анализа.

Перед экстракцией ионная сила и дистиллированной воды, и реальных образцов воды были отрегулированы до 3 М добавлением хлорида натрия.

Хроматографирование проводилось на газовом хроматографе Shimadzu GC-17A и капиллярной колонке из кварцевого стекла DB-624.

Были подобраны оптимальные условия капельного метода КЖМЭ: экстракция - растворитель н-гексан; перемешивание образца - 600 об/мин; время экстракции - 5 мин; ионная сила образца - 3М. При указанных условиях для определяемых веществ наблюдались линейности в диапазоне определяемых концентраций 1-50 г/л. Коэффициенты определения ( $R^2$ ) варьировались от 0,993 до 0,996. Были построены калибровочные кривые зависимости площадей пиков и концентраций хлорбензолов. Пределы количественного определения находятся в диапазоне 0,004-0,008 мкг/л. По сравнению с пределами количественного обнаружения хлорбензолов другими методами, описанными в литературе, можно сделать вывод о более высокой чувствительности описанного авторами метода. Кроме этого другими преимуществами метода являются меньшее время анализа за счет быстрого извлечения аналитов, а также минимизация дорогостоящих приборов, следовательно, затраты на анализ образца.

Авторы Lorena Vidal, Antonio Canals, Nicolas Kalogerakis, Eleftheria Psillakis [61] предложили метод одноэтапной микроэкстракции (SDME) хлорбензолов каплей толуола из воздушного пространства. Тoluольный экстракт, выдержанный в течении 5 минут в воздушном пространстве виалы, в которую помещена проба воды объемом 10 мл, содержащей высаливающий реагент 30% хлорида натрия, и перемешиваемая при 1000 об/мин с последующим анализом газовой хромато-масс-спектрометрией. Экстракция хлорбензолов каплей микролитра органического растворителя из воздушного пространства водного образца, является отличным методом предварительной концентрации для анализа воздушного пространства методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС).

Повторяемость предложенного метода, выраженная как относительное стандартное отклонение, варьировалось от 2,1 до 13,2 % ( $n = 5$ ). Пределы обнаружения хлорбензолов в диапазоне концентраций от 0,003 до 0,031 мкг/л [61].

В настоящее время метод капельной микроэкстракции является довольно распространенным [62-67]. Метод микроэкстракции в одной капле доказал свою надежность в качестве альтернативы другим методам экстракции, таким как жидкостной экстракции, твердофазной экстракции и твердофазной микроэкстракции. Данный метод прост в эксплуатации и обслуживании, быстрый, недорогой, точный, практически не содержит растворителей и экологически безвреден, поскольку позволяет избежать

использование большого количества опасных растворителей. Однако его основным недостатком является нестабильность капли. Метод подходит для определения хлорбензолов с относительными значениями стандартного отклонения в диапазоне от 2 % до 17 % и пределами обнаружения в диапазоне от 1 до 4 нг/л [62]

В.А. Крыловым и др. [63] разработан дисперсионный вариант микроэкстракционного концентрирования примесей хлорорганических и ароматических веществ из воды. В качестве экстрагента использованы 15 мкл четыреххлористого углерода, в качестве диспергирующего агента – 1 мл этилового спирта. Определены коэффициенты концентрирования примесей. Изучены факторы, влияющие на эффективность концентрирования. Пределы хромато-масс-спектрометрического обнаружения исследованных примесей с использованием микроэкстракционного концентрирования составили  $(0,05 - 3,0) \cdot 10^{-5}$  мг/л.

Однако ограничения методов ЖЭ и SDME связаны с высокими требованиями к чистоте используемых реактивов, а кроме того, ЖЭ занимает много времени. Для повышения чувствительности ГХ-анализа ЛОС его сочетают с твердофазной микроэкстракцией [68].

В 1990 году была разработана новая техника экстракции без растворителей, которую назвали твердофазной микроэкстракцией, согласно которой целевые аналиты распределяются между образцом матрицы и небольшим количеством фазы экстрагента, диспергированного на твердой подложке. ТФМЭ быстро привлекла внимание многих исследователей по всему миру, и в настоящее время имеет широкое распространение.

В качестве твердой фазы используют силикагель с октадецильной группой  $C_{18}$ , SPME-волокно, покрытое полидиметилсилоксаном [24, 69], наноструктурированный оксид цинка [70].

Внимание авторов [71] привлекла возможность использования микроволновой энергии для извлечения загрязняющих веществ из проб окружающей среды. Основной целью исследования, проведенного авторами, стала оценка возможности использования микроволновой энергии совместно с парофазной ТФМЭ для определения загрязнителей окружающей среды, в частности хлорбензолов, присутствующих в пробах воды. Результаты показали, что применение данного подхода позволяет увеличить чувствительность метода определения хлорбензола в 2 раза.

Авторами работы [72] разработан простой и удобный способ синтеза проводящего полимера для ТФМЭ, исследовали ТФМЭ устройство с электрохимически покрытыми полианилиновыми волокнами для анализа хлор- и нитробензолов в пробах воды.

Была проверена линейность метода при разработанных условиях. Пределы обнаружения хлор- и нитробензолов, рассчитанные на основе соотношения сигнал/шум равном 3 в измерениях ГХ, были в диапазоне 0,0001–0,01 мкг/л. Для оценки надежности метода ПАН-ТФМЭ были проанализированы реальные пробы воды. Полученные авторами аналитические данные сравнивались с данными, полученными с использованием метода твердофазной экстракции на колонке C<sub>18</sub>, что подтвердило эффективность предлагаемой методики при анализе остаточных количеств соединений хлор- и нитробензолов.

В работе [73] для сокращения времени пробоподготовки и уменьшения потерь летучих компонентов применялся быстрый метод для извлечения и анализа летучих органических соединений, включая побочные продукты дезинфекции, используя ТФМЭ и ГХ с времяпролетным масс-детектором с вводом со сбросом/без сброса. Проведен поиск оптимальных условий пробоподготовки: выбор лучшего волокна для извлечения ЛОС, количества соли для добавления, температуры экстракции и времени экстракции, инкубации и десорбции.

Для извлечения ЛОС наилучшие значения показало волокно DVB/CAR/PDMS, хотя волокно CAR/PDMS также хорошо зарекомендовало себя для некоторых аналитов. Дальнейшие эксперименты проводились на волокне DVB/CAR/PDMS. Добавление соли в целом незначительно увеличивает количество аналитов в паровой фазе из-за высаливающего эффекта. Разница была заметна только между отсутствием добавки соли по сравнению с добавками 1 % солевого раствора. Добавление более 1 % соли не привело к значительным изменениям в количестве аналитов, извлекающихся на волокно. Таким образом, авторы использовали 1 % соли для оптимизации других параметров.

Степени извлечения большинства соединений немного увеличились при повышении температуры от 30 °С до 35 °С, и снижались при более высоких температурах. Это поведение предсказуемо для ТФМЭ, потому что повышение температуры вызывает увеличение коэффициента разделения между образцом и паровой фазой. С другой стороны, коэффициент разделения между волокном и паровой фазой уменьшается в то время как десорбция соединений из покрытия увеличивается. Поэтому обычно существует оптимальная температура, при которой извлеченное количество соединений максимально. Для большинства ЛОС повышение температуры не оказывает существенного влияния на степень извлечения из-за их более высокой летучести. Тем не менее, температура 35 °С была лучшей для большинства соединений и была использована в последующих экспериментах.

Был изучен профиль времени извлечения ЛОС для метода ТФМЭ паровой фазы. Время экстракции составляло 15 с, 30 с, 45 с, 1 мин, 5 минут, 10 минут и 15 минут, так как эти соединения очень летучие и могут быстро уравниваться с волокном. Как показал эксперимент, некоторые аналиты (более летучие вещества) достигают равновесия через 1 мин, менее летучие соединения достигают равновесного времени через 2 мин. Таким образом, для образцов, содержащих все соединения, было выбрано 2-минутное время экстракции. Очевидно, что можно использовать 1-минутное время экстракции, если образец содержит только более летучие соединения.

На этапе инкубации перед экстракцией образец находился при оптимальной температуре в мешалке для достижения желаемой температуры и для обеспечения равновесия между образцом и паровой фазой. Для того, чтобы найти оптимальное время инкубации, экстракцию проводили в течение 1 мин при 35 °С с разными временами инкубации. Оптимальное время инкубации для большинства соединений составляло 1 мин. Для минимизации общего времени анализа инкубация одного образца может выполняться при извлечении предыдущего образца.

Изучалось время десорбции и переноса ЛОС на волокно. Ввиду своей летучести они удаляются из волокна очень быстро. Опыт показал, что после 10 с десорбции в ГХ-инжекторе при 270 °С около 90 % аналитов удаляются из волокна. Выбранное время десорбции для оптимального анализа составляло 45 с, так как привело к удалению всех соединений из волокна, и было общим временем работы ГХ для метода.

Авторами проанализированы 27 летучих органических соединений, и показана количественная оценка массы, относительные стандартные отклонения и пределы обнаружения. Точность метода была получена путем повторения анализа три раза для 100 нг/мл стандартного раствора ЛОС. Пределы обнаружения для ЛОС были оценены на основе соотношения сигнал/ шум равным 3. Пределы обнаружения для всех соединений намного ниже, чем их максимально допустимый уровень содержания, и находятся в диапазоне 0,015 до 0,477 нг/мл.

Для определения микропримесей ЛОС в воде широко используется парофазный анализ (ПФА), основанный на сочетании газовой экстракции (ее статической (СПФА) или динамической (ДПФА) версии) с ГХ или ГХ-МС [42].

К особенностям ПФА относится прежде всего возможность определения ЛОС в объектах, прямой ввод проб которых в ГХ невозможен или нецелесообразен из-за недостаточной чувствительности детектирования, присутствия легкоразлагающихся веществ и нежелательности загрязнения колонки нелетучими соединениями.

ДПФА применяется при сочетании газового хроматографа с селективными детекторами, электрокондуктометрическим и фотоионизационным или чаще в сочетании с ГХ-МС, что позволяет анализировать и точно идентифицировать различные классы соединений в воде и определять их на уровне 0,1 мкг/л [74]. Однако необходимость контроля чистоты сорбционных трубок, при анализе таких низких концентраций веществ, дороговизна ГХ-МС с приставками ДПФА и сложность эксплуатации ограничивают их широкое применение в аналитической практике.

СПФА на практике чаще используют при анализе галогенсодержащих соединений с ЭЗД или для определения ацетона, метанола, углеводородов C5, C6, C8, C10 и некоторых ароматических соединений с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) в воде в соответствии с МУК 4.1.646–96 и МУК 4.1.650–96 [75, 76]. Однако в связи с изменением нормативных показателей в питьевой воде и воде, расфасованной в ёмкости, чувствительность ранее разработанных методик СПФА с ГХ с образцом воды объёмом 5 мл стала недостаточной.

Авторами [77] представлена методика парофазного анализа 52 летучих органических соединений, в том числе и хлорбензола, в питьевой воде методом газовой хроматографии с использованием хроматографа «Кристалл 5000.2» с тремя детекторами и автоматической приставкой Lab Hut НТ 200Н-200 для подготовки образца воды и ввода парогазовой фазы. Нижний предел обнаружения для всех соединений по разработанной методике в 2-10 раз ниже соответствующего нормативного значения.

По этой методике анализировали ЛОС в питьевой и бутилированной воде. Аналитический комплекс содержал газовый хроматограф «Кристалл 5000.2» с тремя детекторами: ПИД, ЭЗД и ФИД (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия) и автоматическую приставку для СПФА (Lab Hut НТ 200Н-200, Италия). Автоматическая приставка проводит стабильную подготовку образца воды, выделение из неё ЛОС и воспроизводимый ввод анализируемых соединений в испаритель, что позволяет повысить точность и чувствительность анализа. Для проведения автоматической статической газовой экстракции соединений из образца (10 мл) воды помещают её во флаконы вместимостью 20 мл, герметично закрывают и устанавливают в лоток приставки НТ 200Н-200. Приставка приводится в рабочее состояние в соответствии с инструкцией по эксплуатации и выбранным методом анализа. Флаконы с водой в течение 35 мин прогреваются при температуре 80 °С, а шприц – при 85 °С. При этом образец воды встряхивается шейкером в течение 25 мин, а внутренний объём шприца продувается азотом со скоростью 10 мл/мин в течение 10 мин. Затем парогазовая фаза объёмом 1 мл отбирается шприцем и вводится в один из заданных испарителей хроматографа.

Для разделения ЛОС применяли капиллярную колонку Rtx-1701 ("Restek", США) длиной 60 м; внутренним диаметром 0,53 мм с толщиной пленки 3 мкм, соединённую через делитель потока с ПИД/ФИД или с одним из детекторов. Для хроматографического разделения использовали капиллярную колонку 007-624 ("Quadrex", США) длиной 50 м, внутренним диаметром 0,53 мм с толщиной пленки 5 мкм).

Температура колонки Rtx-1701 (1) программировалась в следующем режиме: 45<sup>0</sup>С (9 мин) – 5 °С /мин, до 115 °С (7 мин) – 5 °С /мин, до 135 °С (7 мин) – 10 °С/мин. до 180 °С (14 мин) – 25 °С /мин, до 220 °С (10 мин).

Значения нижних пределов обнаружения веществ были в несколько (2–10) раз ниже их соответствующих нормативных значений. Для хлорбензола с использованием ПИД-детектора нижний предел обнаружения составлял 0,0001 мг/дм<sup>3</sup>, с использованием ФИД-детектора – 0,00005 мг/дм<sup>3</sup>.

Данная разработка позволяет сделать вывод, что определение хлорбензола в водных средах можно проводить на газовом хроматографе с ПИД-детектором и приставкой для СПФА – оборудовании, широко распространенном в аналитических лабораториях.

Предложено [78] мобильное газохроматографическое устройство (монитор Airmobtx HC 1000, изготовленное Airmotec, Германия), первоначально разработанное для анализа бензола, толуола, этилбензола и ксилолов (ВТЕХ) в воздухе, было присоединено к проточной ячейке для динамического выделения мембраны. Летучие органические соединения диффундируют из потока воды через полое волокно, обогащаются на сорбционных трубках, встроенных в мобильное устройство, а затем термически десорбируются и анализируются методом газовой хроматографии с пламенной ионизационной детекцией. Работа устройства от батареи позволяет проводить непрерывный анализ ЛОС на месте. Было исследовано влияние скорости потока воды на реакцию системы и эффекты памяти. Линейный диапазон метода зависит от расхода пробы воды и не превышает двух порядков величины. Установлено, что пределы обнаружения трихлорэтена, хлорбензола составляют от 0,1 до 1,0 мкг/л при скорости потока воды 30 мл/мин. Динамическая мембранная экстракция в сочетании с мобильным газохроматографическим устройством была использована для анализа загрязненных вод в районе Лейпцига.

Наряду с хроматографическими методами исследования ведутся работы по исследованиям хлорбензолов спектральными методами, которые более экспрессны. Авторами работ [79, 80] была разработана аналитическая процедура на основе спектрометрии ионной подвижности (СИП) для быстрого локального анализа содержания

хлорбензолов в пробах воды. СИП позволяет быстро обнаруживать органические соединения с помощью полевых и ручных устройств. СИП подходит как метод полевого мониторинга из-за технических параметров устройства (источник питания, размер, вес), условий измерения, в которых они работают (атмосферное давление, воздух как дрейфующий газ), и скорости анализа, точного измерения производительности (высокая чувствительность, запись спектров подвижности ионов).

СИП работает путем измерения скоростей дрейфа достигаемых ионизированными газообразными молекулами образца в слабом электрическом поле дрейфовой трубки при атмосферном давлении. Следовательно, определение подвижности ионов вначале требует образования ионов из нейтральной молекулы образца. Впоследствии образовавшиеся ионы разделяются внутри дрейфовой трубки и определяются скорости дрейфа.

Наиболее часто используются ион-подвижные спектрометры оснащенные  $^{63}\text{Ni}$ -источником ионизации, которые содержат радиоактивный никель. Однако недавно были разработаны такие альтернативные нерадиоактивные источники ионизации в СИП как, фотоионизация (ФИ) и ионизация коронного разряда (КР).

Аналізу хлорбензола в воздушных средах посвящено незначительное количество публикаций [81–86].

В исследовании [84] для определения хлорбензолов в воздухе была использована комбинация твердофазной экстракции (SPE) и твердофазной микроэкстракции (SPME). Пробы аналитов отбирали путем прокачки известного объема воздуха через пористый полимер (Tenax TA). Затем адсорбент переносили в стеклянный флакон и проводили SPME. Количественная оценка проводилась с использованием ГХ - детектирование электронного захвата или ГХ-МС. Были оценены несколько покрытий SPME (100 м поли(диметилсилоксан) (ПДМС), 75 м Карбоксен (CAR) - ПДМС, 65 м ПДМС - дивинилбензол (ДВБ), 65 м ПДМС-ДВБ и 85 м полиакрилата (ПА), получены самые высокие ответы с Carbowax (CW) – ПДМС для наиболее летучих хлорбензолов и с волокнами ПДМС -ДВБ или CW-ДВБ для полуплетучих соединений. Исследования проводились на двух уровнях концентрации (4 и 40 нг/м<sup>3</sup>), получено количественное извлечение > 80 %. Пределы обнаружения при субнг/м<sup>3</sup> были достигнуты для всех целевых соединений.

Все летучие органические соединения анализируют методом капиллярной газовой хроматографии. Однако анализу различных компонентов предшествуют разные варианты пробоподготовки (и ввода проб в колонку); различаются и способы детектирования.

Широко используемым методом Yukio Yamamoto, Nozomu Kanno, Kenichi Tonokura et al [85] для определения летучих органических соединений, является масс-

спектрометрия с мембранным введением (MIMS). Это метод выборочного введения без этапов экстракции и предварительной обработки. Мембрана избирательно вводит летучие органические соединения, в том числе хлорбензол, в источник ионизации масс-спектрометра, поскольку мембрана обладает более высокой газопроницаемостью для ЛОС. MIMS широко используется для обнаружения уровня следовых концентраций ЛОС в образцах воздушной среды. Для MIMS используются силиконовые мембраны типа листа или полого волокна. Предел обнаружения ЛОС в воздухе составляет менее десяти частей на миллиард по объему. Авторами Noriko Yamamoto, Hideki Okayasu, Takamitsu Hiraiwa et al [86] разработана автоматизированная газохроматографическая система для непрерывного определения следовых концентраций летучих органических соединений. Метод основан на предварительном концентрировании пробы воздуха с использованием многослойной пробоотборной трубки (Carbotrap B, Carboxen 1000, Carboxen 1001) при температуре окружающей среды. Затем проводится термическая десорбция и газохроматографический анализ ЛОС с использованием капиллярной колонки. Детектирование проводится фотоионизационным детектором и детектором электролитической проводимости, соединенных последовательно. Предел обнаружения ЛОС в воздухе составляет  $0,01 \text{ млрд}^{-1}$  для каждого соединения в 1 л пробы воздуха.

Таким образом, летучие органические соединения анализируют, в основном, после промежуточного концентрирования с использованием газовой хроматографии и различных детекторов, включая ЭЗД, ПИД, ФИД, ЭПД и МСД [39]. Последний детектор особенно рекомендуется при необходимости подтверждения правильности идентификации компонентов. В качестве приема, альтернативного продувке с промежуточным улавливанием в ловушке, могут быть использованы статический парофазный анализ и прямой ввод пробы воды. Чувствительность этих методик составляет:

- 0,01–0,1 ppb при использовании стриппинга в ловушку и анализе на капиллярном газовом хроматографе с последовательно соединенными ФИД и ЭПД;
- 0,1 ppb при стриппинге в ловушку и масс-спектрометрическом детектировании в режиме сканирования;
- 10–100 ppb при использовании статического ПФА, разделения на капиллярных колонках и масс-спектрометрическом детектировании.

Из проведенного анализа литературных источников можно сделать вывод, что наиболее подходящим методом определения хлорбензола в водных вытяжках будет использование газовой хроматографии с ПИД-детектором и парофазным анализом, Использование парофазного анализа позволит анализировать различные модельные среды

без дополнительной пробоподготовки. К преимуществам указанного метода также можно отнести широкое использование оборудования, необходимого для анализа, в лабораторной практике. Анализ воздушных вытяжек целесообразно проводить на газовом хроматографе с использованием термодесорбера.

## 2 Материалы и методы исследований

Объекты исследований — градуировочные растворы хлорбензола, воздушные и водные вытяжки из товаров народного потребления с добавлением разных концентраций стандартного раствора хлорбензола в качестве модельных объектов.

При проведении исследований применяли следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

— газовый хроматограф «TRACE 1310», оснащенный двумя пламенно-ионизационными детекторами, дозатором равновесного пара «TriPlus 500»;

— газовый хроматограф, оснащенный двумя пламенно-ионизационными детекторами и двустадийным термодесорбером;

— газовые хроматографы с детектором электронного захвата «Agilent 6890», «Кристалл 5000.2»;

— аспиратор Хроматэк ПВ-2;

— колонка ZB-Wax длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, со слоем неподвижной жидкой фазы карбовакс 20 М, толщиной 1,0 мкм;

— колонка DB-624 длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, со слоем неподвижной жидкой фазы из 6 % цианопропил-фенила и 94 % диметилполисилоксана толщиной 3,0 мкм;

— трубка сорбционная комбинированная из нержавеющей стали с уплотнительными прокладками из ПТФЭ (в одной трубке — три сорбента различной сорбционной способности: Tenax GR 35/60/Carborack В 60/80/ Carbosieve SIII 60/80, длина 89 мм (3,5"), внешний диаметр 6,35 мм (0,25"));

— устройство ввода в сорбционную трубку.

При разработке методики применяли следующие реактивы:

— хлорбензол аналитический стандарт с массовой долей основного вещества не менее 99,7 % (Sigma-Aldrich, США);

— натрий сернокислый безводный, х.ч.;

— метанол HPLC PLUS Gradient grade с массовой долей основного вещества более 99,9 % (Carlo Erba Reagents, Франция);

— этиленгиколь, высший сорт, ГОСТ 19710-83

### 3 Результаты исследований и их обсуждение

#### 3.1 Проведение исследований по разработке методики определения хлорбензола в водных вытяжках

подавляющее количество методов определения хлорбензола в водных средах проводят с использованием метода газовой хроматографии с различными детекторами.

Учитывая то, что хлорбензол является галогенсодержащим соединением, он, как и все галогенсодержащие соединения, должен с высокой чувствительностью определяться на газовом хроматографе с ДЭЗ-детектором. Известен ряд методик, где хлорбензол определяется с использованием данного способа детектирования [55, 87].

Нами проведены исследования по определению хлорбензола в стандартных растворах на газовых хроматографах с ДЭЗ-детектором.

Исходный раствор хлорбензола концентрацией 5000 мкг/см<sup>3</sup> готовили добавлением 45 мкл ГСО хлорбензола к 10 см<sup>3</sup> гексана.

В работе использовали растворы хлорбензола с концентрацией 0,1, 1,0 и 10 мкг/см<sup>3</sup>, которые получали разведением исходного раствора хлорбензола гексаном, а также толуолом.

При исследованиях на газовых хроматографах «Agilent 6890», «Кристалл 5000.2» с капиллярными колонками Agilent DB-5 (30м, 0,25мм, 0,25μм), Rtx-1701 (60м, 0,32мм ID), Rtx-5 (30м, 0,32мм, 0,25μм) варьировали температуру испарителя от 200 °С до 280 °С, время анализа и начальную температуру термостата колонки от 80 до 280 °С, скорость потока газа-носителя, градиентное изменение температуры термостата колонки.

Несмотря на разное оборудование и разные условия хроматографирования, ни в одном из случаев пика хлорбензола на хроматограммах найдено не было. Хотя рядом находящиеся органические соединения хорошо детектируются.

В работе [39] отмечено, что, несмотря на то, что детектор электронного захвата является чрезвычайно чувствительным к хлорорганическим соединениям, он дает очень разные отклики на различные вещества. В частности, хлорбензол с трудом детектируется на хроматографах с детектором электронного захвата. Кроме того, методика определения хлорбензола, основанная на использовании ДЭЗ-детектора и изложенная в работе [55], имеет чувствительность 0,04 мг/дм<sup>3</sup>, что не соответствует требуемой для определения хлорбензола в водных вытяжках – 0,01 мг/дм<sup>3</sup>.

Имеющийся нормативный документ РД 52.24.482-2012 [32] предусматривает определение хлорорганических соединений в воде газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара и пламенно-ионизационного детектора, а также детектора электронного захвата.

Определение хлорбензола с использованием детектора электронного захвата по данной методике не проводят, хотя хлорорганические соединения: хлорвинил, хлорэтан, дихлорметан, трихлорметан, тетрахлорметан и другие определяются на ДЭЗ с высокой чувствительностью. В то же время использование дозатора равновесного пара с ПИД-детектором позволяет работать со всеми хлорорганическими соединениями, включая хлорбензол.

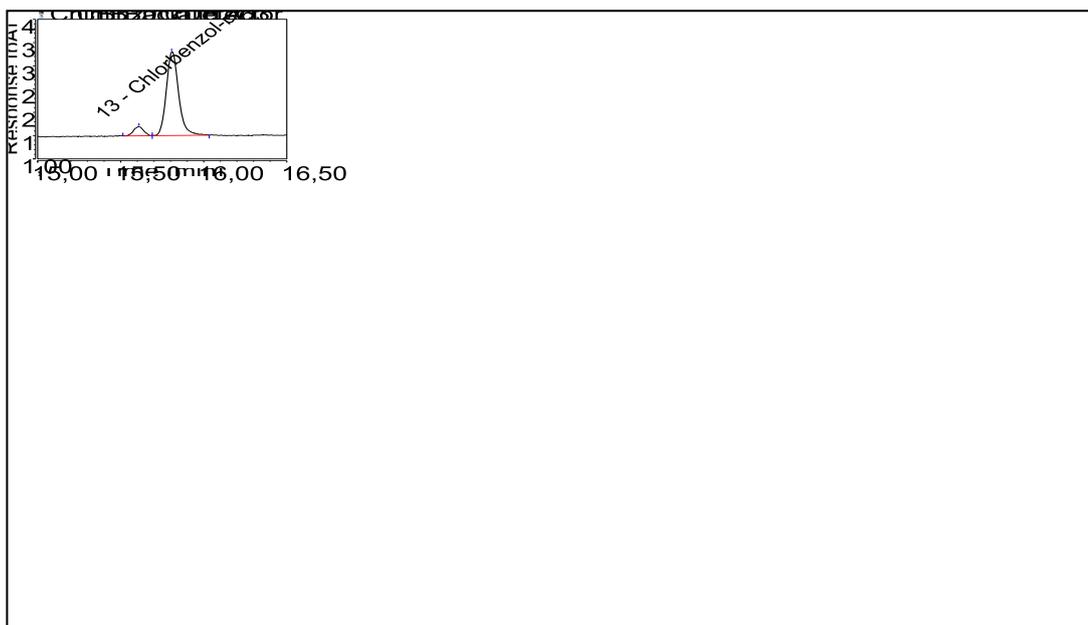
Известны также методы измерения концентрации бензола и его производных в сточных, питьевых и природных водах [40, 54, 77] путем анализа равновесной паровой фазы пробы воды с использованием пламенно-ионизационного детектора, имеющие высокую чувствительность определения хлорбензола.

Таким образом, в связи с тем, что на практике оказалось сложно определить хлорбензол, используя детектор электронного захвата, а также в связи с тем, что имеется масса работ по определению хлорбензола с хорошей чувствительностью с ПИД-детектором, нами для разработки методики определения хлорбензола в водных вытяжках было предложено использовать метод газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором и анализом равновесного пара.

Принцип метода основан на извлечении хлорбензола из водных вытяжек газовой экстракцией при нагревании пробы в замкнутом объеме, газохроматографическом анализе равновесной паровой фазы с использованием двух параллельных кварцевых капиллярных колонок, идентификации хлорбензола по временам удерживания на двух каналах детекторов ионизации пламени и количественном определении методом абсолютной градуировки.

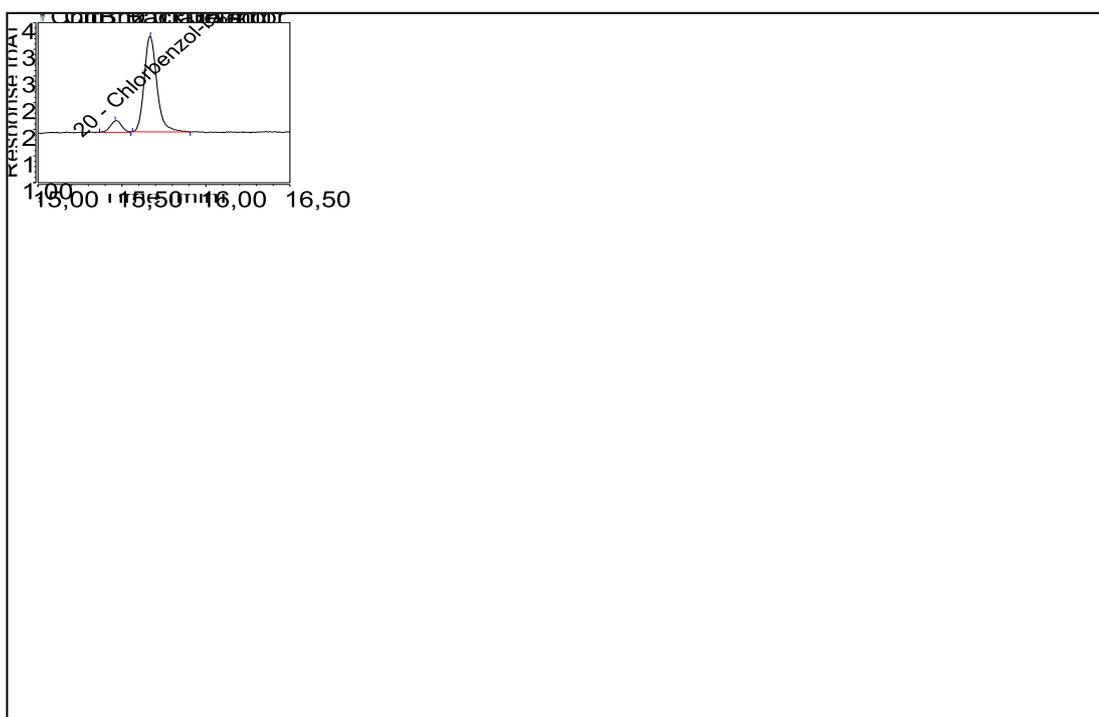
В ТР ТС 005/2011, ТР ТС 007/2001, ТР ТС 008/2011, ТР ТС 019/2011 для анализа миграции ксенобиотиков используются только водные вытяжки. В ТР ТС 005/2001 «О безопасности упаковки» для анализа используются не только водные вытяжки, но также и другие модельные среды, имитирующие пищевую продукцию: 0,3%-ный и 3%-ный растворы молочной кислоты, 5%-ный раствор поваренной соли, 2%-ный раствор лимонной кислоты, 2%-ный раствор уксусной кислоты, содержащей 2 % поваренной соли, 20%-й и 40%-ный раствор этилового спирта. Также согласно Санитарным нормам и правилам Республики Беларусь № 119 от 30.12.2014 «Требования к миграции химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами», для анализа упаковки готовой пищевой продукции используется 1%-ная уксусная кислота.

На рисунках 2–7 приведены хроматограммы определения хлорбензола в дистиллированной воде и разных модельных средах.



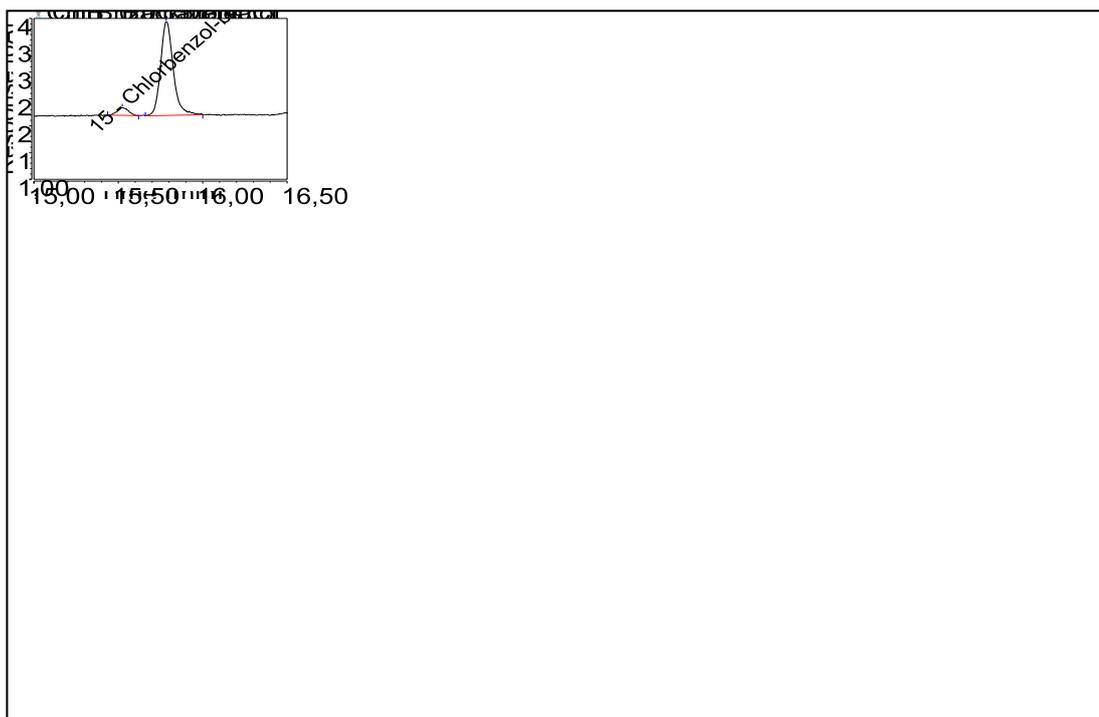
BackDetector Peak Name	Retention Time min	Area pA×min	Height pA	Amount mg/l
Chlorbenzol-b	15,807	0,154	1,795	0,011

Рисунок 2 – Хроматограмма раствора хлорбензола (концентрация 0,01 мг/дм<sup>3</sup>) в воде



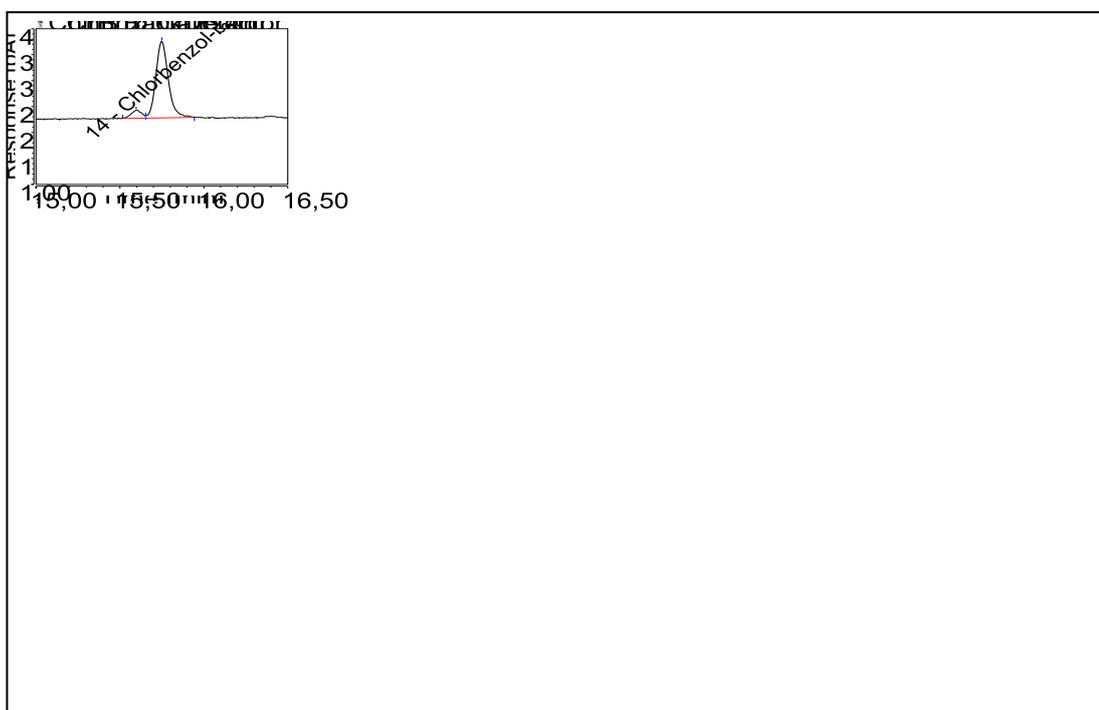
BackDetector Peak Name	Retention Time min	Area pA×min	Height pA	Amount mg/l
Chlorbenzol-b	15,670	0,157	1,796	0,011

Рисунок 3 – Хроматограмма раствора хлорбензола (концентрация 0,01 мг/дм<sup>3</sup>) в 3%-ном растворе молочной кислоты



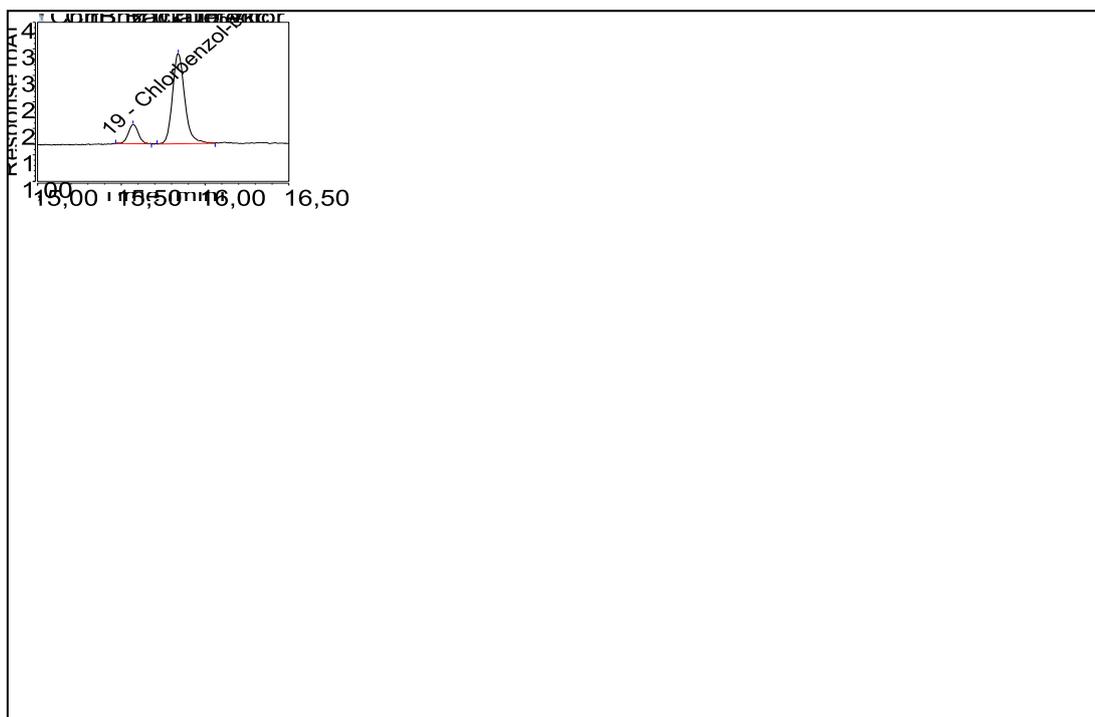
BackDetector Peak Name	Retention Time min	Area pA×min	Height pA	Amount mg/l
Chlorbenzol-b	15,783	0,152	1,748	0,010

Рисунок 4 – Хроматограмма раствора хлорбензола (концентрация 0,01 мг/дм<sup>3</sup>) в 5%-ном растворе хлористого натрия



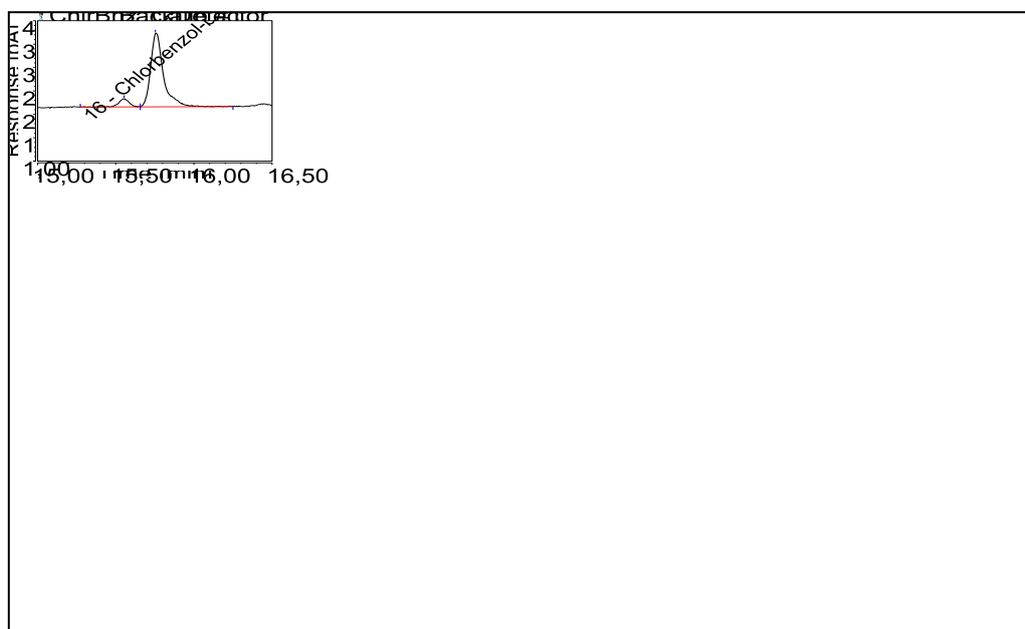
BackDetector Peak Name	Retention Time min	Area pA×min	Height pA	Amount mg/l
Chlorbenzol-b	15,750	0,127	1,479	0,009

Рисунок 5 –Хроматограмма раствора хлорбензола (концентрация 0,01 мг/дм<sup>3</sup>) в 2%-ном растворе лимонной кислоты



BackDetector Peak Name	Retention Time min	Area pA×min	Height pA	Amount mg/l
Chlorbenzol-b	15,840	0,145	1,704	0,010

Рисунок 6 –Хроматограмма раствора хлорбензола (концентрация 0,01 мг/дм<sup>3</sup>) в 1%-ном растворе уксусной кислоты



BackDetector Peak Name	Retention time min	Area pA×min	Height pA	Amount mg/l
Chlorbenzol-b	15,753	0,151	1,575	0,010

Рисунок 7 — Хроматограмма раствора хлорбензола (концентрация 0,01 мг/дм<sup>3</sup>) в 2%-ном растворе уксусной кислоты, содержащей 2 % поваренной соли

Из приведенных рисунков видно, что определение хлорбензола в водной и модельных средах дает идентичные результаты. Это связано с особенностями определения вытяжек с использованием дозатора равновесного пара, при котором минимизируются матричные влияния.

В связи с вышеизложенным все метрологические расчеты проводились для водных вытяжек.

Было принято решение определение хлорбензола проводить на двух капиллярных колонках разной полярности с определением на двух детекторах. Такой выбор анализа обусловлен тем, что использование двух колонок, основной и подтверждающей, позволит уменьшить риски ошибок при анализе в случае наложения на пик хлорбензола пиков других (загрязняющих) веществ, возможно присутствующих в реактивах. Хлорбензол при данном методе определения детектируется с высокой чувствительностью. Это позволяет, несмотря на то, что анализируемая проба делится на две колонки и уменьшается количество определяемого вещества на каждом детекторе, достичь нужной чувствительности определения.

На рисунке 8 приведена хроматограмма образца воздушной вытяжки, содержащей хлорбензол и ряд других соединений, которые, как правило, могут определять при анализе не только полистирола, но и каких-либо композиционных материалов. Из рисунка видно, что хлорбензол на двух каналах детекторов хорошо отделяется от других веществ, наблюдается полное разделение пиков, что говорит о селективности (избирательности) анализа.

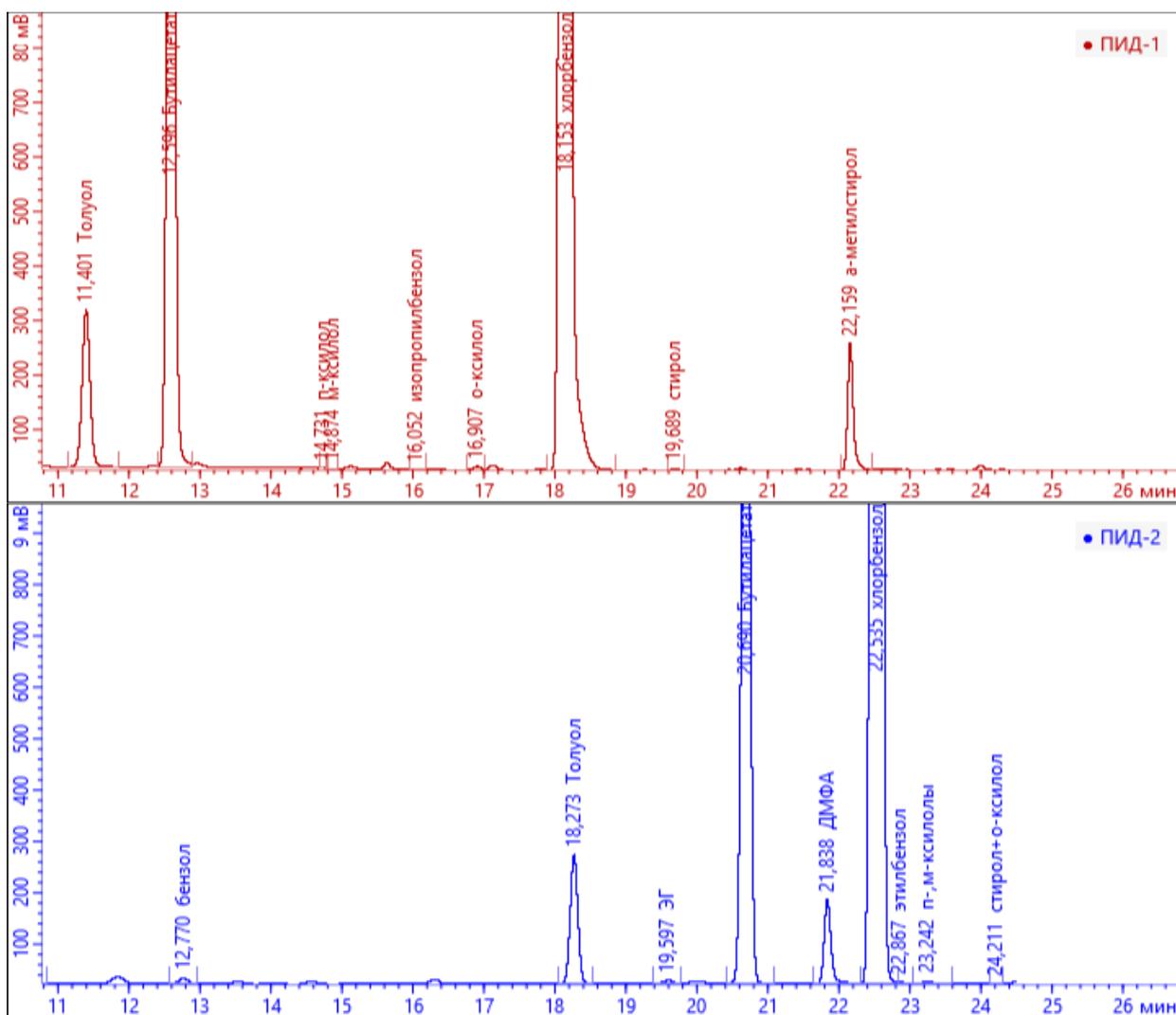


Рисунок 8 - Хроматограмма воздушной вытяжки, содержащей хлорбензол и другие сопутствующие вещества

Для определения хлорбензола в водных вытяжках разработаны следующие условия работы дозатора равновесного пара и условия хроматографирования, которые приведены в таблице 2.

Таблица 2 — Условия работы дозатора равновесного пара и условия хроматографирования

Условие	Значение
Параметры хроматографа	
Газ-носитель	Гелий, постоянное давление 95 кПа, режим без сброса (splitless)
Температура испарителя	250 °С
Температура детектора (ПИД)	250 °С
Расход водорода	30 см <sup>3</sup> /мин
Расход воздуха	300 см <sup>3</sup> /мин

Продолжение таблицы 2

Температура первого изотермического участка	40 °С
Длительность первого изотермического участка	7 мин
Скорость программирования температуры	5 °С /мин до 110 °С
Скорость программирования температуры	50 °С /мин до 220 °С
Температура второго изотермического участка	220 °С
Длительность второго изотермического участка	2 мин
Параметры дозатора равновесного пара (Headspace Autosampler)	
Вспомогательный газ ( Auxiliary Gas)	Азот
Время термостатирования виалы с пробой (Vial Equilibration Time)	40 мин (при встряхивании - 20 мин)
Температура термостата виалы с пробой (Oven Temperature)	80 °С
Температура переходной линии (Transfer Line Temperature)	145 °С
Температура манифолда (Manifold Temperature)	135 °С
Избыточное давление в виале (Vial Pressure)	1,0 бар
Время инъекции(Purge Time Offset)	0,5 мин
Объем вводимой дозы равновесного пара (Loop size)	1-3 см <sup>3</sup>
Общее время анализа	25,2 мин

Исходный раствор хлорбензола готовят в этиленгликоле. В мерной колбе вместимостью 25 см<sup>3</sup>, содержащей около 10 см<sup>3</sup> этиленгликоля, взвешивают навеску от 120 до 150 мг хлорбензола с точностью до 0,5 мг. Доводят объем раствора этиленгликолем до метки и тщательно перемешивают.

Точную массовую концентрацию хлорбензола в исходном растворе  $C_0$ , мг/дм<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле

$$C_0 = \frac{m \cdot p \cdot 1000}{V_{исх}}, \quad (1)$$

где  $m$  – масса навески хлорбензола, мг;

$p$  – содержание основного вещества в реактиве, в долях единицы;

1000 – коэффициент пересчета объема из см<sup>3</sup> в дм<sup>3</sup>;

$V_{исх}$  – вместимость мерной колбы,  $V_{исх} = 25$  см<sup>3</sup>.

Рабочий раствор № 1 хлорбензола в воде готовят из исходного раствора хлорбензола. Объем исходного раствора хлорбензола  $V_c$ , см<sup>3</sup>, необходимый для приготовления рабочего раствора № 1 с массовой концентрацией 100 мг/дм<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле

$$V_c = \frac{C_1 \cdot V_{раб}}{C_0}, \quad (2)$$

где  $C_1$  – заданная массовая концентрация хлорбензола в рабочем растворе № 1,  $C_1 = 100$  мг/дм<sup>3</sup>;

$V_{раб}$  – вместимость мерной колбы,  $V_{раб} = 100$  см<sup>3</sup>;

$C_0$  – массовая концентрация хлорбензола в исходном растворе, мг/дм<sup>3</sup>.

Рассчитанный объем исходного раствора  $V_c$ , см<sup>3</sup>, вносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор используют в день приготовления.

Рабочий раствор № 2 хлорбензола в воде готовят из рабочего раствора № 1 хлорбензола. В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> вносят 1 см<sup>3</sup> рабочего раствора № 1, объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор используют в день приготовления.

Для получения градуировочных данных используют серию из пяти свежеприготовленных градуировочных растворов. Для предотвращения потерь хлорбензола градуировочные растворы готовят непосредственно в виалах для парофазного анализа вместимостью 20,0 см<sup>3</sup>.

Готовят шкалу градуировочных растворов с массовой концентрацией от 0,005 до 0,050 мг/дм<sup>3</sup> для хлорбензола в соответствии с таблицей 3. Конечный объем каждого градуировочного раствора должен составлять 10 см<sup>3</sup>.

Таблица 3 — Схема приготовления градуировочных растворов хлорбензола

№ градуировочного раствора	Объем рабочего раствора хлорбензола № 2, см <sup>3</sup>	Объем дистиллированной воды, см <sup>3</sup>	Массовая концентрация хлорбензола, мг/дм <sup>3</sup>
1	0,05	9,95	0,005
2	0,10	9,9	0,01
3	0,20	9,8	0,02
4	0,30	9,7	0,03
5	0,50	9,5	0,05

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади хроматографического пика от массовой концентрации хлорбензола в растворе, устанавливают по шести сериям из пяти градуировочных растворов хлорбензола.

В виалу, содержащую 10 см<sup>3</sup> каждого градуировочного раствора, добавляют 1 г безводного сернокислого натрия и герметизируют специальной крышкой. Затем

помещают виалу в термостат ДРП и проводят анализ при условиях, представленных в таблице 2.

Идентификация пиков хлорбензола проводится на каждом из каналов детекторов по временам удерживания при хроматографировании градуировочных растворов.

Время удерживания указывают с точностью до трех знаков после запятой, окно поиска не должно превышать  $\pm 1$  %.

Для установления градуировочной характеристики используют программное обеспечение прибора. Градуировочный график строится по результатам измерений, полученных с того канала детектора, где пересечение областей поиска с другими компонентами менее вероятно. Градуировочный график описывается линейной зависимостью вида  $Y = bx + a$  площади пика от массовой концентрации хлорбензола в диапазоне от 0,005 до 0,05 мг/дм<sup>3</sup>. Пик на втором канале служит для более надежной и достоверной идентификации аналита. Необходимо следить за тем, чтобы площади пиков, соответствующие хлорбензолу на разных каналах, не отличались более, чем на 10 %.

Градуировочный график считается пригодным для выполнения измерений, если относительное расхождение между найденным по градуировочной зависимости значением массовой концентрации хлорбензола, содержащегося в градуировочном растворе № 2,  $C_{изм}$  и значением приписанной ему массовой концентрации  $C_x$  не превысит норматива стабильности  $K$ :

$$\frac{|C_{изм} - C_x|}{C_x} \cdot 100 \% \leq K, \quad (3)$$

Норматив стабильности  $K$  для хлорбензола равен 9,2 %.

После выхода хроматографа и ДРП на режим 10 см<sup>3</sup> пробы водной вытяжки помещают в виалу, содержащую 1 г безводного сернокислого натрия, герметизируют крышкой и помещают виалу в термостат для контейнеров с виалами в ДРП и проводят анализ при условиях, приведенных в таблице 2.

По окончании хроматографического анализа проводят идентификацию пиков хлорбензола по временам удерживания и вычисление массовой концентрации хлорбензола по предварительно построенному градуировочному графику.

Диапазон измерений массовой концентрации хлорбензола в водных средах, показатели точности и относительной расширенной неопределенности МВИ в заданном диапазоне измерений приведены в таблице 4.

Таблица 4 — Диапазон измерений массовой концентрации хлорбензола в водных средах, значения предела повторяемости, промежуточной прецизионности, относительной расширенной неопределенности МВИ при доверительной вероятности  $P = 0,95$

Определяемое вещество	Диапазон измерений массовой концентрации в мг/дм <sup>3</sup>	Предел повторяемости $CR_{0,95}$ , %	Предел промежуточной прецизионности $r_{(TO)}$ , %	Относительная расширенная неопределенность $U(X)$ , %
Хлорбензол в водных средах	от 0,005 до 0,050	21	29	22

Сопутствующие вещества, мешающие определению хлорбензола в водных средах, отсутствуют.

### 3.2 Разработка методики определения хлорбензола в воздушных вытяжках

Измерения массовой концентрации хлорбензола в воздушной среде выполняют методом газовой хроматографии. Принцип метода основан на извлечении хлорбензола из воздушной вытяжки твердым сорбентом, его термической десорбции и определении на капиллярных колонках с различной полярностью неподвижной фазы, детектировании на двух пламенно-ионизационных детекторах и количественном определении методом абсолютной градуировки. За основу при разработке методики был взят ГОСТ 16000-6-016 [46].

Кварцевые капиллярные колонки соединяют параллельно с одним испарителем с помощью специального разветвителя, в котором поток газа-носителя делится пополам и попадает в две капиллярные колонки.

Кварцевые капиллярные колонки предварительно кондиционируют, не соединяя выходные концы колонок с детекторами, нагревая в термостате хроматографа с программированием температуры от 50 до 230 °С со скоростью 10 °С/мин и выдерживая при этой температуре в течении 2 ч. Входы в детекторы при этом заглушают графитовыми прокладками.

После охлаждения термостата колонок хроматографа выходные концы колонок подсоединяют к пламенно-ионизационным детекторам, устанавливают расход газаносителя через капиллярные колонки при начальной рабочей температуре (45 °С) и проверяют герметичность соединений.

Устанавливают необходимый режим работы хроматографа. Условия хроматографирования и работы термодесорбера приведены в таблице 5.

Таблица 5 — Условия хроматографирования и работы термодесорбера

Условие	Значение
Условия работы термодесорбера	
Температура крана	160 °С
Температура переходной линии	180 °С
Расход газа – носителя	10 см <sup>3</sup> /мин
Температура ловушки (нижняя)	минус 10 °С
Температура продувки	40 °С
Расход продувочного газа	5 см <sup>3</sup> /мин
Время продувки	0,5 мин
Температура десорбции	250 °С
Расход продувочного газа	30 см <sup>3</sup> /мин
Время десорбции	8 мин
Температура ловушки (верхняя)	250 °С
Скорость нагрева	500 °С/мин
Время нагрева	2 мин
Температура трубки	280 °С
Расход продувочного газа	100 см <sup>3</sup> /мин
Время очистки	25 мин
Условия проведения газохроматографического анализа	
Температура детектора (ПВД)	250 °С
Температура испарителя	220 °С
Режим ввода пробы	Без деления, с
Режим термостата колонок	
Температура первого изотермического участка	45 °С
Длительность первого изотермического участка	7 мин
Скорость программирования температуры	5 °С/мин
Температура второго изотермического участка	135 °С
Длительность второго изотермического участка	0 мин
Скорость программирования температуры	20 °С/мин
Температура третьего изотермического участка	220 °С
Длительность третьего изотермического участка	7 мин
Давление на входе в колонку	52,694 кПа
Сброс газа-носителя	Без сброса
Расход поддувного газа	50 см <sup>3</sup> /мин
Расход водорода	50 см <sup>3</sup> /мин
Расход воздуха	500 см <sup>3</sup> /мин
Общее время анализа	36,25 мин

При первичном кондиционировании сорбционную трубку устанавливают в термостат десорбера в соответствии с инструкцией по эксплуатации и постепенно повышают температуру от 100 до 300 °С через три или четыре ступени, при расходе инертного газа около 100 см<sup>3</sup>/мин. Время кондиционирования новой трубки должно быть не менее 1 часа. Температура кондиционирования не должна превышать максимальную рабочую температуру самого термолабильного сорбента.

При последующем кондиционировании сорбционных трубок температуру кондиционирования можно задавать на величину от 10 до 20 °С выше температуры десорбции, а время от 15 до 30 минут.

Для продувки сорбционных трубок используют продувочный газ: азот, прошедший через фильтры очистки.

Для проверки чистоты продувочного газа сорбционная трубка помещается в устройства ввода и в течение 25 минут продувается газом без ввода градуировочного раствора со скоростью 100 см<sup>3</sup>/мин. После этого сорбционную трубку помещают в термодесорбер и проводят анализ при условиях, представленных в таблице 5. Если при этом дрейф нулевой линии не превышает нормы и отсутствуют пики на хроматограмме, то газ можно использовать для продувки сорбционной трубки.

Для приготовления исходного раствора хлорбензола в метаноле в мерной колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup>, содержащей около 20 см<sup>3</sup> метилового спирта, взвешивают навеску массой 125 мг определяемого вещества с точностью до 0,1 мг. Доводят объем раствора метиловым спиртом до метки и тщательно перемешивают. Исходный раствор стабилен при хранении в колбах с притертыми пробками при температуре от 2°С до 8°С в течение 1 месяца.

Градуировочные растворы хлорбензола готовят в мерных колбах вместимостью 25 см<sup>3</sup>. Для этого в каждую мерную колбу, содержащую около 10 см<sup>3</sup> метилового спирта, вносят исходный раствор, в количестве в соответствии с таблицей 6, доводят уровень метиловым спиртом до метки и тщательно перемешивают

Таблица 6 – Схема приготовления градуировочных растворов хлорбензола

Номер градуировочного раствора	1	2	3	4	5
Объем исходного раствора, см <sup>3</sup>	1,0	2,5	5,0	8,0	10,0
Массовая концентрация хлорбензола в 1 мм <sup>3</sup> градуировочного раствора, мкг	0,05	0,125	0,25	0,4	0,5

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) хроматографического пика от массы хлорбензола, устанавливают по трем сериям из пяти растворов.

Для ввода градуировочных растворов в сорбционную трубку и последующей отдувки растворителя используют устройство ввода в сорбционную трубку. С помощью микрошприца, проткнув иглой стекловату, наносят  $1 \text{ мм}^3$  каждого градуировочного раствора на поверхность сорбента сорбционной трубки со стороны отбора пробы (отсутствия бирки). Масса вещества в  $1 \text{ мм}^3$  градуировочного раствора соответствует содержанию хлорбензола в  $2,5 \text{ дм}^3$  отбираемого воздуха.

Далее отдувают растворитель из сорбционной трубки в течение 1 минуты со скоростью  $100 \text{ см}^3/\text{мин}$  (для метанола). По окончании продувки сорбционную трубку помещают в термодесорбер и проводят анализ при условиях, приведенных в таблице 2. Для каждого градуировочного раствора из серии надо использовать разные сорбционные трубки.

Идентификация пика хлорбензола проводится на каждом из каналов детекторов по временам удерживания при хроматографировании градуировочных растворов. Например, ориентировочное время удерживания хлорбензола на колонке ZB-Wax составляет 18,223 мин, на колонке DB-624 — 22,533 мин. При использовании других колонок времена удерживания могут отличаться от указанных. Время удерживания указывается с точностью до трех знаков после запятой, окно поиска не должно превышать  $\pm 1 \%$ .

Для установления градуировочной характеристики используют программное обеспечение прибора. Градуировочный график строится по результатам измерений, полученных с того канала детектора, где пересечение областей поиска с другими компонентами менее вероятно. Градуировочный график описывается линейной зависимостью вида  $Y = bx$  площади (высоты) пика от массы вещества в диапазоне от 0,05 до 0,50 мкг.

Градуировку проводят раз в три месяца, а также после ремонта хроматографа. Проверку стабильности времени удерживания определяемых веществ и стабильности градуировочного графика проводят перед началом каждой серии анализов при периодической работе либо после 20-ти анализов при непрерывной работе хроматографа путем хроматографирования градуировочного раствора №4, полученного согласно таблице 6.

Градуировочный график считается пригодным для выполнения измерений, если относительное расхождение между найденным по градуировочной зависимости

значением массовой концентрации градуировочного раствора № 4,  $G_{изм}$  и приписанной ему массовой концентрацией,  $G_x$ , не превысит норматива стабильности,  $K$ :

$$\frac{|G_{изм} - G_x|}{G_x} 100\% \leq K \quad (4)$$

Норматив стабильности  $K$  равен 3,8 %.

Через емкость (климатокамера или эксикатор в зависимости от проведения исследований в динамическом или статистическом режиме) с испытуемым образцом, выдержанным после соответствующей экспозиции, протягивают воздух. Воздух со скоростью 100 см<sup>3</sup>/мин аспирируют через сорбционные трубки в течение 25 мин.

Сорбционную трубку подключают маркированным концом (со стороны более сильного сорбента при использовании комбинированных трубок) к аспиратору.

После отбора пробы воздуха сорбционные трубки отсоединяют от аспиратора и закрывают заглушками.

После проведения отбора пробы и выхода хроматографа и термодесорбера на режим сорбционную трубку помещают в печь термодесорбера и проводят измерения при условиях, приведенных в таблице 5. Десорбция происходит в направлении, обратном направлению отбора пробы.

Предварительно проводят анализ контрольной пробы. Обработка контрольной пробы происходит при тех же условиях, что и испытываемых проб.

По окончании хроматографического анализа проводят идентификацию пика хлорбензола по времени удерживания и вычисление его массовой концентрации по предварительно построенному градуировочному графику.

Диапазон измерений массовых концентраций хлорбензола в воздушной среде, показатели точности и относительной расширенной неопределенности методики в заданном диапазоне измерений приведены в таблице 7.

Таблица 7 — Диапазон измерений массовой концентраций хлорбензола в воздушной среде из изделий из поликарбоната, значения предела повторяемости, промежуточной прецизионности, относительной расширенной неопределенности МВИ при доверительной вероятности  $P = 0,95$

Определяемое вещество	Диапазон измерений массовой концентрации в мг/м <sup>3</sup>	Предел повторяемости $CR_{0,95}$ , %	Предел промежуточной прецизионности $r_{I(TO)}$ , %	Относительная расширенная неопределенность $U(X)$ , %
Хлорбензол в воздушной вытяжке	от 0,02 до 0,20	12	13	26

Массовую концентрацию  $X$ , мг/дм<sup>3</sup>, хлорбензола, содержащегося в водной вытяжке, рассчитывают по установленной градуировочной зависимости.

Массу хлорбензола  $G$ , уловленного в сорбционную трубку из воздуха, рассчитывают по установленной градуировочной зависимости с помощью системы обработки данных. Масса вещества в 1 мм<sup>3</sup> градуировочного раствора соответствует содержанию этого вещества в 2,5 дм<sup>3</sup> отбираемого воздуха.

Массовую концентрацию хлорбензола  $X$  (мг/м<sup>3</sup>), выделившегося из образца в воздушную среду, вычисляют по формуле:

$$X = \frac{G}{V_0}, \quad (5)$$

где  $G$  - масса хлорбензола в пробе, найденная по градуировочной зависимости, мкг;  
 $V_0$  – объем отобранного воздуха, дм<sup>3</sup>.

За результат измерения принимают среднее арифметическое двух параллельных измерений  $\bar{X}$ .

Вычисление массовой концентрации хлорбензола в водной вытяжке в диапазоне измерений от 0,005 до 0,050 мг/дм<sup>3</sup> выполняют с точностью до четвертого десятичного знака, с округлением окончательного результата измерений до третьего знака, в воздушной вытяжке – выполняют в диапазоне измерений от 0,02 до 0,10 мг/м<sup>3</sup> с точностью до четвертого десятичного знака с округлением окончательного результата измерений до третьего знака, в диапазоне от 0,1 до 0,2 мг/м<sup>3</sup> выполняют с точностью до третьего десятичного знака, с округлением окончательного результата измерений до второго знака.

Разработанная методика выполнения измерений концентраций хлорбензола в водный и воздушных вытяжках приведена в приложении 1.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения НИР разработана метрологически аттестованная методика выполнения измерений МВИ.МН 6309-2020 «Массовая концентрация хлорбензола, выделяемого из изделий из поликарбоната, в водных и воздушной средах. Методика выполнения измерений методом газовой хроматографии». Методика утверждена директором государственного предприятия «НПЦГ» 21.10.2020, свидетельство об аттестации № 1257 от 23.10.2020.

Методика основана на использовании метода газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием

Определение массовой концентрации хлорбензола в водных вытяжках проводят газохроматографическим анализом равновесной паровой фазы.

Определение хлорбензола в воздушных вытяжках проводят путем улавливания хлорбензола из воздуха на твердый сорбент и последующей термической десорбцией.

Проведен набор экспериментальных данных и рассчитаны метрологические характеристики методики. Показано, что при измерении хлорбензола в водных вытяжках предел повторяемости составляет 24 %, промежуточной прецизионности – 29 %, относительная расширенная неопределенность – 23 %. При измерении хлорбензола в воздушных вытяжках предел повторяемости составляет 12 %, промежуточной прецизионности – 13 %, относительная расширенная неопределенность – 28 %.

Методика формализована в МВИ.МН 6309-2020 «Массовая концентрация хлорбензола, выделяемого из изделий из поликарбоната, в водных и воздушной средах. Методика выполнения измерений методом газовой хроматографии, утверждена директором государственного предприятия «НПЦГ» 21.10.2020, свидетельство об аттестации МВИ № 1257 от 23.10.2020.

Методика зарегистрирована на сайте Национального информационного фонда в области единства средств измерений <http://oei.by> ([http://oei.by/mvi/index?MviSearch%5Bmvi\\_code%5D=&MviSearch%5Bmvi\\_name%5D=&MviSearch%5Bmvi\\_numattest%5D=1257%2F2020&MviSearch%5Bmvi\\_dateattest%5D=&MviSearch%5Bmvi\\_razname%5D=&MviSearch%5Bmvi\\_pravname%5D=](http://oei.by/mvi/index?MviSearch%5Bmvi_code%5D=&MviSearch%5Bmvi_name%5D=&MviSearch%5Bmvi_numattest%5D=1257%2F2020&MviSearch%5Bmvi_dateattest%5D=&MviSearch%5Bmvi_razname%5D=&MviSearch%5Bmvi_pravname%5D=))

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Влияние pH-среды и температуры на уровень миграции формальдегида из полимерной упаковки для пищевых продуктов / Н. Ж. Кусайнова [и др.] // Вестник КазНМУ. – 2017. – № 3. – С. 386–388.
2. Тара и её производство : учеб. пособие / А. А. Букин [и др.]. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. – Ч. 2. – 80 с.
3. Актуальные проблемы санитарно-гигиенической оценки полимерных материалов для упаковки пищевых продуктов / В. А. Тоня [и др.] // Актуальные проблемы транспортной медицины. – 2016. – № 1 (3). – С. 128–133.
4. ТР ТС 005/2011. О безопасности упаковки [Электронный ресурс] : Технический регламент Таможенного союза. – Введ. 2011–08–16. – Режим доступа: <https://www.gost.ru/documentManager/rest/file/load/1515750093571>. – Дата доступа: 25.11.2018.
5. ТР ТС 007/2011. О безопасности товаров, предназначенных для детей и подростков [Электронный ресурс] : Технический регламент Таможенного союза. – Введ. 2011–09–23. – Режим доступа: [http://www.eurasiancommission.org/ru/act/techreg/deptexreg/tr/Documents/P\\_797\\_1.pdf](http://www.eurasiancommission.org/ru/act/techreg/deptexreg/tr/Documents/P_797_1.pdf). – Дата доступа: 25.11.2018.
6. ТР ТС 008/2011. О безопасности игрушек [Электронный ресурс] : Технический регламент Таможенного союза. – Введ. 2011–09–23. – Режим доступа: [http://www.eurasiancommission.org/ru/Lists/EECDocs/P\\_798\\_3.pdf](http://www.eurasiancommission.org/ru/Lists/EECDocs/P_798_3.pdf). – Дата доступа: 25.11.2018.
7. ТР ТС 019/2011. О безопасности средств индивидуальной защиты [Электронный ресурс] : Технический регламент Таможенного союза. – Введ. 2011–09–23. – Режим доступа: <http://www.eurasiancommission.org/ru/act/techreg/deptexreg/tr/Documents/TP%20TS%20SIZ.pdf>. – Дата доступа: 25.11.2018.
8. Chlorobenzene [Electronic resource] // Pubchem. – Mode of access: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7964>. – Date of access: 07.10.2019.
9. Гигиеническая оценка одежды для детей, подростков и взрослых : МУК 4.1/4.3.1485-03. – Введ. 30.06.2003. – Москва, 2003. – С. 8–9.
10. Методы оценки гигиенической безопасности отдельных видов продукции для детей : инструкция по применению № 016-1211. – Введ. 2011–12–15. – Минск, 2011. – 26 с.
11. Игрушки. Общие требования безопасности и методы контроля (водные вытяжки) [Электронный ресурс] : ГОСТ 25779-90. – Введ. 1992–01–01. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Data/73/7386.pdf>. – Дата доступа: 04.10.2019.

12. Meharg, A. A. Chlorobenzenes in rivers draining industrial catchments / A. A. Meharg, J. Wright, D. Osborn // *Journal of Environmental Protection*. – 2000. – Vol. 251–252. – P. 243–253.
13. Otson, R. Evaluation of a liquid–liquid extraction technique for water pollutants / R. Otson, D. T. Williams // *Journal of Chromatography*. – 1981. – Vol. 212, iss. 2. – P. 187–197.
14. Chi-Yuen Chang, R. Concentration and determination of trace organic pollutants in water / R. Chi-Yuen Chang ; Iowa State University // *Digital repository. Retrospective Theses and Dissertations, 1976*. – 86 p.
15. Oliver, B. Determination of chlorobenzenes in water by capillary gas chromatography / B. Oliver, K. Bothen // *J. Analytical Chemistry*. – 1980. – Vol. 52. – P. 2066–2069.
16. Pankow, J. Adsorption–thermal desorption as a method for the determination of low levels of aqueous organics / J. Pankow, L. Isabelle // *J. of Chromatography*. – 1982. – Vol. 237. – P. 25–39.
17. Otson, R. Headspace chromatographic determination of water pollutants / R. Otson, D. Williams // *J. Analytical Chemistry*. – 1982. – Vol. 54, iss. 6. – P. 942–946.
18. Evaluation of purge-and-trap–high-resolution gas chromatography–mass spectrometry for the determination of 27 volatile organic compounds in marine water at the ng l<sup>-1</sup> concentration level / T. Huybrechts [et al.] // *J. of Chromatography A*. – 2000. – Vol. 893, iss. 2. – P. 367–382.
19. Jungclaus, G. Organic compounds in an industrial wastewater: a case study of their environmental impact / G. Jungclaus, V. Lopez-Avila, R. Hites // *J. Environmental Science and Technology*. – 1978. – Vol. 12, iss. 1. – P. 88–96.
20. Patterns and levels of halogenated volatile compounds in Portuguese surface waters / E. Martinez [et al.] // *J. of Environmental Monitoring*. – 2002. – Vol. 4, iss. 2. – P. 253–257.
21. He, Y. Trace analysis of ten chlorinated benzenes in water by headspace solid-phase microextraction / Y. He, Y. Wang, H. Lee // *J. of Chromatography A*. – 2000. – Vol. 874, iss. 1. – P. 149–154.
22. Onuska, F. Determination of chlorinated benzenes in bottom sediment samples by WCOT column gas chromatography / F. Onuska, K. Terry // *J. Anal. Chem*. – 1985. – Vol. 57. – P. 801–805.
23. Onuska, F. Microwave extraction in analytical chemistry of pollutants: Chlorinated benzenes / F. Onuska, K. Terry // *J. of Microcolumn Separations*. – 1995. – Vol. 7, iss. 4. – P. 319 – 326.
24. Wang, M. Analysis of chlorobenzenes in sewage sludge by capillary gas chromatography / M. Wang, K. Jones // *J. Chemosphere*. – 1991. – Vol. 23, iss. 5. – P. 677–691.

25. Prytula, M. Extraction of sediment-bound chlorinated organic compounds: Implications on fate and hazard assessment / M. Prytula, S. Pavlostathis // *J. Wat. Sci. Technol.* – 1996. – Vol. 33, iss. 6. – P. 247–254.
26. МУК 4.1.556-96, п. 4.16, 4.15. Санитарно-химический контроль в производствах пенополиуретанов : метод. указания. – Введ. 1996–10–25. – М. : Госкомсанэпиднадзор России, 1996. – 60 с.
27. Методические указания по фотометрическому измерению концентраций хлорбензола и бромбензола в воздухе рабочей зоны [Электронный ресурс] : МУ 2776-83. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Index2/1/4293778/4293778685.htm>. – Дата доступа: 07.10.2019.
28. Collection and analysis of hazardous organic emissions / K. Krost [et al.] // *Analytical Chemistry*. – 1982. – Vol. 54. – P. 810–817.
29. Langhorst, M. Determination of chlorobenzenes in air and biological samples by gas chromatography with photoionization detection / M. Langhorst, T. Nestruck // *Analytical Chemistry*. – 1979. – Vol. 51, iss. 12. – P. 2018–2025.
30. Jeżewska, A. Chlorobenzene. Determination in workplace air / A. Jeżewska, A. Woźnica // *Principles and Methods of Assessing the Working Environment*. – 2019. – Vol. 1(99). – P. 19–28.
31. Continuous determination of volatile organic compounds in the atmosphere by an automated gas chromatographic system / N. Yamamoto [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 1998. – Vol. 819. – P. 177–186.
32. Массовая концентрация летучих хлорзамещенных углеводородов в водах. Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара [Электронный ресурс] : РД 52.24.482-2012. – Режим доступа: <http://www.gostrf.com/normadata/1/4293792/4293792750.pdf>. – Дата доступа: 04.10.2019.
33. Газохроматографическое определение бензола, трихлорэтилена, толуола, тетрахлорэтилена, хлорбензола, этилбензола, м-, п-ксилолов, о-ксилола, стирола, изопропилбензола, о-хлортолуола и нафталина в воде [Электронный ресурс] : МУК 4.1.1205-03. – Режим доступа: [https://znaytovar.ru/gost/2/MUK\\_41120503\\_Gazoxromatografic.html](https://znaytovar.ru/gost/2/MUK_41120503_Gazoxromatografic.html). – Дата доступа: 04.10.2019.
34. Хромато-масс-спектрометрическое определение бензола, толуола, хлорбензола, этилбензола, о-ксилола, стирола в воде // Определение концентрации химических веществ в воде централизованных систем питьевого водоснабжения [Электронный ресурс] : МУК

4.1.738-99. – Режим доступа: <https://meganorm.ru/Data2/1/4293755/4293755698.htm>. – Дата доступа: 07.10.2019.

35. Методика выполнения измерений концентраций бензола, толуола, хлорбензола, этилбензола, о-ксилола, стирола в воде методом хромато-масс-спектрометрии [Электронный ресурс] : инструкция 4.1.11-11-13-2004. – Режим доступа: <https://meganorm.ru/Index2/1/4293741/4293741485.htm>. – Дата доступа: 07.10.2019.

36. Методические указания на хроматографическое определение толуола, хлорбензола, хлорэтана, бромэтана, этилового и бутилового спиртов в воздухе [Электронный ресурс] : МУ 2016-79. – Режим доступа: <https://meganorm.ru/Index2/1/4293796/4293796884.htm>. – Дата доступа: 07.10.2019.

37. Методика определения массовой концентрации бензола, толуола, хлорбензола и ксилолов в атмосферном воздухе с помощью автоматизированного комплекса на основе газового хроматографа «Газохром 2000» (МКХА УФКВ 08.0005-ФХИ) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://chromatec.ru/downloads/GC%20methods%20Liga.pdf>. – Дата доступа: 07.10.2019.

38. Воздух замкнутых помещений. Часть 6. Определение летучих органических соединений в воздухе замкнутых помещений и испытательной камеры путем активного отбора проб на сорбент TenaxTA с последующей термической десорбцией и газохроматографическим анализом с использованием МСД/ПВД : ГОСТ ISO 16000-6-2016. – Минск : Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2016. – 28 с.

39. Другов, Ю. С. Мониторинг органических загрязнений природной среды / Ю. С. Другов, А. А. Родин. – М. : Бином. Лаборатория знаний, 2009. – 893 с.

40. Методика измерений массовых концентраций ароматических углеводородов в пробах питьевых, природных и сточных вод газохроматографическим методом : ПНД Ф 14.1:2:4.57-96 : утв. ФБУ Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия 15.12.2017. – М. : Федеральная Служба по надзору в сфере природопользования, 2019.

41. Методика измерений массовых концентраций органических соединений в питьевых, природных и сточных водах методом хромато-масс-спектрометрии [Электронный ресурс] : НДП 30.1:2:3.68-2009. – Режим доступа: [https://yandex.ru/search/-НДП30/1 2009&50&](https://yandex.ru/search/-НДП30/1%202009&50&). – Дата доступа: 17.10.2019.

42. Сониясси, Р. Анализ воды: органические микропримеси. Практическое руководство: пер с англ. / Р. Сониясси, П. Сандра, К. Шлетт ; под ред. В. А. Исидорова. – СПб. : ТЕЗА, 2000. – 250 с.

43. Water pollution / В. Allard [et al.]. – Berlin ; Heidelberg : Springer Verlag, 1991. – 264 p. – (The handbook of environmental chemistry ; Vol. 5).

44. Chemical Analysis : [catalog] / «HEWLETT-PACKARD». – [1998/1999]. – [520] p.
45. Keith, L. H. Compilation of EPA's Sampling and Analysis Methods / L. H. Keith. – 2nd ed. – Boca Raton, FL : CRC Press, 1996. – 1500 p.
46. Хроматографические продукты для анализа и очистки : [каталог] / «SUPELKO». – [Москва, Россия DM, 2001], [608] с. ; [Москва, Россия DM, 2005-2006], [856] с.
47. Chromatography Products : [catalog] / «SUPELKO». – [2005/2006]. – [856] p.
48. МУК 4.1.598-96. Методические указания по газохроматографическому определению ароматических, серосодержащих, галогенсодержащих веществ, метанола, ацетона и ацетонитрила в атмосферном воздухе // Определение концентраций загрязняющих веществ в атмосферном воздухе : сб. метод. указаний. – М., 1997. – С. 61–71.
49. Определение смешанного бензола, в частности хлорбензола, п-дихлорбензола, м-дихлорбензола и о-дихлорбензола с применением капиллярной газовой хроматографии : пат. CN 101793876B / Ци Даокай, Ван Чжаочан, У Чуньцзян, Ян Хайонг. – Оpubл. 06.02.2013.
50. Экстракция и определение хлорбензолных органических загрязнителей в силиконовом масле : пат. CN 102662014B / Ту Фан, Сон Ян, Цзян Синь, Ян Юнжун, Гу Ченганг, Ян Синлунь. – Оpubл. 13.11.2013.
51. Метод ультразвуковой дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции для обнаружения хлорбензола в иле методом газовой хроматографии : пат. CN 104062369B / Вэн Синьсинь, Дай Чжиси. – Оpubл. 13.04.2013.
52. Способ обнаружения хлорированного бензола в воде : пат. CN 104374837A / Лу Цян. – Оpubл. 25.02.2015.
53. Метод испытания для летучих органических соединений в воде : пат. CN 107085062A / Ли Фаген. – Оpubл. 22.08.2017.
54. Способ определения содержания хлорбензола в природных и сточных водах с использованием газовой хроматографии и с применением анализа равновесного пара : пат. RU 2545087C1 / Л. А. Соболевская. – Оpubл. 27.03.2015.
55. Способ количественного определения хлорбензола в моче : пат. RU 2226692C1 / Н. В. Зайцева, Т. С. Уланова, Т. В. Нурисламова, Н. А. Попова. – Оpubл. 10.04.2004.
56. Method for determining chlorobenzene compounds in plastic product : pat. CN 106770697A / Huang Xuelin, Li Ju, Wang Bin, Huang Wei, Yang Li, Ping Qingjie, Guo Zongning. – Publ. date 31.05.2015.

57. Дмитриев, М. Т. Газохроматографическое определение хлорорганических соединений в воде / М. Т. Дмитриев, В. Христова // Гигиена и санитария. – 1991. – № 3. – С. 85–86.
58. ГОСТ Р 51392-99. Вода питьевая. Определение содержания летучих галогенорганических соединений газожидкостной хроматографией. – Введ. 2001–01–01. – Москва : Госстандарт России, 2007. – 22 с.
59. Part-per-trillion determination of chlorobenzenes in water using dispersive liquid–liquid microextraction combined gas chromatography–electron capture detection / R. Rahnama [et al.] // *Talanta*. – 2007. – Vol. 72, iss. 2. – P. 387–393.
60. Determination of chlorobenzenes in water by drop-based liquid-phase microextraction and gas chromatography-electron capture detection / Ali Tor [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2006. – Vol. 1125, iss.1. – P. 129–132.
61. Headspace single-drop microextraction for the analysis of chlorobenzenes in water samples / L. Vidal [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2005. – Vol. 1089. – P. 25–30.
62. Simple and commercial readily-available approach for the direct use of ionic liquid-based single-drop microextraction prior to gas chromatography. Determination of chlorobenzenes in real water samples as model analytical application / A. Chisvert [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2009. – Vol. 1216, iss. 9. – P. 1290–1295.
63. Определение ароматических и хлорорганических соединений в воде с применением дисперсионного микроэкстракционного концентрирования / В. А. Крылов [и др.] // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. – 2010. – Т. 3, № 1. – С. 100–106.
64. Khajeh, Mostafa. Trace analysis of chlorobenzenes in water samples using headspace solvent microextraction and gas chromatography/electron capture detection / Mostafa Khajeh, Yadollah Yamini, Jalal Hassan // *Talanta*. – 2006. – Vol. 69. – P. 1088–1094.
65. Single Drop Micro Extraction and Future Trends / K. Patel [et al.] // *Int. J. Chem Tech Res.* – 2010. – Vol. 2, iss. 3. – P. 1638–1652.
66. Przyjazny, A. Analytical characteristics of the determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in water by headspace solvent microextraction / A. Przyjazny, J. M. Kokosa // *Journal of Chromatography A*. – 2002. – Vol. 977, iss. 2. – P. 143–153.
67. Analysis of chloro- and nitrobenzenes in water by a simple polyaniline-based solid-phase microextraction coupled with gas chromatography / Li Xiang [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2007. – Vol. 1140 (2). – P. 21–28.

68. Furtula, V. An Automated Head- space SPME-GC-ITMS Technique for Taste and Odour Compound Identification / V. Furtula, D. John-Mark, A. Mazumder // *Water Qual. Res. J. Canada.* – 2004. –Vol. 39, iss. 3. – P. 213–222.

69. He, Y. Trace analysis of ten chlorinated benzenes in water by headspace solid-phase microextraction / Y. He, Y. Wang, H. K. Lee // *Journal of Chromatography A.* – 1999. – Vol. 874. – P. 149–154.

70. Ensieh, Ghasemi. Optimization of headspace solid phase microextraction based on nano-structured ZnO combined with gas chromatography–mass spectrometry for preconcentration and determination of ultra-traces of chlorobenzenes in environmental samples / Ensieh Ghasemi, Mika Sillanpää // *Talanta.* – 2014. –Vol. 130. – P. 322–327.

71. Microwave-assisted head space single-drop microextraction of chlorobenzenes from water sample / L. Vidal [et al.] // *Analytica Chimica Acta.* – 2007. – Vol. 592. – P. 9–15.

72. Xiang, Li. Analysis of chloro- and nitrobenzenes in water by a simple polyaniline-based solid-phase microextraction coupled with gas chromatography / Xiang Li, Jianmin Chen, Lichun Du // *Journal of Chromatography A.* – 2006. –Vol. 1140. – P. 21–28.

73. Bragg, L. Fast analysis of volatile organic compounds and disinfection by-products in drinking water using solid-phase microextraction-gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry / L. Bragg, J. Pawliszyn // *Journal of Chromatography A.* – 2008. –Vol. 1201. – P. 222–227.

74. Optimization of head- space single-drop microextraction technique for extraction of light hydrocarbons (C6–C12) and its potential applications / C. Fang [et al.] // *Organic Geochemistry.* – 2011. – Vol. 42, iss. 5. – P. 316–322.

75. МУК 4.1.646-96. Методические указания по газохроматографическому определению галогенсодержащих веществ в воде. – Введ. 1996–10–31 // Методические указания по определению концентраций химических веществ в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения : сб. метод. указаний. – М. : Информ.-изд. центр Минздрава России, 1997. – С. 6–12.

76. МУК 4.1.650–96. Методические указания по газохроматографическому определению ацетона, метанола, бензола, толуола, этилбензола, пентана, о-, м-, п-ксилола, гексана, октана и декана в воде. – Введ. 1996–10–31 // Методические указания по определению концентраций химических веществ в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения : сб. метод. указаний. – М. : Информ.-изд. центр Минздрава России, 1997. – С. 39–46.

77. Парофазный анализ летучих органических соединений в питьевой воде методом газовой хроматографии / Е. Е. Сотников [и др.] // Гигиена и санитария. – 2014. – Т. 93, № 2. – С. 92–96.

78. Hauser, B. Combining membrane extraction with mobile gas chromatography for the field analysis of volatile organic compounds in contaminated waters / B. Hauser, P. Popp // Journal of Chromatography A. – 2001. – Vol. 909. – P. 3–12.

79. UV spectroscopic method for monitoring aromatic hydrocarbons dissolved in water / F. Vogta [et al.] // Analytica Chimica Acta. – 2000. – Vol. 422. – P. 187–198.

80. Rapid on-site determination of chlorobenzene in water samples using ion mobility spectrometry / H. Borsdorf [et al.] // Analytica Chimica Acta. – 2001. – Vol. 440. – P. 63–70.

81. Calibration procedure for solid phase microextraction-gas chromatographic analysis of organic vapours in air / D. Gorlo [et al.] // Talanta. – 1997. – Vol. 44. – P. 1543–1550.

82. Выявление наиболее специфичных летучих метаболитов методом газовой хроматографии в пробах выдыхаемого воздуха больных раком легких и здоровых добровольцев / В. И. Скоморощенко [и др.] // Вестник Томского государственного университета. – 2017. – № 7. – С. 45–54.

83. Михайлова, С. М. Сорбция хлорорганических соединений из газовой среды / С. М. Михайлова, Л. Р. Шарифуллина // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. XXXI. – № 1. – С. 84–86.

84. Development of a sensitive methodology for the analysis of chlorobenzenes in air by combination of solid-phase extraction and headspace solid-phase microextraction / R. Barro [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2004. – Vol. 1045. – P. 189–196.

85. Membrane introduction system for trace analysis of volatile organic compounds using a single photon ionization time-of-flight mass spectrometer / Y. Yamamoto [et al.] // International Journal of Mass Spectrometry. – 2010. – Vol. 296. – P. 25–29.

86. Continuous determination of volatile organic compounds in the atmosphere by an automated gas chromatographic system / N. Yamamoto [et al.] // Journal of Chromatography A. – 1998. – Vol. 819, iss. 1–2. – P. 177–186.

87. Определение массовой концентрации хлороформа, 1,2-дихлорэтана, тетрахлорметана, хлорбензола в биосредах (моча) газохроматографическим методом : МУК 4.1.2114-06 // Определение вредных веществ в биологических средах : сборник методических указаний. – М. : Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008. – С. 149–161.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### **Методика выполнения измерений**

**«Массовая концентрация хлорбензола, выделяемого из изделий из поликарбоната, в водных и воздушной средах»**

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

**Материалы, подтверждающие аттестацию методики выполнения измерений  
«Массовая концентрация хлорбензола, выделяемого из изделий из поликарбоната, в  
водных и воздушной средах»**