

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

УДК:
Инв. №

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель генерального директора
РГП «КазСтандарт»

Ж.А. Бегайдаров
_____ 2020 год



**ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ**

«Исследование международного опыта выполнения измерений в области определения массовой концентрации ацетофенона в водных и воздушной средах и разработка на этой основе методики определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушную среды ацетофенона, содержащегося в изделиях из резино-латексных композиций, а также полистирола и сополимеров полистирола, 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»
(первый этап научно-исследовательской работы)

Руководитель проекта, Ph.D



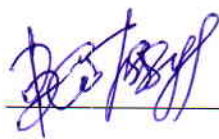
Байматова Н.Х.
_____ 2020 г.

Республика Казахстан
г. Нур-Султан 2020

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель проекта:

Стар. науч. сотр. PhD



Н.Х. Байматова

«__» _____ 2020 г.

(общее руководство проектом,
введение, заключение)

Исполнитель:

Научный сотрудник



А.А. Абильда (разделы 1-5)

«__» _____ 2020 г.

РЕФЕРАТ

Отчет 38 с., 2 рис., 4 табл., 37 источника, 1 приложение (проект технического задания).

АЦЕТОФЕНОН, УРОВЕНЬ МИГРАЦИИ, МЕТОДИКИ АНАЛИЗА, ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ, ПРОБООТБОР, ПРОБОПОДГОТОВКА, КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ, РЕЗИНО-ЛАТЕКСНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, ПОЛИСТИРОЛ, СОПОЛИМЕРЫ СТИРОЛА

Объекты исследования – методики анализа, уровень миграции, изделия из резино-латексных композиций, полистирола и сополимеров полистирола, ацетофенон.

Цель работы – разработка методики определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушные среды ацетофенона, содержащегося в изделиях из резино-латексных композиций, а также полистирола и сополимеров полистирола, на основе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации ацетофенона в водных и воздушных средах.

В «Историография по исследуемой проблематике методик определения массовой концентрации ацетофенона в водных и воздушных средах, в том числе выделяемого из изделий, включающих резино-латексные композиции, а также полистирол или сополимеры полистирола» описаны существующие стандартные методы определения ацетофенона в водных и воздушных средах. Большинство методик основаны на отборе проб воздуха на твердые или жидкие поглотители с последующей термической десорбцией или десорбцией растворителем и вводом образца в газовый хроматограф. Методики определения ацетофенона в водных средах основаны на жидкостной экстракции с последующим концентрированием и вводом образца в газовый хроматограф.

В отчете описаны методы определения и расчета уровня миграции органических веществ из материалов в водные и воздушные среды. Доступные методы основаны на моделировании параметров использования материалов в реальных условиях, отборе контактирующих сред и последующем количественном определении целевых веществ.

Проведен обзор международного опыта, научно-информационных источников, в том числе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации или наличия ацетофенона в водных и воздушных средах.

Приведены методы пробоотбора, пробоподготовки и анализа, выбранные для разработки методики определения ацетофенона в водных и воздушных средах, а также параметры и контролируемые переменные для экспериментов по разработке методики определения ацетофенона в образцах воды и воздуха.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Обозначения и сокращения	5
Введение	6
1 Характеристика определяемого вещества	7
2 Историография по исследуемой проблематике методик определения массовой концентрации ацетофенона в водных и воздушных средах, в том числе выделяемого из изделий, включающих резино-латексные композиции, а также полистирол и сополимеры полистирола	8
3 Методология оценки миграции органических соединений из изделий, контактирующих с питьевой водой, воздушной средой и пищевыми продуктами	16
4 Анализ международного опыта, научно-информационных источников и результатов теоретических и экспериментальных исследований в части применяемых методов и методик определения массовой концентрации ацетофенона в водных и воздушных средах, в том числе выделяемого из изделий, включающих резино-латексные композиции, полистирол и сополимеры полистирола	21
5 Выбор методов и план оптимизации пробоотбора, пробоподготовки и анализа для разработки методики определения ацетофенона в водных и воздушных средах, контактирующих с изделиями из резино-латексных композиций, полистирола и сополимеров стирола	28
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	33
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	34
ПРИЛОЖЕНИЕ А	37

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

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

АБС	Акрилонитрил-бутадиен-стирол
°С	Градус Цельсия
R^2	Коэффициент аппроксимации
г	грамм
ГОСТ	Межгосударственный стандарт
ГХ-МС	Газовая хромато-масс-спектрометрия
ГХ-ПИД	Газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектированием
ДВБ/Кар/ПДМС	Дивинилбензол/карбоксен/полидиметилсилоксан
дм	Дециметр
Кар/ПДМС	Карбоксен/полидиметилсилоксан
л	Литр
ЛОС	Летучие органические соединения
м	Метр
мг	Миллиграмм
мкм	Микрометр
мл	Миллилитр
млн ⁻¹	Частей на миллион
мм рт. ст.	Миллиметр ртутного столба
МС	Масс-спектрометрия
МУ	Методические указания
МУК	Методическое указание
нг	Нанограмм
об. ч	Оборот в час
ОСКО	Относительное стандартное отклонение
ПВХ	Поливинилхлорид
ПДК	Предельно допустимая концентрация
ПДМС	Полидиметилсилоксан
ПДМС/ДВБ	Полидиметилсилоксан/дивинилбензол
pH	Водородный показатель
см	сантиметр
СНиП	Строительные нормы и правила
США	Соединенные Штаты Америки
ТДУ	Термодесорбционное устройство
ТР/ТС	Технический регламент Таможенного союза
ТСХ	Тонкослойная хроматография
ТФМЭ	Твердофазная микроэкстракция

ВВЕДЕНИЕ

Ацетофенон – простейший альдегид ароматического ряда. В промышленности используется в качестве реагента для синтеза стирола и фармацевтических препаратов. Ряд производных ацетофенона используются в качестве ароматизаторов, применяемых в парфюмерии и пищевой промышленности.

Большая часть получаемого ацетофенона используется для синтеза сополимеров с формальдегидом. Полученные ацетофенон-формальдегидные сополимеры и их сшитые с диазоцианатами модификации применяются в качестве покрытий для различных поверхностей, чернил для печати гравюр и флексографических надписей, а также клеящих веществ.

На текущее время существует несколько методик определения ацетофенона в воздухе и воде, принятых как отечественными (МУ 4077-86 и МУ 1649-77, МУК 4.1.618-96), так и международными (методы EPA-RCA 8270D, EPA-EAD 1625, OSHA PV2003) организациями-агентствами, разрабатывающими и издающими стандарты для контроля и охраны безопасности окружающей среды. Большая часть методик определения ацетофенона в воздухе основана на определении аналита на сорбционных трубках, с помощью твердофазной микроэкстракции или концентрированием в жидком поглотителе и газохроматографическим анализом. Определение ацетофенона в водных образцах проводят с использованием жидкость-жидкостной экстракции с органическим растворителем. Так как ацетофенон является достаточно стабильным и полувolatileм, пробоподготовка образцов не является сложным этапом определения. Однако современные методы анализа движутся в направлении концепции уменьшения влияния химических лабораторий на окружающую среду, поэтому необходимо использовать методы наносящий наименьший вред при минимальных затратах и аппаратурном оформлении.

Целью настоящего литературного обзора является выбор оптимальных условий пробоотбора, пробоподготовки ацетофенона для анализа в водных и воздушных средах, контактировавших с изделиями из резино-латексных композиций, а также полистирола и сополимеров полистирола, а также выбор методологии оценки миграции ацетофенона. Выбор условий и методик анализа будет осуществляться с целью обеспечения оптимального сочетания простоты обеспечения аппаратурного оформления, скорости анализа, точности и прецизионности результатов определения ацетофенона.

1 Характеристика определяемого вещества

Систематическое название: 1-Фенилэтанон

Синонимы: Ацетофенон, метилфенилкетон, фенилметилкетон, ацетилбензол, фенилацетон.

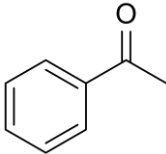
Химическая формула: C_8H_8O

Идентификаторы ацетофенона в международных классификаторах: номер CAS 98-86-2, PubChem CID – 7410, ChemSpider ID 7132, CheBI ID:27632, ChEMBL274467, DrugBank DB04619.

Физико-химические свойства: ацетофенон – горючая, бесцветная, маслянистая жидкость со сладким, цветочным запахом [1]. При небольшом окислении может иметь желтоватый цвет. Является стабильным при рекомендованных условиях хранения (ниже 30°C). Растворим в воде, метаноле и диэтиловом эфире. Плохо растворим в горячей и ледяной воде.

Физико-химические свойства ацетофенона приведены в таблице 1 [1].

Таблица 1 – Физико-химические свойства ацетофенона

Свойства	Величина
Структурная формула	
Молярная масса, г/моль	120,15
Температура кипения, °C	201,7
Температура плавления, °C	19,7
Плотность при 25 °C, г/мл	1,028
Растворимость в воде, г/л при 20°C	7,3
Давление паров, мм рт. ст.	0,372
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	82
Температура вспышки в открытом тигле, °C	93
Коэффициент распределения октанол - вода (log P)	1,58

Токсичность. Классификация по опасным материалам по стандартам NFPA 704: опасность для здоровья – класс 1 (воздействие может вызвать раздражение с минимальными остаточными повреждениями), огнеопасность – класс 2 (для воспламенения необходим некоторый нагрев или относительно высокая температура

воздуха), реакционноспособность – класс 1 (обычно стабильное, но может стать неустойчивым при повышенных температуре и давлении) [1].

При попадании на кожу и глаза вызывает сильное раздражение. Согласно отчетам ВОЗ [2] ацетофенон не оказывает сильного воздействия на безопасность жизнедеятельности человека при средней дозе 170 мкг/день.

При пероральном отравлении ацетофеноном с концентрацией 1,4-8,6 мг/кг-день наблюдается слабость, уменьшение частоты пульса, увеличивается частота мочеиспускания и небольшое уменьшение уровня гемоглобина [3]. При вдыхании воздуха с концентрацией ацетофенона от 0,003 до 0,02 мг/м³ могут наблюдаться головокружение, сонливость, недомогание и боли в желудочно-кишечном тракте [3], сниженная чувствительность глаз к свету и мозговая активность [4].

При краткосрочном воздействии ацетофенон быстро всасывается в кишечнике, и эффективно метаболизируется печенью до бензойной или миндальной кислоты. Далее выводится из организма преимущественно с уриной и меньшая часть с калом [5]. Мутагенность и генотоксичность ацетофенона не была подтверждена при испытаниях в системе *in vitro* на бактериях *Salmonella typhimurium* [6–8]. Полулетальная доза ацетофенона, испытанная на крысах, составила 815 мг/кг, на кроликах – 16000 мг/кг [9].

Предельно допустимые концентрации (ПДК) ацетофенона составляют:

- в атмосферном воздухе – 0,003 мг/м³ [10].
- в воде водных объектов – 0,1 мг/л [11].

2 Историография по исследуемой проблематике методик определения массовой концентрации ацетофенона в водных и воздушных средах, в том числе выделяемого из изделий, включающих резино-латексные композиции, а также полистирол или сополимеры полистирола.

Ацетофенон является полувolatileм органическим соединением с температурой кипения 201,7 °С. В настоящее время стандартизированные методы определения ацетофенона существуют для водных и воздушных сред. Нормативные и нормативно-технические документы, устанавливающие методы определения ацетофенона в воде и воздухе включают:

- метод EPA-RCA 8270D «Определение полувolatileм органических соединений методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием»;
- метод USGS-NWQL O-1433-01 «Определение соединений в сточных водах с помощью твердофазной экстракции сорбентом полистирол-дивинилбензол и капиллярной газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием»;

– МУ 1649-77 «Методические указания на колориметрическое определение ацетофенона в воздухе»;

– МУК 4.1.618-96 «Определение концентрации загрязняющих веществ в атмосферном воздухе».

Перечень и основные характеристики методик, рекомендованных для определения ацетофенона в водных и воздушных средах приведены в таблицах 2 и 3, соответственно. Газовая хроматография в сочетании с пламенно-ионизационным (ГХ-ПИД) [12] или масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) [10,13–16] является основными методами инструментального анализа ацетофенона.

Пробоподготовку образцов воды для определения ацетофенона проводят следующими методами:

1. Метод жидкостной экстракции растворителем с последующим концентрированием [15];

2. Метод твердофазной экстракции с использованием картриджей, заполненных сорбентом, с последующим концентрированием [14];

3. Метод непрерывной жидкостной экстракции [13] с применением изотопномеченного разбавления [16].

Таблица 2 – Методики определения ацетофенона в водных средах

Объект измерений	Метод пробоподготовки	Метод анализа	Предел обнаружения	Извлечение (%)	Источник
1	2	3	4	5	6
Водная вытяжка из резиновых изделий	Жидкостная экстракция в делительной воронке	Тонкослойная хроматография	0,01-0,02 мг/л	н/д	МУ 4077-86 [17]
Сточные воды	Жидкостная экстракция в делительной воронке	Спектрофотометрический метод	0,1 мг/л	н/д	[18]
Грунтовые воды	Экстракция жидкость/жидкость и концентрирование до 1 мл	ГХ-МС	10 мкг/л	>70%	Метод EPA-RCA 8270D Метод 3510C Экстракция жидкость/жидкость [15,19]
Поверхностные и подземные воды, дистиллированная вода	Твердофазная экстракция с последующим концентрированием экстракта	ГХ-МС	0,09 мкг/л	79-83%	Метод USGS-NWQL O-1433-01 [14]
Водная среда	Непрерывная жидкость-жидкостная экстракция дихлорметаном	ГХ-МС	0,07 мкг/л	88-103%	Метод USGS-NWQL O-4433-06 [13]

Сточные воды	Непрерывная жидкостная экстракция в сочетании с изотопно-меченым разбавлением	ГХ-МС	10 мкг/л (минимальный уровень)	44-167 (мкг/л)	Метод EPA-EAD 1625 [16]
Примечание: н/д – нет данных					

Одним из методов определения ацетофенона в водных вытяжках из резиновых изделий, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами, является **тонкослойная хроматография (ТСХ)** [17]. Данный метод основан на нанесении стандартных растворов ацетофенона и экстракта образца на тонкий слой сорбента «Силуфол». Для количественного определения ацетофенона 100 мл вытяжки из резиновых изделий экстрагируют 25 мл хлороформом с помощью жидкостной экстракции в делительной воронке. Процесс экстракции повторяют 3 раза. После нанесения стандартов и образца в виде пятен диаметром не более 0,5 см, пластинку помещают в камеру для ТСХ, содержащую подвижную фазу. После подъема подвижной фазы на 10 см, пластинку вынимают и сушат на воздухе. Определение размера полученных пятен проводят двумя способами: рассматривают при ультрафиолетовом свете или опрыскивают проявляющими реагентами, которые окрашивают пятна. Определение концентрации ацетофенона в водной вытяжке проводят путем визуального сравнения пятен стандартных растворов и образца, и рассчитывают по формуле:

$$A = \frac{a}{V} \times 1000 \quad (1)$$

Где, A – искомое количество вещества в вытяжке, мг/л;

a – количество вещества в исследуемом объеме в мг, вычисленное как среднее по результатам не менее двух определений;

V – объем вытяжки, взятой для экстракции, мл.

Если визуальное определение не позволяет получить достоверные результаты, то строят калибровочный график зависимости логарифмов количества вещества в растворе A и корнем квадратным из площади пятна S :

$$\lg A = \sqrt{S} \quad (2)$$

Предел обнаружения данного метода находится в диапазоне от 0,01 до 0,02 мг/л.

Метод EPA-RCA 8270D: Определение полуплетучих органических соединений методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием [15]. Данный метод используется для определения концентрации полуплетучих органических соединений в экстрактах, приготовленных из многих видов матриц, таких как: твердые отходы, почва, пробы воздуха и воды.

Пробоподготовка осуществляется согласно методу Method EPA 3510C: Экстракция жидкость/жидкость [19]. Целевой аналит из образца воды, объемом 1 л, извлекается экстракцией метиленхлоридом по 60 мл 3 раза при pH <2 (первичная экстракция) и pH >11 (вторичная экстракция). Водную и органическую фазу разделяют с помощью делительной воронки. Полученные экстракты объединяют и концентрируют до 1 мл.

В данном методе для построения калибровочной зависимости используется метод внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта для количественного определения ацетофенона используется нафталин-d₆.

Метод USGS-NWQL O-1433-01 [14] основан на отборе образцов воды в стеклянную бутылку, объемом 1 л. Отобранный образец пропускают через фильтр из стекловолокна с размером пор 0,7 мкм для очистки от механических загрязнений. Для увеличения ионной силы образца и извлечения полярных соединений в образец добавляют 60 г NaCl. Экстракцию органических соединений из водных образцов проводят с помощью одноразового полипропиленового картриджа для твердофазной экстракции (ТФЭ). ТФЭ картридж состоит из сорбентов полистирол-дивинилбензол. Перед проведением экстракции картридж высушивают с помощью азота под давлением со скоростью 2 л/мин в течение 45 мин. После осушения образец воды пропускают через картридж, в качестве элюента используют 15 мл смеси дихлорметана:диэтилового эфира в соотношении 4:1. Полученный экстракт концентрируют до 0,4 мл с помощью потока азота и вводят в устройство для ввода проб ГХ-МС. Для количественного определения ацетофенона используют метод внутреннего стандарта для построения калибровочного графика. Калибровочные растворы готовят в диапазоне концентраций от 0,05 до 40 нг/мкл, в качестве растворителя используют дихлорметан. Данный метод разработан для определения ацетофенона и других органических соединений в подземных и поверхностных водах, а также в дистиллированной воде. Предел обнаружения данного метода для ацетофенона составляет 0,09 мкг/л.

Пробоподготовка и отбор образцов сточных вод, а также процесс калибровки осуществляется согласно методу **USGS-NWQL O-1433-01 [14]**. Экстракцию органических соединений проводят с помощью установки для непрерывной жидкость-жидкостной экстракции, специально разработанной для метода **USGS-NWQL O-4433-06 [13]**. В

процессе непрерывной жидкость-жидкостной экстракции экстракт образца концентрируется в 25 мл приемнике. Экстракцию проводят дихлорметаном в течение 3 часов при атмосферном рН и затем еще 3 часа при рН=2. Полученный экстракт концентрируют потоком азота и вводят в устройство для ввода проб ГХ-МС. Предел обнаружения ацетофенона составляет 0,07 мкг/л.

Метод EPA-EAD 1625 [16] основан на методе непрерывной жидкостной экстракции сточных вод метиленхлоридом. Для проведения экстракции в образец воды, объемом 1 л, добавляют 500 мкл изотопно-меченого стандарта ацетофенона с концентрацией 200 мкг/мл. После достижения равновесия проводят экстракцию образца при рН 12-13, затем при рН <2 с использованием метиленхлорида в устройстве для непрерывной экстракции. Экстракция продолжается 18-24 часа. Полученный экстракт (примерно 100 мл) пропускают через осушительную колонку, содержащую 7 см безводного сульфата натрия. Колбу, содержащую экстракт, промывают 30-50 мл метиленхлоридом для полноты переноса экстракта. Экстракт концентрируют до 1 мл, добавляют внутренний стандарт и вводят в устройство для ввода проб ГХ-МС. Калибровочные растворы готовят таким же способом, как и образцы. При приготовлении калибровочных растворов вместе с изотопно-меченым стандартом ацетофенона добавляют 1 мл стандартного раствора ацетофенона. Минимальный уровень определения ацетофенона составил 10 мкг/л. С помощью калибровки методом внутреннего стандарта рассчитывают концентрацию аналита в экстракте по формуле:

$$C_{ex} = \frac{A_s \times C_{is}}{A_{is} \times RF} \quad (3)$$

Где, C_{ex} – концентрация ацетофенона в экстракте, мкг/мл;

C_{is} – концентрация внутреннего стандарта, мкг/мл;

A_s – площадь пика ацетофенона в экстракте, у.е;

A_{is} – площадь пика внутреннего стандарта, у.е;

RF – фактор чувствительности.

Для количественного определения ацетофенона в образце необходимо сделать пересчет с учетом объемов экстракта и образца по формуле:

$$C_{ex} = \frac{C_{ex} \times V_{ex}}{V_s} \quad (4)$$

Где, V_{ex} и V_s – объем экстракта и образца, соответственно, мл.

Пробоподготовку и пробоотбор образцов воздуха для определения ацетофенона проводят следующими методами:

1. Путем аспирации определенного объема воздуха через жидкий поглотитель [20];
2. Путем аспирации определенного объема через сорбционную трубку [10,12].

Таблица 3 – Методики определения ацетофенона в воздушных средах

Объект измерений	Метод пробоподготовки	Метод анализа	Предел обнаружения	Извлечение (%)	Источник
1	2	3	4	5	6
Воздух	Отбор проб проводят путем аспирации воздуха через жидкий поглотитель (этиловый спирт)	Колориметрическое определение	1 мг/м ³ (в воздухе) 1 мкг в анализируемом объеме раствора	н/д	МУ 1649-77 [20]
Воздух	Отбор проб осуществляется на сорбционные трубки с сорбентом Тенакс GC с последующим криофокусированием и термической десорбцией	ГХ-МС	0,009 мкг	н/д	МУК 4.1.618-96 [10]
Воздух	Отбор проб осуществляется на сорбционные трубки Тенакс GC с последующей десорбцией смесью растворителей изопропанол: сероуглерод (5:95)	ГХ-ПИД	20,6 нг/ввод	99,1-99,7%	Метод OSHA PV2003 [12]

Метод **МУ 1649-77 Колориметрический метод определения ацетофенона в воздухе** основан на образовании продукта реакции ацетофенона с *м*-динитробензолом в щелочной среде, окрашенного в розовый цвет [20]. Отбор проб воздуха проводят двумя способами:

1. Воздух со скоростью 0,3 л/мин пропускают через два последовательно соединенных поглотительных прибора, которые содержат пористую пластинку и 10 мл этилового спирта.
2. Отбор проводят со скоростью 5 л/мин через два поглотительных прибора, которые заполнены 2 г силикагеля и уловителем. При отборе силикагель приводится в состояние кипения (псевдокипящий слой).

Для определения концентрации ацетофенона на уровне 0,5 ПДК необходимо отобрать 2 л и 25 л первым и вторым способом, соответственно. Количественное

определение проводят путем сравнения окраски исследуемых образцов с растворами стандартов. Концентрацию ацетофенона рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{G \times V_1}{V \times V_{20}} \quad (5)$$

Где, G – количество ацетофенона, найденное в анализируемом объеме пробы, мкг;

V – объем пробы, взятый для анализа, мл;

V_1 – общий объем пробы, мл;

V_{20} – объем воздуха, взятый для анализа и приведенный к стандартным условиям,

л.

Данный метод позволяет определять массу ацетофенона в анализируемом объеме пробы от 0 до 10 мкг. Предел обнаружения составляет 1 мкг в объеме пробы и 1 мг/м³ в воздухе.

Метод МУК 4.1.618-96 определения концентрации загрязняющих веществ в атмосферном воздухе основан на концентрировании аналитов на твердом сорбенте с последующей его термической десорбцией, криогенном фокусировании в капилляре и анализом методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием [10]. Данный метод позволяет определять концентрации ацетофенона в атмосферном воздухе в диапазоне от 0,001 до 0,2 мг/м³. Метод основан на определении ацетофенона в воздухе при одновременном присутствии других летучих органических соединений. Отбор проб осуществляется согласно ГОСТ 17.2.3.01-86 [21] с использованием толстых стеклянных трубок, заполненных сорбентом Тенакс. Объем анализируемой пробы воздуха и скорость отбора составляет 6 л и 0,2 л/мин, соответственно. Для проведения анализа, пробу переносят с толстой стеклянной трубки с сорбентом на тонкую трубку с сорбентом. Для этого проводят следующую процедуру: толстую трубку подсоединяют к тонкой трубке, после чего первую трубку помещают в предварительно нагретую до 280-300 °С электропечь и пропускают гелий через трубку со скоростью 10 мл/мин в течение 10 мин. Далее тонкую трубку с сорбентом анализируют методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Количественное определение ацетофенона проводят с помощью градуировочных кривых толуола или бензола с использованием поправочного коэффициента.

Метод OSHA PV2003 основан на поглощении аналита из отбираемого воздуха (известного объема) на поверхность сорбента Тенакс (в сорбционной трубке) с последующей химической десорбцией с использованием смеси растворителей

изопропанол:сероуглерод в соотношении 5:95 (десорбирующий агент) и анализом на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором [12]. Перед проведением пробоотбора стеклянную трубку разделяли на две секции: адсорбирующую и резервную, которые содержат сорбент Тенакс массой 30 и 15 мг, соответственно. Рекомендуется отбирать 12 л воздуха со скоростью 0,1 мл/мин. После отбора воздуха проводят десорбцию ацетофенона путем помещения сорбента с трубки в 2 мл виалу и десорбцией смеси 1 мл десорбирующего агента с 1 мкл *n*-гексилбензола (внутреннего стандарта) в течение 30 мин при периодическом встряхивании.

Полученные растворы анализируют и находят содержание ацетофенона в пробе по калибровочной зависимости. В данном методе для построения калибровочной зависимости используется метод внутреннего стандарта (*n*-гексилбензола). Концентрация аналита в воздухе рассчитывается по формуле:

$$C = \frac{X_{\text{мкг/л}} \times 24,45 \times V}{MV \times 12 \text{ л}} = \text{млн}^{-1} \quad (6)$$

Где, $X_{\text{мкг/л}}$ – концентрация аналитического стандарта;

24,45 – молярный объем (литр/моль) при 25 °C и 760 мм.рт.ст.;

MV – Молекулярный вес аналита – 120,15;

V – объем десорбата, мл;

12 л – объем пробы воздуха.

Предел обнаружения данного метода составляет 20,6 нг/ввод. Метод рекомендуется применять в диапазоне концентраций от 10,28 до 1028,1 мкг/мл.

Таким образом, большинство современных стандартных методов определения ацетофенона в воде основаны на жидкостной экстракции с последующим концентрированием, в то время как методы определения ацетофенона в воздухе основаны на пропускании воздуха через твердый или жидкий накопитель с последующей термической или химической десорбцией. Количественное определение и идентификацию ацетофенона проводят с помощью газохроматографического анализа.

3 Методология оценки миграции органических соединений из изделий, контактирующих с питьевой водой, воздушной средой и пищевыми продуктами

Методики оценки миграции основаны на моделировании условий, при которых происходит контакт изделий с исследуемыми средами (вода, воздух, пищевые продукты), и количественном определении целевых соединений в полученных миграционных средах

[22]. Отечественные методики определения уровня миграции соединений в различные среды в качестве меры миграции используют концентрации анализируемых веществ в контактирующих миграционных средах [27, 28].

Согласно Техническому регламенту Таможенного союза (ТР/ТС) 005/2011 «О безопасности упаковки» [25] ПДК ацетофенона, выделяющегося из упаковки на основе сополимера стирола с альфа-метилстиролом, в питьевой воде составляет 0,100 мг/л и в атмосферном воздухе – 0,003 мг/м³. ТР/ТС 005/2011 регламентирует список модельных сред, имитирующих пищевых продукцию, продолжительность и температурный режим контакта упаковки с модельной средой для изучения миграции химических соединений.

Согласно ТР ТС 008/2011 [26] «О безопасности игрушек» для игрушек из резино-латексной композиции допускается уровень миграции ацетофенона в водную среду не более 0,1 мг/дм³, в воздушную среду – 0,003 мг/м³.

МУК 4.1/4.3.2038-05 «Санитарно-эпидемиологическая оценка игрушек» [27] регламентирует условия моделирования воздушной и водной сред для определения органолептических, санитарно-химических показателей и индекса токсичности в водной и воздушной средах и перечень нормативно-методических документов для определения веществ, выделяющихся из игрушек в водную и воздушную среды. Согласно МУК 4.1/4.3.2038-05 перечень веществ, подлежащих определению при санитарно-химических исследованиях, для игрушек на основе резино-латексных композиций включает ацетофенон.

Для моделирования воздушной среды используют климатическую камеру объемом не менее 50 дм³ с воздухообменом и контролируют следующие параметры:

- насыщенность воздуха в климатической камере (от 0,1 до 1,0 м²/м³, 100 г/м³);
- температуру воздуха в климатической камере (22±2) °С;
- время экспозиции (24 ч);
- воздухообмен в климатической камере (от 1,0 до 2,0 об. ч).

Насыщенность воздуха (Н) в климатической камере рассчитывается по следующей формуле:

$$H = S_1 * 20 \text{ м}^3 \quad (7)$$

Где, S_1 – площадь поверхности игрушки, контактирующая с воздушной средой (м²), которую рассчитывают по обычным геометрическим формулам;

20 м³ – минимально допустимый объем помещения в соответствии со СНиП 2.08.01-89 «Жилые здания» [28].

Для моделирования водной среды игрушку помещают в закрытую емкость с дистиллированной водой и контролируют следующие параметры:

- насыщенность водного раствора;
- температура водного раствора ((37±2) °C, (22±2) °C);
- время экспозиции (3 ч).

Игрушки предварительно выдерживают без упаковки, при комнатной температуре, при естественном воздухообмене в течение 48 ч. Игрушки на основе резины, пенополиуретана, пенолатекса, пластизола необходимо промыть водой и просушить.

МУ 4077-86 Методические указания по санитарно-химическому исследованию резин и изделий из них, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами [17] рекомендует следующие условия приготовления водных вытяжек из резин и изделий из них, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами: отношение общей поверхности образцов к объему модельной среды (1:500), температуру экспозиции (120 °C), время экспозиции (20-90 мин, в зависимости от типа пищевого продукта) и модельные среды пищевых продуктов:

1. Соки, маринады, рыбные, мясные и овощные продукты: дистиллированная вода; 0,5% раствор уксусной кислоты, содержащий 2% хлористого натрия;
2. Молочные продукты: дистиллированная вода; 0,3% раствор молочной кислоты;
3. Безалкогольные напитки: дистиллированная вода; 0,5% раствор лимонной кислоты, содержащий 3% раствор этилового спирта.

Для количественного определения ацетофенона 100 мл подготовленной водной вытяжки экстрагируют хлороформом 3 раза и анализируют методом тонкослойной хроматографии. Параллельно с вытяжкой из образцов подготавливают в аналогичных условиях холостую пробу.

Для разработки методики определения уровня миграции ацетофенона в водные и воздушные среды представляют интерес стандартные методы по определению миграции органических загрязнителей из резиновых изделий в водные и воздушные среды [26, 27], в пищевые продукты.

Таким образом, методология оценки миграции ацетофенона в водные и воздушные среды включает следующие основные стадии:

1. Подготовка образцов изделий из резино-латексных композиций, а также полистирола и сополимеров полистирола путем выдерживания при комнатной температуре без упаковки и при необходимости со стадией промывки образца водой;

2. Получение воздушной или водной вытяжки в климатической камере с соблюдением основных параметров, регламентированных в МУК 4.1/4.3.2038-05 для игрушек [27] и ТР/ТС 005/2011 [25] для упаковки.

3. Количественное определение ацетофенона в образцах водной и воздушной сред.

BS EN 12873-1:2014. Influence of materials on water intended for human consumption – Influence due to migration. Part 1: Test method for factory-made products made from or incorporating organic or glassy (porcelain/vitreous enamel) materials [29]. Данный метод позволяет оценить уровень миграции органических соединений в воду. Концентрацию аналита в водной среде принимают за уровень миграции и рассчитывают по формуле:

$$C_n^T = a_n^T - b_n^T \quad (8)$$

где

C_n^T – концентрация аналита в мг/дм³;

a_n^T – концентрация аналита в миграционной воде;

b_n^T – концентрация аналита в холостой воде;

T – температура проведения испытаний.

n – порядковый номер цикла периода миграции.

Перед проведением экспериментов по определению уровня миграции, образец промывают проточной водой и оставляют в контакте с водой на 24 ч. Для определения уровня миграции соединений в холодную или горячую воду, исследуемое изделие заливают водой и оставляют на 72 ч при 23°C или на 24 ч при 60°C и/или 85°C, соответственно. Температура и время экспозиции зависит от температуры контакта продукции с водой во время эксплуатации. Определение уровня миграция соединений в холостой пробе воды проводят в идентичных условиях без испытуемого изделия.

4 Анализ международного опыта, научно-информационных источников и результатов теоретических и экспериментальных исследований в части применяемых методов и методик определения массовой концентрации или наличия ацетофенона в водной и воздушной средах, в том числе выделяемого из изделий, включающих резино-латексные композиции, а также полистирол или сополимеры полистирола.

Согласно литературным данным, разработанные методы обнаружения и количественного определения ацетофенона в различных видах проб (вода, воздух и материалы на основе полимера) основаны на газовой хроматографии с масс-

спектрометрическим [31–33] и пламенно-ионизационным детектированием [34,35] (таблица 4). Описаны такие методы прободготовки и отбора ацетофенона, как: твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ) с использованием волокон [31–33,35,36] и устройства in-tube [31] и экстракция жидкость-жидкость с последующим концентрированием [34].

Анализ ацетофенона в воздушных средах

Ruiz-Jimenez и др. [31] разработали 2 метода количественного определения 11 летучих органических соединений (ЛОС) в пробах воздуха, включая ацетофенон, на основе ТФМЭ и экстракции in-tube в сочетании ГХ-МС. В данном исследовании были оценены различные подходы калибровки с использованием внутреннего стандарта декафторбифенила для каждого метода (таблица 4). Анализ проводился на колонке InertCap TM для аминов длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм, оснащенной деактивированным удерживающим зазором длиной 3 м и внутренним диаметром 0,53 мм. ТФМЭ.

Метод ТФМЭ Arrow-ГХ-МС [31] основан на экстракции волокном Arrow для ТФМЭ 120 мкм полидиметилсилоксан/дивинилбензол (ПДМС/ДВБ) и МСМ-41 (синтезированное авторами) с последующим анализом на ГХ-МС. Для волокна ТФМЭ Arrow с покрытием ПДМС/ДВБ метода были оценены 2 метода калибровки:

- 1) в динамических условиях с использованием модифицированной системы, генерирующей поток с постоянной концентрацией;
- 2) в статических условиях с использованием газовых стандартных образцов ЛОС с заданной концентрацией, приготовленных добавлением 1 мм³ жидкого стандартного раствора ЛОС в дихлорметане в 20 мл виалу.

При использовании способа калибровки в динамических условиях, волокно Arrow предварительно кондиционировали 10 мин, добавляли внутренний стандарт и затем проводили экстракцию, путем погружения в специальное отверстие для отбора проб в системе, генерирующей постоянный поток с заданной концентрацией ЛОС, при комнатной температуре (~ 22 °С) в течение 30 минут. Уровни калибровки были различны для каждого из 11 ЛОС и для ацетофенона составили 1.1; 2.0; 2.8; 3.6; 6.3; 9.9; 20.1 и 52.3 мкг/м³. По результатам построения калибровки в динамических условиях, при использовании волокна ПДМС/ДВБ коэффициенты аппроксимации (R^2) для ЛОС варьировались от 0,991 до 0,999 и значения относительного стандартного отклонения (ОСКО) – от 1,7 до 6,8%, а для МСМ-41: $R^2 = 0,992-0,999$ и ОСКО = 1,4-5,0%. При этом при использовании МСМ-41 покрытия ($R^2=0,997$) линейность для ацетофенона была лучше, чем при использовании волокна ПДМС/ДВБ ($R^2=0,994$).

Для способа калибровки в статических условиях использовались газовые стандартные образцы ЛОС, приготовленные путем добавления 1 мм³ жидкого стандартного раствора в дихлорметане в 20 мл виалу и инкубации при 40°C в течение 11 мин. После внесения внутреннего стандарта на покрытие волокна, проводили экстракцию ЛОС при комнатной температуре (~ 22°C) в течение 30 минут путем погружения волокна в виалу. По полученным результатам при использовании метода калибровки в динамическом режиме, для ПДМС/ДВБ волокна коэффициенты аппроксимации (R^2) для ЛОС варьировались от 0,991 до 0,999 и ОСКО – от 1,7 до 6,8%, а для МСМ-41: $R^2 = 0,992-0,999$ и ОСКО = 1,4-5,0%. При этом при использовании МСМ-41 покрытия ($R^2=0,997$) линейность для ацетофенона была лучше, чем линейность, достигнутая волокном ПДМС/ДВБ ($R^2=0,994$). По результатам построения калибровки в статических условиях, при использовании ПДМС/ДВБ волокна R^2 для ЛОС варьировались от 0,994 до 0,999 и ОСКО – от 5,9 до 10,4%, а для МСМ-41: $R^2 = 0,991-0,999$ и ОСКО = 0,8-4,0%. При этом коэффициент аппроксимации и ОСКО для ацетофенона, полученные при использовании ПДМС/ДВБ, не указаны, а для МСМ-41 составил 0,996 и 3,8%, соответственно.

Метод in-tube ГХ-МС [31] основан на пропускании газовой фазы через иглу шприца, заполненную сорбентом и оснащенную нагревательным блоком для осуществления десорбции аналитов в устройство для ввода проб ГХ. В качестве сорбента авторы использовали 10% полианилин. После добавления внутреннего стандарта в сорбент, устройство in-tube с помощью автосамплера помещали в порт отбора проб. Время отбора пробы составляло 30 мин, чтобы получить конечный объем пробы 1,35 л. Температуры ловушки и шприца составили 30 и 40°C, соответственно. Десорбция проводилась при 240°C перемещением плунжера вниз со скоростью 100 мм³/с. После десорбции проводили кондиционирование устройства in-tube при 240°C в течение 10 мин.

Для количественного определения ЛОС были сравнены 3 метода калибровки:

- 1) в динамических условиях с использованием модифицированной системы, генерирующей поток с постоянной концентрацией;
- 2) при добавлении 1 мм³ стандартного раствора ЛОС с заданной концентрацией в устройство in-tube, предварительно добавив внутренний стандарт в сорбент in-tube;
- 3) вводом стандартных жидких растворов ЛОС с заданной концентрацией в устройство для ввода проб ГХ.

По полученным результатам для метода in-tube R^2 для ЛОС варьировались от 0,991 до 0,999 и ОСКО – от 0,7 до 10,8%, а для ацетофенона $R^2 = 0,994-0,999$ и ОСКО – от 2,1 до 10,8%.

Song и др. [33] определили 17 соединений, включая ацетофенон, как маркеры для идентификации и различия контейнеров на основе первичного и переработанного пенополистирола. Скрининг соединений в воздушной среде над образцом проводили методом ТФМЭ-ГХ-МС. Контейнер разрезали на части размером 0,5 см×0,5 см, гомогенизировали и отбирали 0,1 г. Далее образец помещали в 20 мл виалу и проводили экстракцию методом парофазной ТМФЭ с использованием волокна 30/50 мкм дивинил/карбоксен/полидиметилсилоксан (ДВБ/Кар/ПДМС). Анализ проводился на капиллярной колонке HP-5MS длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,25 мкм. Количественное определение ацетофенона в образцах не было проведено.

Kusch и др. [36] также как и Song и др. [33] провели качественный анализ соединений, выделяющихся из пенополистирола, методом парофазной ТФМЭ-ГХ-МС. Измельченную пробу массой 50 мг помещали в 20 мл виалу, далее виалу герметизировали и проводили экстракцию с использованием волокна 75 мкм карбоксен/полидиметилсилоксан (Кар/ПДМС) в течение 15 мин при 60°C с обработкой ультразвуком и в течение 15 мин при 80°C. Десорбцию соединений проводили в устройстве для ввода проб ГХ при температуре 250°C в течение 3 мин. Анализ проводился на капиллярной колонке ВРХ-50 длиной 60 м с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,25 мкм. По результатам скринингового анализа изделий из пенополистирола, были обнаружены 10 соединений, включая ацетофенон.

Maroneze и др. [37] провели качественный анализ соединений, выделяющихся из контейнеров из пенополистирола, методом парофазной ТФМЭ-ГХ-МС. Измельченную пробу контейнера массой 50 мг помещали в 5 мл виалу, далее виалу герметизировали и проводили экстракцию с использованием волокна 100 мкм полидиметилсилоксаном (ПДМС) при температурах экстракции от 55°C до 85°C и продолжительности экстракции 30 мин. Анализ проводился на капиллярной колонке HP-5 длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,25 мкм. По результатам скрининга контейнеров из пенополистирола, ацетофенон был обнаружен при проведении экстракции при температурах 65°C и 85°C.

Таблица 4 – Обзор методик определения концентрации ацетофенона в водных и воздушных средах в международных статьях

Соединение(я)	Объект измерений	Пробоподготовка	Метод калибровки	Метод анализа (инструментальный) – параметры, колонка, спец. Оборудование (инлет, автосамплер, cold trap)	Анализ реальных образцов	Источник
1	2	3	4	5	6	7
2-Этилгексанол, Гексаналь, Нонаналь, Толуол, Этилбензол, Метилизобутилкетон, Ацетофенон , П-Цимен, А-Пинен, Триметиламин Триэтиламин	Воздух	1) ТФМЭ Arrow волоконками 120 мкм ПДМС/ДВБ и МСМ-41 (синтезировано е авторами) 2) Отбор с помощью устройства in- tube	1) Калибровка в динамическом режиме с внутренним стандартом 2) Калибровка в статическом режиме с использованием внутреннего стандарта и газовых стандартных растворов 3) 1 мм ³ стандартного раствора ЛОС вводили в устройство in-tube, предварительно добавив внутренний стандарт в сорбент in-tube; 4) прямой ввод стандартных жидких растворов	ГХ-МС; капиллярная колонка InertCap ТМ для аминов, оснащенная деактивированным удерживающим зазором (3 м); устройство in-tube, заполненное 10% полиакрилонитром (синтезированным авторами)	Анализ реальных образцов не был осуществлен	[31]
17 органических соединений, включая ацетофенон	Воздушная среда над образцом контейнера из пенополистирола размером	ТФМЭ волокном 30/50 мкм ДВБ/Кар/ПДМС	Качественный анализ	ГХ-МС; капиллярная колонка НР- 5MS	Качественный анализ реальных образцов	[33]
10 органических соединений, включая ацетофенон	Воздушная среда над измельченным пенополистиролом	ТФМЭ волокном 75 мкм Кар/ПДМС	Качественный анализ	ГХ-МС; капиллярная колонка ВРХ- 50	Качественный анализ реальных образцов	[36]
21 органических соединений, включая ацетофенон	Воздушная среда над измельченным пенополистиролом	ТФМЭ волокном 100 мкм ПДМС	Качественный анализ	ГХ-МС; капиллярная колонка НР-5	Качественный анализ реальных образцов	[37]

окончание таблицы № 4

Гидроксигексановая кислота, Димер гидроксигексановой кислоты, Капролактон, Декановая кислота, Додекановая кислота, Тетрадекановая кислота, Гексадекановая кислота, Октадекановая кислота, Фенол, Ацетофенон , Фталат	Воздушная вытяжка из материала на основе ПВХ/поликапролактон – поликарбонат	ТФМЭ волокном 65 мкм ПДМС/ДВБ	Качественный анализ	ГХ-МС; капиллярная колонка CP WAX 58;	Качественный анализ реальных образцов	[32]
	Водная вытяжка из материала на основе ПВХ/поликапролактон – поликарбонат					
Стирол Диметиламинопропаннитрил Ацетофенон 2-Фенил-2-Пропанол 2-Цианоэтиловый Эфир 3,3-Иминобис-Пропаннитрил 3,3-Тиобис-Пропаннитрил	Сточные воды производства материала АБС	Жидкостная экстракция дихлорметаном с последующим осушением и концентрированием экстракта	Калибровка с использованием водных растворов 7 соединений	ГХ-ПВД, капиллярная колонка DB-wax	Реальные образцы были отобраны в промышленной зоне	[34]
Бензальдегид, Ацетофенон , Диметилфенол	Водопроводная вода	ТФМЭ волокном на основе силикагеля С18 (синтезированное авторами)	н/д	ГХ-ПВД, капиллярная колонка SPB-5; ГХ-МС с ионной ловушкой, капиллярная колонка VF-5ms	Анализ реальных образцов не был осуществлен	[35]
Примечание: н/д – нет данных						

Анализ ацетофенона в водных средах

В исследовании Nakkarainen и др. [32] провели скрининг (качественный анализ) низкомолекулярных соединений в водных и воздушных вытяжках из материала на основе смеси поливинилхлорида (ПВХ)/поликапролактон – поликарбонат методом ТФМЭ-ГХ-МС. Для получения водных вытяжек 1 г смеси ПВХ/поликапролактон – поликарбонат помещали в 20 мл виалу, содержащую 5 мл воды и выдерживали при различных температурах (37°C, 70°C и 100°C) и времени (от 1 до 98 дней). Воздушную вытяжку получали термоокислением навески (0,5 г) смеси ПВХ/поликапролактон – поликарбонат при 100°C в течение 7 дней. Отбор соединений с вытяжки проводили методом ТФМЭ с использованием волокна 65 мкм ПДМС/ДВБ. Экстракцию проб воды проводили путем погружения волокна ТФМЭ в 2 мл воды и выдерживали 30 мин. Экстракцию воздушных образцов проводили при 70°C в течение 30 мин. Разделение проводилось на капиллярной колонке CP WAX 58 длиной 25 м с внутренним диаметром 0,32 мм и толщиной пленки 0,25 мкм. По результатам скрининга ацетофенон был обнаружен как в водных вытяжках, полученных при 37°C, 70°C и 100°C, так и в воздушной вытяжке, полученной термоокислением образца.

В исследовании Lai и др. [34] был разработан метод количественного определения 7 органических соединений в пробах сточных вод производства пластика на основе акрилонитрила-бутадиена-стирола (АБС), включая ацетофенон, на основе на ГХ-ПВД. Пробоподготовка образца сточной воды (10 мл) включала следующие стадии: экстракция с использованием дихлорэтана (10 мл) при различных значениях pH (2, 7, 12), объединение экстрактов, обработка экстракта безводным сульфатом натрия, концентрирование до сухого остатка в атмосфере азота и растворение сухого остатка в 10 мл дихлорэтана. После пробоподготовки, 1 мкл образца вводили в устройство для ввода проб ГХ. Анализ проводился на капиллярной колонке DB-Wax 58 длиной 30 м с внутренним диаметром 0,32 мм и толщиной пленки 0,32 мкм. Калибровочные кривые были построены в диапазонах 0,1-50 мг/л для стирола; 1-50 мг/л для диметиламинопропаннитрил, ацетофенона, 2-цианоэтиловый эфира, 3,3-иминобис-пропаннитрила, 3,3-тиобис-пропаннитрила; 1-100 мг/л для 2-фенил-2-пропанола. Пределы обнаружения для 7 соединений варьировались от 0,007 мг/л до 0,89 мг/л, для ацетофенона составил 0,07 мг/л. Калибровка была линейна для всех аналитов ($R^2=0.99974-0.99998$). Степени извлечения были рассчитаны для 2 уровней концентраций с использованием образцов чистой и сточных вод и составили 90-120% для 7 соединений. Степень извлечения ацетофенона варьировалась от 94-113%. Разработанная методика была апробирована на реальных образцах сточных вод производства пластика АБС, которые

были отобраны в промышленной зоне (Е зона). Все 7 соединений были обнаружены в отобранных образцах, концентрации которых варьировались в диапазоне 0,40-84,46 мг/л, а концентрация ацетофенона – 16,23 мг/л.

В исследовании Azenha и др. [35] разработали метод количественного определения следовых концентраций бензальдегида, ацетофенона и диметилфенола в водопроводной воде на основе на ГХ-ПИД в сочетании с ТФМЭ. Для экстракции аналитов использовали синтезированные новые ТФМЭ волокна на основе частиц силикагеля С-18. Отбор ацетофенона с образца воды объемом 4 мл проводили методом паровфазной ТФМЭ с использованием 7 мл виал. Температура и продолжительность экстракции составили 40°C и 20 мин, соответственно.

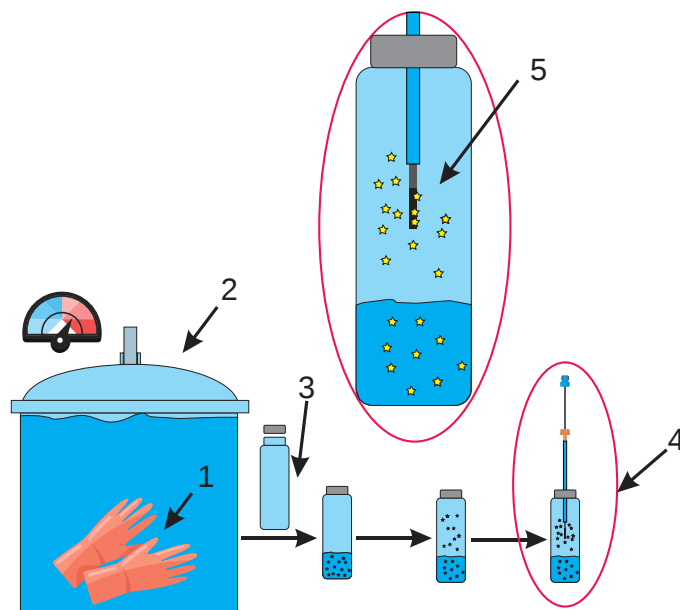
Для данного метода степень извлечения ацетофенона варьировалась от 106 до 112% и предел обнаружения составил 2 мкг/л. Калибровочная зависимость в диапазоне 5-25 мг/л была линейна ($R^2=0.9998$).

Согласно литературному обзору, основная часть работ направлена на проведение скрининговых исследований соединений, выделяющихся из материалов на основе полимеров в водные и воздушные среды, методом газовой хроматографии в комбинации с методом твердофазной микроэкстракции. Также, описанные методы качественного и количественного определения ацетофенона основаны на одновременном определении ацетофенона с другим ЛОС.

5 Выбор методов и план оптимизации пробоотбора, пробоподготовки и анализа для разработки методики определения ацетофенона в водной и воздушной средах, контактирующих с изделиями из резино-латексных композиций, полистирола и сополимеров стирола.

По результатам литературного обзора, изучение миграции ацетофенона в водные среды планируется проводить с помощью ТФМЭ. Тип покрытия ТФМЭ, параметры и условия пробоотбора и анализа будут оптимизированы экспериментально. Экстракция будет проводиться в газовой фазе над образцом воды объемом 5 мл в 20 мл виале. Исследуемый образец изделия из резино-латексных композиций, полистирола и сополимеров стирола будет помещен в термостатированный бокс из нержавеющей стали, заполненный водой, объемом 2 дм³ (рисунок 1). Калибровочные растворы будут приготовлены с помощью метода разбавления стандарта ацетофенона в дистиллированной воде и добавлением внутреннего стандарта (ацетофенон-d8 или аналогичного). Пробоподготовка и пробоотбор калибровочных растворов будут проводиться в идентичных условиях с исследуемыми образцами. При достижении высокой точности

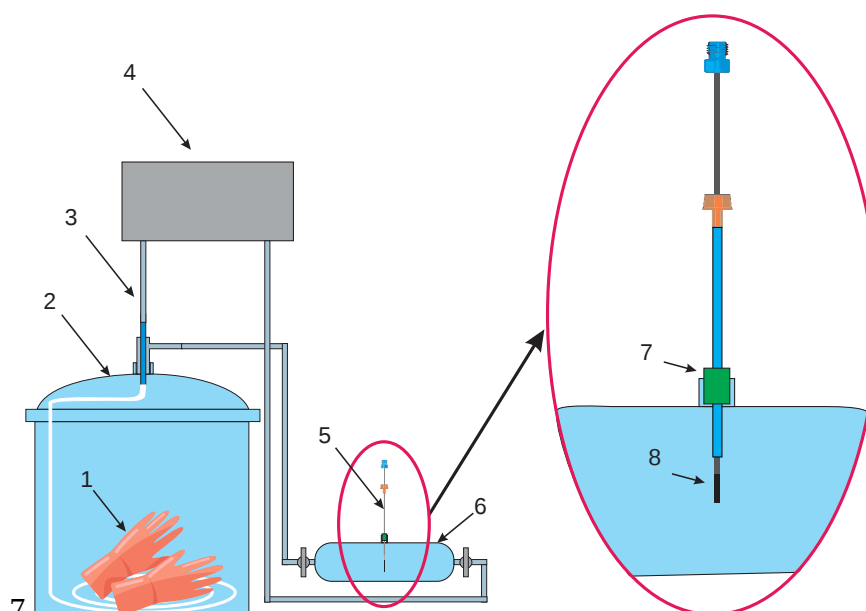
ТФМЭ будет использоваться метод жидкостной экстракции с последующим концентрированием для определения ацетофенона в водных средах.



1 – образец резино-латексного изделия, 2 – сосуд для экспозиции, 3 – вials для отбора проб воздушной среды, 4 – экстракция волокном ТФМЭ, 5 – адсорбция аналитов микрополимерным покрытием ТФМЭ

Рисунок 1 – Прототип пробоотборного устройства для определения миграции ацетофенона из полимеров в водные среды

Изучение миграции ацетофенона в воздушные среды планируется проводить методом ТФМЭ. Тип покрытия ТФМЭ, параметры и условия пробоотбора и анализа будут оптимизированы экспериментально. Калибровочные растворы будут приготовлены с помощью стандартного раствора ацетофенона с использованием внутреннего стандарта (ацетофенон-d8 или аналогичного). Калибровочные образцы будут проанализированы путем введения 1 мм^3 стандартного раствора в калиброванную газовую колбу объемом 125 мл. Образец будет помещен в герметичный стеклянный бокс объемом 2 дм^3 с регулируемым термостатом и постоянной рециркуляцией воздушной фазы (рисунок 2). При достижении высокого предела обнаружения разработанного метода будет использоваться метод, основанный на концентрирование аналитов на сорбционных трубках.



1 - Образец резино-латексного изделия, 2 – сосуд для экспозиции, 3 – линия рециркуляции воздуха, 4 – воздушный насос, 5 – волокно ТФМЭ, 6 – калиброванная газовая колба, 7 – септа-прокладка, 8 – микрополимерное покрытие.

Рисунок 2 – Прототип пробоотборного устройства для проведения экстракции ацетофенона из воздушных сред

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

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

- экстракция ацетофенона из воздуха с использованием волокон для твердофазной микроэкстракции;
- парофазная экстракция ацетофенона из водных образцов методом твердофазной микроэкстракции.

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

- параметры и условия отбора проб, типы пробоотборников;
- условия хранения образцов перед пробоподготовкой и анализом;
- параметры хромато-масс-спектрометрического детектирования ацетофенона;

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

После выбора и оптимизации этапов отбора проб, пробоподготовки и анализа, будет проведена валидация оптимизированных методик определения ацетофенона в водных и воздушных средах.

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

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

параметры твердофазной микроэкстракции:

- тип экстракционного покрытия,
- температура и время экстракции,
- температура и время десорбции аналита с поверхности экстракционного

покрытия, способ калибровки детектора;

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

параметры метода с использованием жидкостной экстракции:

- тип и количество экстрагента,
- количество экстракций,
- температура и время экстракции,
- объем концентрирования экстракта,
- способы калибровки, включая метод внутреннего стандарта, изотопного

разбавления и метод добавок.

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

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

параметры твердофазной микроэкстракции:

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

параметры метода с использованием сорбционных трубок:

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам литературного обзора сделаны следующие выводы:

- Существующие методы определения ацетофенона в воздухе основаны на твердофазной микроэкстракции или пропускании воздуха через жидкий поглотитель с последующим газохроматографическим анализом.
- Большинство стандартных методов определения ацетофенона в водных средах основаны на жидкостной экстракции с последующим концентрированием аналита.
- Недостатком жидкостной экстракции является использование большого количества органического растворителя, а также время- и трудозатратная пробоподготовка и калибровка.
- Для разработки методики определения ацетофенона в водных и воздушных средах оптимальным методом пробоотбора и пробоподготовки является твердофазная микроэкстракция.
- Оптимальными покрытиями для волокон твердофазной микроэкстракции являются 65 мкм ПДМС/ДВБ и 30/50 мкм ДВБ/Кар/ПДМС.
- Для разработки методики определения ацетофенона в водных и воздушных средах необходимо оптимизировать условия извлечения аналита из среды.

В основу методологии определения уровня миграции ацетофенона в водные и воздушные среды из изделий из резино-латексных композиций, полистирола и сополимеров стирола будут положены стандартные методы для определения миграции других соединений из различных полимерных изделий, с соответствующей оптимизацией методик с целью минимизации погрешностей.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] R.P. Pohanish, Sittig's handbook of toxic and hazardous chemicals and carcinogens, Sixth edit, Oxford, UK, 2012.
- [2] U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Provisional Peer-Reviewed Toxicity Values for Acetophenone, (2014).
- [3] BIBRA (BIBRA Working Group), Toxicity profile: acetophenone, Toxic. PROFILES. (1991) HERO ID 201679.
- [4] N. Imasheva, Threshold acetophenone concentrations determined by acute and chronic experimental inhalation, USSR Lit. Air Pollut. Relat. Occup. Dis. 16 (1966) 58–68.
- [5] JECFA, Safety evaluation of certain food additives and contaminants: Aflatoxins, 2008.
- [6] M. Curvall, T. Jansson, B. Pettersson, A. Hedin, C.R. Enzell, In vitro studies of biological effects of cigarette smoke condensate. I. Genotoxic and cytotoxic effects of neutral, semivolatile constituents, Mutat. Res. Toxicol. 157 (1985) 169–180. doi:10.1016/0165-1218(85)90113-2.
- [7] T. Nohmi, R. Miyata, K. Yoshikawa, M. Ishidate, Mutagenicity tests on organic chemical contaminants in city water and related compounds. I. Bacterial mutagenicity tests, Eisei Shikenjo Hokoku. (1985) 60–4.
- [8] C.A. Elliger, P.R. Henika, J.T. MacGregor, Mutagenicity of flavones, chromones and acetophenones in *Salmonella typhimurium*, Mutat. Res. Toxicol. 135 (1984) 77–86. doi:10.1016/0165-1218(84)90159-9.
- [9] B. Biosector, Material Safety Data Sheet Acetophenone MSDS, (2013) 5–8.
- [10] Минздрав России, МУК 4.1.618-96: Методические указания по хромато-масс-спектрометрическому определению летучих органических веществ в атмосферном воздухе, Информационно-издательский центр Минздрава России, Москва, 1996.
- [11] Министерство здравоохранения Российской Федерации, Предельно допустимые концентрации (пдк) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, 1999.
- [12] Occupational Safety and Health Administration, Method OSHA PV2003 Acetophenone, 1982.
- [13] S.D. Zaugg, S.G. Smith, M.P. Schroeder, Determination of Wastewater Compounds in Whole Water by Continuous Liquid – Liquid Extraction and Capillary-Column Gas Chromatography / Mass Spectrometry Determination of Wastewater Compounds in Whole Water by Continuous Liquid – Liquid Extraction and Cap, USGS Tech. Methods, B. 5. (2006) 1–37. <http://www.usgs.gov/pubprod>.

- [14] U.S.D. of the I.& U.S.G. Survey, Method USGS-NWQL O-1433-01, 2019.
- [15] U.S. Environmental protection agency (EPA), METHOD EPA-RCA 8270D SEMIVOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY (GC/MS), 1998. doi:10.1037//0033-2909.126.1.78.
- [16] U.S. Environmental protection agency (EPA), Method EPA-EAD 1625 SEMIVOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY ISOTOPE DILUTION GC/MS, 2013. doi:10.4018/978-1-4666-4466-3.ch022.
- [17] Министерство здравоохранения СССР, МУ 4077-86 Методические указания по санитарно-химическому исследованию резин и изделий из них, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами, Москва, 1988.
- [18] Л.Ю.С. Аранович Г.И., Коршунов Ю.Н., Справочник по физико-химическим методом исследования объектов окружающей среды, Л.: Судостроение, 1979.
- [19] U.S. Environmental protection agency (EPA), METHOD 3510C SEPARATORY FUNNEL LIQUID-LIQUID EXTRACTION, 1996.
- [20] Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, МУ 1649-77 МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ НА КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЦЕТОФЕНОНА В ВОЗДУХЕ, Москва, 1981.
- [21] ГОСТ 17.2.3.01-86 Охрана природы. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов, Стандартинформ, Москва, 2005.
- [22] ГОСТ Р ИСО 8124-3-99 Игрушки. Общие требования безопасности и методы испытаний. Выделение вредных для здоровья ребенка элементов, 1999.
- [23] МУК 2.3.3.052-96 Санитарно-химическое исследование изделий из полистирола и сополимеров стирола, 1996.
- [24] МУ 942-72 Методическое указание по определению перехода органических растворителей из полимерных материалов в контактирующие с ними воздух, модельные растворы, сухие и жидкие пищевые продукты, 1972.
- [25] Технический регламент Таможенного союза О безопасности упаковки ТР ТС 005/2011, 2011.
- [26] Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 008/2011 О безопасности игрушек, 2011.
- [27] Ф. центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, Методические указания МУК 4.1/4.3.2038—05. Санитарно-эпидемиологическая оценка игрушек, 2006.
- [28] СНиП 2.08.01-89* Жилые здания/Госстрой России, ГУП ЦПП, Москва, 1999.
- [29] B.S.I.S. Publication, BS EN 12873-1:2014 Influence of materials on water intended for human consumption — Influence due to migration — Prediction of migration from

- organic materials using mathematical modelling, 2014.
- [30] GB31604.8-2016. National Food Safety Standard Food Contact Material and Its Products Determination of Total Migration Limit, 2016.
 - [31] J. Ruiz-Jimenez, H. Lan, Y. Leleev, K. Hartonen, M.L. Riekkola, Comparison of multiple calibration approaches for the determination of volatile organic compounds in air samples by solid phase microextraction Arrow and in-tube extraction, *J. Chromatogr. A.* 1616 (2020) 460825. doi:10.1016/j.chroma.2019.460825.
 - [32] M. Hakkarainen, Qualitative and quantitative solid-phase microextraction gas chromatographic-mass spectrometric determination of the low-molecular-mass compounds released from poly(vinyl chloride)/polycaprolactone-polycarbonate during ageing, *J. Chromatogr. A.* 1010 (2003) 9–16. doi:10.1016/S0021-9673(03)01026-4.
 - [33] X.C. Song, M. Wrona, C. Nerin, Q.B. Lin, H.N. Zhong, Volatile non-intentionally added substances (NIAS) identified in recycled expanded polystyrene containers and their migration into food simulants, *Food Packag. Shelf Life.* 20 (2019) 100318. doi:10.1016/j.fpsl.2019.100318.
 - [34] B. analysis of the toxic and refractory pollutants in acrylonitrile-butadiene-styrene resin manufacturing wastewater by gas chromatography spectrometry with a mass or flame ionization detector Lai, Y. Zhou, P. Yang, K. Wang, Comprehensive analysis of the toxic and refractory pollutants in acrylonitrile–butadiene–styrene resin manufacturing wastewater by gas chromatography spectrometry with a mass or flame ionization detector, *J. Chromatogr. A.* 1244 (2012) 161–167. doi:10.1016/j.chroma.2012.04.058.
 - [35] M. Azenha, M. Ornelas, A. Fernando Silva, Solid-phase microextraction Ni-Ti fibers coated with functionalised silica particles immobilized in a sol-gel matrix, *J. Chromatogr. A.* 1216 (2009) 2302–2306. doi:10.1016/j.chroma.2009.01.054.
 - [36] P. Kusch, G. Knupp, Headspace-SPME-GC-MS identification of volatile organic compounds released from expanded polystyrene, *J. Polym. Environ.* 12 (2004) 83–87. doi:10.1023/B:JOOE.0000010053.20382.d7.
 - [37] M.M. Maroneze, L.Q. Zepka, J.G. Vieira, M.I. Queiroz, E. Jacob-Lopes, A tecnologia de remoção de fósforo: Gerenciamento do elemento em resíduos industriais, *Rev. Ambient. e Agua.* 9 (2014) 445–458. doi:10.4136/1980-993X.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

«СОГЛАСОВАНО»

«УТВЕРЖДАЮ»

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ

на разработку МВИ массовой концентрации ацетофенона в водных и воздушной средах и разработка на этой основе методики определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушную среды ацетофенона, содержащегося в изделиях из резино-латексных композиций, а также полистирола и сополимеров полистирола

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1.1 Полное наименование документа

- Техническое задание на разработку МВИ массовой концентрации ацетофенона в водных и воздушной средах и разработка на этой основе методики определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушную среды ацетофенона, содержащегося в изделиях из резино-латексных композиций, а также полистирола и сополимеров полистирола методом газовой хроматографии.

1.2 Номер договора (контракта):

- номер договора № Н-16/269 от 2020-10-05.

1.3 Заказчиком документа является Международная организация Евразийская экономическая комиссия.

- адрес заказчика: г. Москва, Смоленский бульвар, д.3/5, стр. 1

1.4 Основанием для разработки нормативного документа МВИ массовой концентрации ацетофенона в водных и воздушных средах и разработка на этой основе методики определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушные среды ацетофенона, содержащегося в изделиях из резино-латексных композиций, а также полистирола и сополимеров полистирола методом газовой хроматографии, является:

договор № Н-16/269 от 2020-10-05 года заключенный между Международной организацией Евразийской экономической комиссии и Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения «Казахстанский институт стандартизации и метрологии» Комитета технического регулирования и метрологии Министерства торговли и интеграции Республики Казахстан (далее – РГП «КазСтандарт»).

1.5 Плановые сроки начала и окончания работы

- плановый срок начала работ по созданию нормативного документа (МВИ) – 2020-10-05 года.

- плановый срок окончания работ по созданию документа – 2021-12-01 года.

1.6 Источники и порядок финансирования работ

- источник финансирования – Международная организация Евразийская экономическая комиссия.

- порядок финансирования определяется условиями контракта.

1.7 Порядок оформления и предъявления заказчику результатов работ по созданию документа

- результаты работ должны докладываться согласно календарному плану на заседании;

- разрабатываемый нормативный документ (МВИ) должен быть согласован и одобрен в срок до 1 декабря 2021 года.

2 НАЗНАЧЕНИЕ И ЦЕЛЬ СОЗДАНИЯ ДОКУМЕНТА

Разрабатываемый нормативный документ должен быть предназначен для лабораторий, проводящих испытания по определению миграции ацетофенона из изделий из резино-латексных композиций, а также полистирола и сополимеров полистирола.

Целью разработки и создания МВИ массовой концентрации ацетофенона в водных и воздушной средах и разработка на этой основе методики определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушную среды ацетофенона, содержащегося в изделиях из резино-латексных композиций, а также

полистирола и сополимеров полистирола методом газовой хроматографии является установление порядка проведения работ по пробоподготовке и проведению количественного химического анализа содержания в водных и воздушной средах и разработка на этой основе методики определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации.

3 ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ

В процессе разработки МВИ необходимо установить следующие нормируемые метрологические характеристики:

- оценку показателя повторяемости;
- оценку показателя воспроизводимости;
- оценку показателя правильности;
- показатель точности;
- показатель неопределенности;
- значения нормативов оперативного контроля повторяемости и воспроизводимости.

4 СТАДИИ И ЭТАПЫ РАЗРАБОТКИ

№	Наименование работ и основные этапы его выполнения	Срок выполнения	
		начало	окончание
1	2	3	4
1	Изучить историографию по исследуемой проблематике методик определения массовой концентрации ацетофенона в водных и воздушной средах, в том числе выделяемого из изделий, включающих полистирол и сополимеры стирола	с 5 октября 2020 г.	1 декабря 2021 г.
2	Проанализировать международный опыт, научно-информационные источники и результат теоретических и экспериментальных исследований в части применяемых методов и методик определения массовой концентрации ацетофенона в водной и воздушной средах, в том числе выделяемого из изделий, включающих резино-латексные композиции, а также полистирол или сополимеры полистирола		
3	Подготовить проект технического задания на разработку Методики		
4	Подготовка научного отчета по результатам первого этапа		
5	Разработка методов пробоотбора и пробоподготовки ацетофенона из водных и воздушных сред	11 декабря 2020 г.	10 января 2021 г.
6	Разработка методики определения массовой концентрации ацетофенона в водных и воздушных средах, на основе применяемых в мировой практике методов и методик	8 января 2021 г.	5 марта 2021 г.
7	Проведение экспериментальных исследований НИР	10 марта 2021 г.	1 апреля 2021 г.
8	Подготовка научного отчета по результатам второго этапа	1 апреля 2021 г.	15 апреля 2021 г.
9	Подготовить "Исходные данные" для разработки МВИ	30 мая 2021 г.	15 июня 2021 г.
10	Подготовить "Программу проведения экспериментальных метрологических исследований по определению характеристик погрешности измерений МВИ"		
11	Обработать промежуточные результаты и вычислений окончательных результатов измерений	16 июня 2021 г.	18 июля 2021 г.
12	Установить приписанные характеристики погрешности измерений (РМГ 61-2010)*	16 июня 2021 г.	18 июля 2021 г.

Окончание таблицы

13	Разработать нормативы и процедуру контроля погрешности получаемых результатов измерений (РМГ 76-2014)**	25 июня 2021 г.	31 июля 2021 г.
14	Разработать документы на МВИ*** (СТ РК 2.18-2019, ГОСТ 8.010-2013)	25 июня 2021 г.	31 июля 2021 г.
15	Провести апробацию МВИ	25 июня 2021 г.	31 июля 2021 г.
16	Провести обсуждение и согласование МВИ	1 августа 2021 г.	30 августа 2021 г.
17	Провести метрологическую экспертизу МВИ	1 сентября 2021 г.	30 сентября 2021 г.
18	Провести аттестацию и утвердить МВИ		
19	Передать Заказчику «Свидетельство о метрологической аттестации МВИ» и оригинала экземпляра МВИ со штампом «Зарегистрировано» с указанием регистрационного номера, даты и срока действия регистрации МВИ	1 октября 2021 г.	15 октября 2021 г.
20	По завершению НИР готовится итоговый отчет по результатам выполнения всех этапов	15 октября 2021 г.	15 ноября 2021 г.

* - показатели точности, правильности, прецизионности;

** - контроль сходимости, воспроизводимости, точности;

*** - исходные данные на разработку МВИ; программу и отчет об экспериментальных метрологических исследованиях по определению характеристик погрешности измерений МВИ; документ МВИ.