

Референтная методика измерений содержания фталатов в полимерных матрицах: аналитические и метрологические подходы

Анатолий Иванович Крылов¹, Александра Германовна Будко^{2✉}, Алена Юрьевна Михеева³, Ирина Юрьевна Ткаченко⁴, Геннадий Рувимович Нежиховский⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева, Санкт-Петербург, Россия

¹a.i.krylov@vniim.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2273-1328>

²a.g.budko@vniim.ru[✉], <https://orcid.org/0000-0002-4288-2916>

³a.mikheeva@vniim.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1032-5653>

⁴i.y.tkachenko@vniim.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4079-6301>

Аннотация. Рассмотрены проблемы загрязнения фталатами окружающей среды и влияния фталатов на здоровье человека. Описан процесс разработки Референтной методики измерений массовой доли шести приоритетных фталатов (диметилфталата, диэтилфталата, ди(н-бутил)фталата, бензилбутилфталата, ди(2-этилгексил)фталата и ди(н-октил)фталата) в объектах на основе поливинилхлорида методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии с изотопным разбавлением РМИ ВНИИМ-243-01-2019. Обсуждены этапы измерительной процедуры и пути их оптимизации с целью повышения точности результатов измерений. Изучены источники неопределённости, минимизированы вклады всех составляющих в суммарную стандартную неопределённость результатов измерений, полученных по РМИ ВНИИМ-243-01-2019. Установлены метрологические характеристики РМИ ВНИИМ-243-01-2019: диапазон измерений 10–5000 мг/кг; среднее квадратическое отклонение в условиях повторяемости и промежуточной прецизионности 2 и 3 % соответственно; относительная расширенная неопределённость 6–8 %. Методика предназначена для установления метрологических характеристик стандартных образцов матриц, контроля правильности результатов измерений, полученных с использованием других методик (методов) измерений аналогичных величин, и выполнения измерений в арбитражных целях. В качестве объективного подтверждения соответствия РМИ ВНИИМ-243-01-2019 представлены результаты ключевых международных сличений CCQM-K133 “Phthalate esters in Polyvinyl Chloride (PVC)”.

Ключевые слова: референтная методика измерений, стандартный образец, фталаты, масс-спектрометрия с изотопным разбавлением, поливинилхлорид

Для цитирования: Крылов А. И., Будко А. Г., Михеева А. Ю., Ткаченко И. Ю., Нежиховский Г. Р. Референтная методика измерений содержания фталатов в полимерных матрицах: аналитические и метрологические подходы // Измерительная техника. 2022. № 10. С. 64–72. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2022-10-64-72>

Reference method for measuring the content of phthalates in polymer matrices: analytical and metrological approaches

Anatoliy I. Krylov¹, Aleksandra G. Budko^{2✉}, Alena Y. Mikheeva³, Irina Y. Tkachenko⁴, Gennady R. Nezhikhovskiy⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, St. Petersburg, Russia

¹a.i.krylov@vniim.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2273-1328>

²a.g.budko@vniim.ru[✉], <https://orcid.org/0000-0002-4288-2916>

³a.mikheeva@vniim.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1032-5653>

⁴i.y.tkachenko@vniim.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4079-6301>

Abstract. The article presents information on the development of a reference method of measurements (RMM) the mass fraction of ethers of orto-phthalic acid (dimethyl phthalate, diethyl phthalate, di(n-butyl)phthalate, benzylbutyl phthalate, di(2-ethylhexyl)phthalate and di(n-octyl)phthalate) in polymer matrices based on polyvinyl chloride by gas chromatography/mass spectrometry with isotopic dilution. The research materials of each stage of the measurement procedure and the parameters of their optimization in terms of improving the accuracy of the measurement results of the RMM are presented. The sources of uncertainty are studied and the contributions of all components to the total standard uncertainty of the RMM measurement results are minimized. Metrological characteristics of RMM have been established: the measurement range is from 10 mg/kg to 5000 mg/kg, the standard deviation (SD) under repeatability conditions is 2 %, the SD under intermediate precision conditions is 3 %, the relative extended uncertainty is from 6 to 8 %. The results of the key international comparisons CCQM-K133 “Phthalate esters in Polyvinyl Chloride (PVC)” are presented as an objective confirmation of compliance with the RMM.

Keywords: reference method of measurements, phthalates, isotopic dilution mass spectrometry, polyvinyl chloride

Введение. Сложные эфиры ортофталевой кислоты (фталаты) относятся к крупнотоннажным продуктам химической промышленности и применяются в качестве смазочных масел, пеногасящих веществ, растворителей и носителей в различных производственных процессах, а также при изготовлении косметических средств. Фталаты широко распространены как пластификаторы в изделиях из поливинилхлорида (ПВХ) при производстве различных полимерных материалов промышленного, бытового, пищевого и медицинского назначений, например, детских игрушек, средств личной гигиены, строительных материалов, упаковок для пищевых продуктов и т. д. (ГОСТ 8728-88¹, ГОСТ Р 50962-96²). Из всего разнообразия используемых фталатов шесть конгенеров группы, как наиболее распространённые и негативно влияющие на здоровье человека, отнесены к приоритетным загрязнителям окружающей среды (см. [1–4], а также зарубежный³ и российский⁴ документы).

Комитет Европарламента по окружающей среде принял план контроля содержания фталатов в материалах и изделиях, контактирующих с пищевыми продуктами (см. [5], статью⁵), в Европейском союзе продолжается работа над законом о полном запрете использования фталатов в большей части изделий из пластмасс, в том числе при производстве детских игрушек. В Российской Федерации также действует ряд нормативно-правовых документов, регламентирующих содержание фталатов в воде, воздухе (СанПиН 1.2.3685-21⁶, Приказ Министерства сельского хозяйства России⁷) и продукции, предназначенной для детей и подростков (ТР ТС 007/2011⁸, ТР ТС 005/2011⁹, ТР ТС 008/2011¹⁰).

Вода является продуктом ежедневного и практически бесконтрольного потребления. Как показывают

исследования, выполненные в разных странах в разное время независимыми группами аналитиков, фталаты присутствуют практически во всех пробах бутилированной воды, независимо от страны-производителя [6–8]. Данный факт заставляет обратить особое внимание на безопасность упаковочных материалов, которые могут быть потенциальным источником опасности в результате миграции химических компонентов в упакованные продукты.

Фталаты присутствуют в большинстве полимерных материалов, применяющихся при отделке зданий (линолеум, обои, элементы интерьера и т. д.), и в процессе эксплуатации изделий постепенно мигрируют в атмосферу. Также немалый вклад в загрязнение воздуха вносят испарения косметики, особенно когда в помещении находятся десятки, а то и сотни людей [4], СанПин 1.2.3685-21. В результате повсеместного использования полимерных предметов обихода фталаты обнаруживаются как в селитебных зонах многомиллионных городов [9], так и в более отдалённых от индустриализации местах [10].

Особое внимание контролирующих организаций и общественности сосредоточено на предназначенных для детей предметах. Они отнесены к особой категории продукции, требования к процедуре оценки соответствия которой значительно выше, в том числе по содержанию химических компонентов в целом и фталатов в частности.

Таким образом, проблема загрязнения фталатами окружающей среды, а также влияния фталатов на здоровье человека является актуальной и интернациональной.

На текущий момент в Российской Федерации существует немало методик, предназначенных для определения фталатов в различных средах (МУК 4.1.3160-14¹¹, ГОСТ 25779-90¹², МУК 4.1.738-99¹³, МУК 4.1.614-96¹⁴,

¹ ГОСТ 8728-88. Пластификаторы. Технические условия.

² ГОСТ Р 50962-96. Посуда и изделия хозяйственного назначения из пластмасс. Общие технические условия (с изменениями).

³ U.S. Congress enacted the Consumer Product Safety Improvement Act (CPSIA 2008): [сайт]. URL: <http://www.cpsc.gov/about/cpsia/cpsia.html> (дата обращения: 12.10.2022).

⁴ О внесении изменений в технический регламент Таможенного союза «О безопасности парфюмерно-косметической продукции» (ТР ТС 009/2011): [сайт]. URL: <https://docs.cntd.ru/document/420331180> (дата обращения 12.10.2022).

⁵ Газета «Известия»: [сайт]. URL: <https://iz.ru/861377/2019-03-27/evroparlament-odobril-zapret-na-plastikovye-stakanchiki> (дата обращения: 12.10.2022).

⁶ СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания.

⁷ Приказ Министерства сельского хозяйства РФ от 13 декабря 2016 г. № 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения».

⁸ ТР ТС 007/2011 «О безопасности продукции, предназначенной для детей и подростков»: [сайт]. URL: http://www.eurasiancommission.org/ru/Lists/EECDocs/P_797_1.pdf (дата обращения 12.10.2022).

⁹ ТР ТС 005/2011 «О безопасности упаковки»: [сайт]. URL: <http://www.eurasiancommission.org/ru/act/tehnreg/deptexreg/tr/Documents/TR%20TS%20Upakovka.pdf> (дата обращения 12.10.2022).

¹⁰ ТР ТС 008/2011 «О безопасности игрушек»: [сайт]. URL: http://www.eurasiancommission.org/ru/Lists/EECDocs/P_798_3.pdf (дата обращения 12.10.2022).

¹¹ МУК 4.1.3160-14. Измерение массовых концентраций фталатов (диметилфталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бензилбутилфталата, ди(2-этилгексил)фталата) в молоке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.

¹² ГОСТ 25779-90. Игрушки. Общие требования безопасности и методы контроля.

¹³ МУК 4.1.738-99. Хромато-масс-спектрометрическое определение фталатов и органических кислот в воде.

¹⁴ МУК 4.1.614-96. Методические указания по определению диэтилфталата в атмосферном воздухе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

МУК 4.1.3168-14¹⁵, МР 01.025-07¹⁶, МУ 4077-86¹⁷, ГОСТ 33451-2015¹⁸, МВИ МН 1402-2000¹⁹, ГОСТ 26150-84²⁰), в которых изложены самые разные подходы и аналитические техники. Референтная методика измерений (РМИ) сочетает наилучшие аналитические технологии и наивысшую точность измерений, её применение позволяет установить чёткую иерархию нормативных документов и упростить разрешение спорных ситуаций.

Общие требования к РМИ изложены в Приказе Министерства промышленности и торговли РФ № 4091²¹, частные требования, учитывающие специфику конкретной задачи, сформулированы по результатам анализа нормативных документов (ГОСТ 25779-90, МУК 4.1.738-99, МУК 4.1.614-96, МУК 4.1.3168-14, МР 01.025-07, МУ 4077-86, ГОСТ 33451-2015, МВИ МН 1402-2000, ГОСТ 26150-84, ISO 14389:2014²², ISO 8124-6:2018²³, ISO/TS 16181:2011²⁴) следующим образом:

аналитами являются шесть приоритетных фталатов – диметилфталат (ДМФ), диэтилфталат (ДЭФ), ди(н-бутил)фталат (ДБФ), бензилбутилфталат (ББФ), ди(2-этилгексил)фталат (ДЭГФ) и ди(н-октил)фталат (ДОФ);

диапазон измерений 10–5000 мг/кг обеспечивает контроль правильности результатов измерений, полученных с использованием других методик измерений аналогичных величин (ГОСТ Р ИСО 14389-2016²⁵, ГОСТ Р ИСО 16181-2015²⁶);

относительная расширенная неопределённость измерений не более 15 % гарантирует достаточный запас по точности относительно рутинных методик измерений (ГОСТ Р ИСО 14389-2016, ГОСТ Р ИСО 16181-2015);

измерительная процедура предполагает использование наилучшего на данный момент аналитического метода, позволяющего достичь наивысшей точности результатов измерений;

результаты измерений метрологически прослеживаются к Государственному первичному эталону единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии ГЭТ 208-2019²⁷ и Государственному первичному эталону единицы массы ГЭТ 3-2008²⁸.

Цель статьи – представить разработанную Референтную методику измерений массовой доли шести приоритетных фталатов (диметилфталата, диэтилфталата, ди(н-бутил)фталата, бензилбутилфталата, ди(2-этилгексил)фталата и ди(н-октил)фталата) в объектах на основе поливинилхлорида методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии с изотопным разбавлением РМИ ВНИИМ-243-01-2019 (Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 2734²⁹) (далее – РМИ) и детально рассмотреть процесс оптимизации всех этапов измерительной процедуры для достижения наилучших точностных характеристик РМИ.

Выбор оптимальных методических решений. В России в большинстве случаев фталаты измеряют не напрямую в полимерных материалах (которые и являются потенциальными источниками фталатов), а опосредованно – в смесях в модельные среды, имитируя таким образом способ

¹⁵ МУК 4.1.3168-14. Газохроматографическое определение диметилфталата, диметилтерефталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бутилбензилфталата, бис(2-этилгексил)фталата и диоктилфталата в атмосферном воздухе, воздухе испытательной камеры и замкнутых помещений.

¹⁶ МР 01.025-07. Газохроматографическое определение диметилфталата, диметилтерефталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бутилбензилфталата, бис(2-этилгексил)фталата и диоктилфталата в водных вытяжках из материалов различного состава.

¹⁷ МУ 4077-86. Методические указания по санитарно-гигиеническому исследованию резин и изделий из них, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами.

¹⁸ ГОСТ 33451-2015. Упаковка. Определение содержания диоктилфталата, дибутилфталата методом газовой хроматографии в модельных средах.

¹⁹ МВИ МН 1402-2000. Методика выполнения измерений концентраций дибутилфталата и диоктилфталата в водной и водно-спиртовых средах методом газовой хроматографии.

²⁰ ГОСТ 26150-84. Материалы и изделия строительные полимерные отделочные на основе поливинилхлорида. Метод санитарно-химической оценки.

²¹ Приказ Министерства промышленности и торговли РФ № 4091 от 15.12.2015 г. «Об утверждении Порядка аттестации первичных референтных методик (методов) измерений, референтных методик (методов) измерений и методик (методов) измерений и их применения».

²² ISO 14389:2014. Textiles – Determination of the phthalate content – Tetrahydrofuran method.

²³ ISO 8124-6:2018. Safety of toys – Part 6: Certain phthalate esters in toys and children's products.

²⁴ ISO/TS 16181:2011. Footwear – Critical substances potentially present in footwear and footwear components – Determination of phthalates in footwear materials.

²⁵ ГОСТ Р ИСО 14389-2016. Материалы текстильные. Определение содержания фталатов. Метод с применением тетрагидрофурана.

²⁶ ГОСТ Р ИСО 16181-2015. Обувь. Критические вещества, потенциально присутствующие в обуви и её деталях. Метод определения содержания фталатов в обувных материалах.

²⁷ Приказ Министерства промышленности и торговли № 3390 от 27.12.2019 г. «Об утверждении Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии».

²⁸ Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 439 от 6 февраля 2009 г. «Об утверждении Государственного первичного эталона единицы массы (килограмма)».

²⁹ Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 2734 от 18 ноября 2019 г. «Об утверждении референтной методики измерений массовой доли шести приоритетных фталатов (диметилфталата, диэтилфталата, ди(н-бутил)фталата, бензилбутилфталата, ди(2-этилгексил)фталата и ди(н-октил)фталата) в объектах на основе поливинилхлорида методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии с изотопным разбавлением».

взаимодействия объекта с полимером, например, тарой или детской игрушкой (МР 01.025-07, МУ 4077-86, ГОСТ 33451-2015, МВИ МН 1402-2000, ГОСТ 26150-84). Естественным недостатком такого способа измерений является невозможность учёта всех возможных вариаций реальных сред, которые могут вступать в контакт с материалом.

Зарубежные методики измерений (ISO 14389:2014, ISO 8124-6:2018, ISO/TS 16181:2011) предполагают определение фталатов напрямую в полимере (первоисточнике загрязнения), полностью исключая стадию моделирования, что повышает надёжность и информативность результатов измерений. По этой причине в качестве объекта измерений РМИ принят полимерный материал ПВХ – популярный и распространённый пластик.

Поскольку область применения РМИ включает измерения в арбитражных целях и аттестацию матричных стандартных образцов (СО) метрологического назначения, используемый аналитический метод должен гарантировать получение результатов измерений с наилучшими метрологическими характеристиками. В рассматриваемом случае выбран метод газовой хроматографии и масс-спектрометрии с изотопным разбавлением, признанный условно первичным [11, 12]. Техника изотопного разбавления предполагает внесение в пробу изотопно-меченых аналогов аналитов – суррогатных внутренних стандартов, которые полностью имитируют поведение нативных веществ. Такой подход позволяет учесть возможные потери аналитов при выполнении пробоподготовки

(неколичественное перенесение, неполноту элюирования из сорбентов, потери при концентрировании, утрату части пробы), а также в процессе инструментального анализа, компенсируя нестабильность работы аналитического оборудования и, как следствие, минимизировать неопределённость измерений на всех этапах анализа.

Метрологическая прослеживаемость результатов измерений в органическом анализе достигается использованием для градуировки (калибровки) аналитического оборудования СО (калибрантов), прослеживаемых к эталонам соответствующих единиц величин, в международной практике – сертифицированных референтных материалов (certified reference material, CRM) национальных метрологических институтов (NIST³⁰, NIM³¹, CER³²). В России на момент проведения исследований аналогичные отечественные СО отсутствовали, и в сложившейся ситуации было принято решение создать СО, который бы полностью удовлетворял требованиям РМИ [13]. Работа выполнена во ВНИИМ на ГЭТ 208-2019. Метрологические характеристики СО состава раствора шести приоритетных фталатов в метаноле ГСО 11366-2019:

интервал допускаемых аттестованных (сертифицированных) значений массовой концентрации индивидуальных фталатов (1,9–2,1) г/дм³ или (2,40–2,65) г/кг;

относительная расширенная неопределённость не более 2 % при коэффициенте охвата $k=2$ (соответствует границам допускаемой относительной суммарной погрешности ($\pm\delta$, %) при $P=0,95$).

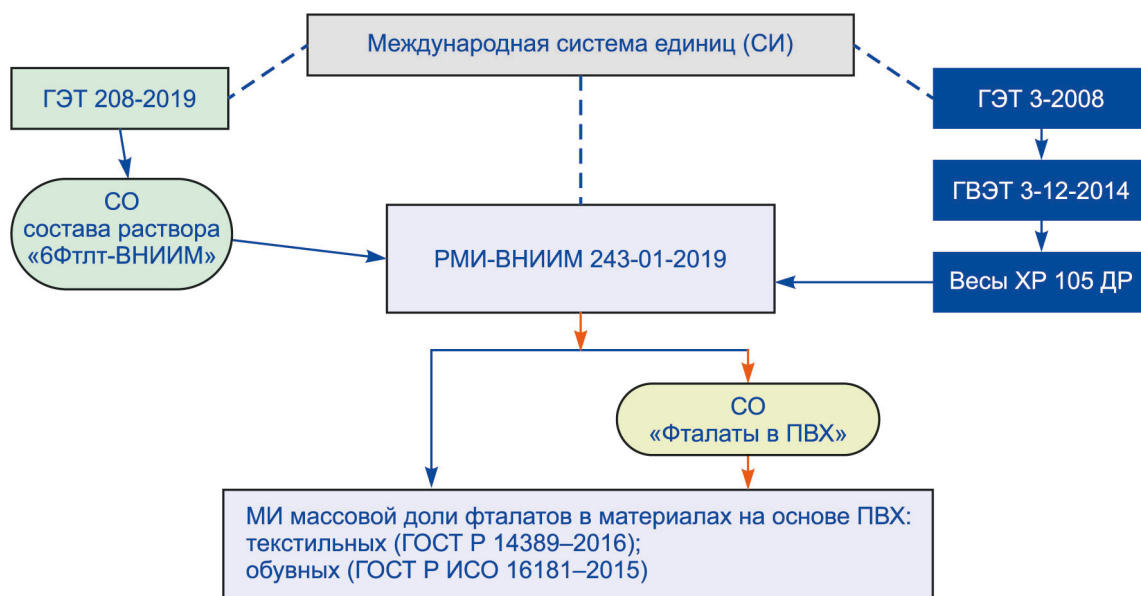


Рис. 1. Иерархическая схема метрологической прослеживаемости результатов измерений по РМИ ВНИИМ-243-01-2019

Fig. 1. Hierarchical scheme of metrological traceability of measurement results according to RMI VNIIM-243-01-2019

³⁰ SRM 3074 «Phthalates in Methanol»: [сайт]. URL: <https://www-s.nist.gov/m-srmors/certificates/3074.pdf> (дата обращения 12.10.2022).

³¹ CRM №№ GBW(E)100221 – GBW(E)100226: [сайт]. URL: <https://www.ncrm.org.cn/> (дата обращения 12.10.2022).

³² CRM №№ CERJcsc-0569 – CERJcsc-0576, №CERJcsc-0619: [сайт]. URL: https://unit.aist.go.jp/qualmanmet/refmate/rminfo/RMinfo/pages/4_j.html (дата обращения 12.10.2022).

Иерархическая схема метрологической прослеживаемости результата измерения, полученного по РМИ, представлена на рис. 1. Массовая доля W фталата в объекте измеряется согласно РМИ методом косвенных измерений (в миллиграммах, делённых на килограмм). Масса фталата (в миллиграммах) вычисляется по значению массовой доли фталата в СО, прослеживаемом к ГЭТ 208-2019. Масса объекта на основе ПВХ определяется по показаниям весов, откалиброванных по Государственному вторичному эталону единицы массы в диапазоне номинальных значений от $1 \cdot 10^{-6}$ кг до 20 кг ГВЭТ 3-12-2014 (2.1.ZZB.0022.2014), который получает единицу массы от ГЭТ 3-2008.

Оптимизация экспериментальных параметров. Условия измерений выбирали с учётом требований полного отделения аналитов от сопутствующих соединений и регистрации аналитических сигналов на нижнем уровне диапазона измерений РМИ. Измерения выполняли на газовом хроматографе Agilent 7890B с масс-спектрометрическим детектором Agilent 5977B (Agilent Technologies, США). Поскольку хроматографическое разделение аналитов не составляет сложности, для анализа использовали универсальную хроматографическую колонку HP-5MS со слабополярной фазой (стандартные размеры колонки $30 \text{ м} \times 0,25 \text{ мм} \times 0,25 \text{ мкм}$), которая пригодна для решения многих задач аналитической химии, в том числе, для определения фталатов. Параметры работы системы «газовый хроматограф – масс-спектрометр» приведены ниже, температура интерфейса системы 250°C .

Параметры работы газового хроматографа

Газ-носитель.....	гелий
Объём вводимой пробы.....	1 м^3
Режим работы испарителя.....	деление потока 50:1
Температура испарителя.....	250°C
Температура термостата	
начальная.....	50°C
промежуточная.....	250°C
конечная.....	300°C
Выдержка при температурах термостата	
начальной и промежуточной.....	по 1 мин
конечной.....	15 мин
Скорость нагрева до температуры термостата	
промежуточной.....	$20^\circ\text{C}/\text{мин}$
конечной.....	$2^\circ\text{C}/\text{мин}$

Параметры работы масс-спектрометра

Ионизация.....	электронная
Температура источника ионов.....	230°C
Энергия электронов.....	70 эВ
Режим сканирования.....	селективное ионное детектирование
Время регистрации ионов одной массы.....	0,1 с

Масс-спектрометр является универсальным детектором для ионизируемых веществ, но в режиме регистрации выбранных ионов (Selected Ion Monitoring – SIM) работает как селективный регистратор определённой группы компонентов,

что существенно повышает избирательность метода и уменьшает предел детектирования. Для группы фталатов (за исключением ДМФ) характеристичным и самым интенсивным в масс-спектре является ион с отношением массы к заряду $m/z=149$, в настоящем исследовании его принимали в качестве основного иона (ОИ) для количественного анализа, подтверждающие ионы (ПИ) применяли для повышения надёжности идентификации компонентов. Параметры режима регистрации выбранных ионов приведены в табл. 1.

Традиционная многоуровневая градуировка информативна, но вносит дополнительный вклад в неопределённость измерений, обусловленный нелинейностью градуировочной характеристики в широком диапазоне. Градуировка в точке (или выбранном узком диапазоне) позволяет минимизировать этот вклад и, следовательно, улучшить точностные характеристики методики измерений, что в рассматриваемом случае является приоритетом. В РМИ реализованы оба вида градуировки, при этом многоуровневая градуировочная зависимость используется для предварительных измерений, а точечная выполняется на основании предварительных изменений в диапазоне не более $\pm 10\%$ от предполагаемого результата. При градуировке в точке внесённое количество внутреннего стандарта и присутствующее в пробе количество аналита одинаковы или максимально близки. Калибрانت – ГСО 11366 – создавали в рамках разработки РМИ целенаправленно для обеспечения прослеживаемости получаемых по РМИ результатов измерений массовой доли фталатов к соответствующим единицам величин, воспроизводимым на ГЭТ 208-2019. В качестве внутренних стандартов использовали коммерчески доступные изотопно-меченые аналоги аналитов (ring- D_4). Нормативы контроля градуировочных характеристик, установленные относительно среднего квадратического отклонения (СКО) факторов отклика, составили для многоуровневой градуировки и градуировки в точке не более 8 и 2 % соответственно.

Фталаты не образуют прочных связей с молекулами полимера и способны мигрировать из готовых изделий

Таблица 1

Параметры режима регистрации выбранных ионов

Фталат	ОИ, m/z	ПИ, m/z
Аналит:		
ДМФ	163	194
ДЭФ	149	177
ДБФ	149	223
ББФ	149	206
ДЭГФ	149	279
ДОФ	149	279
Внутренний стандарт:		
ДМФ (ring- D_4)	167	198
ДЭФ (ring- D_4)	153	181
ДБФ (ring- D_4)	153	227
ББФ (ring- D_4)	153	210
ДЭГФ (ring- D_4)	153	283
ДОФ (ring- D_4)	153	283

в окружающую среду. Это существенно влияет на содержание фталатов в лабораторных помещениях, источниками фталатов являются лабораторная мебель, покрытия стен, пола, потолков и т. д. [14], а также реактивы и аналитические материалы. По этой причине предел определения фталатов обусловлен не возможностями измерительной техники, а содержанием фталатов в лабораторном фоне.

Фталатный фон лабораторной посуды стабилизировали и минимизировали с помощью специальной процедуры подготовки, состоящей из ополаскивания метанолом (растворитель с минимальным (не более 7 мкг/дм³) содержанием фталатов), прокаливании в муфельной печи и хранения посуды в эксикаторе над активированным углем. Срок хранения (24 ч) устанавливали экспериментально по результатам анализа смывов с посуды (по истечению этого времени фон становится нестабильным, что может исказить результаты измерений).

Процесс предварительной подготовки образцов находился вне рассмотрения РМИ, поэтому принимали, что материал измельчён и усреднён в соответствии с нормативными документами (ГОСТ Р ИСО 14389-2016, ГОСТ Р ИСО 16181-2015), т. е. образец является представительным в любом количестве, которое может быть взвешено с приемлемой неопределённостью. Работа с небольшими навесками естественным образом сокращает содержание сопутствующих матричных компонентов в экстракте, позволяет их эффективно удалять и, как следствие, понизить фоновый сигнал аналитического оборудования. При этом навеска образца (проба) должна гарантировать определение аналитов на нижней границе диапазона измерений РМИ. Таким образом, необходимо установить минимальную (для сокращения содержания матричных компонентов) и достаточную (для достижения нижней границы диапазона измерений) массу навески в условиях установленной гомогенности пробы.

Возможности используемого аналитического оборудования позволяют обеспечить измерение аналитов на уровне 0,3 нг (соотношение сигнал/шум S/N не менее 3:1) при отсутствии матричных эффектов. С учётом принятых характеристик процедуры измерений (объём вводимой пробы 1 мм³, объём конечного экстракта около 15 см³, аналитический сигнал не менее $S/N=10$) рассчитанная минимальная масса навески составила 0,05 г.

Значимый вклад в суммарную неопределённость результата измерений вносит дисперсия интегрирования хроматографических пиков, при этом интенсивность сигнала и дисперсия обычно связаны обратной зависимостью. Для уменьшения дисперсии проводили эксперименты, в которых варьировали массу навески от минимальной расчётной до 0,2 г, в результате получили оптимальную массу пробы 0,1 г.

Извлечение аналитов из матрицы – ключевая стадия подготовки проб. Органические аналиты экстрагируют из твёрдых образцов с помощью ультразвукового (УЗ) поля, аппарата Сокслета, с помощью систем ускоренной экстракции горячим растворителем при повышенном давлении (Accelerated Solvent Extraction) и т. д. Однако особенность

полимеров на основе ПВХ заключается в их хорошей растворимости в органических веществах, что обеспечивает полное вскрытие матрицы и высокую степень извлечения целевых соединений. Согласно данным [15] ПВХ растворим в тетрагидрофуране (ТГФ), дихлорэтано, циклогексаноне, диметилформамиде, которые проверили на встречные примеси. Во всех исследованных растворителях были обнаружены ДЭФ, ДБФ и ДЭГФ на уровне 3–20 мкг/дм³. Наиболее чистым с точки зрения содержания фталатов оказался ТГФ, который, к тому же, хорошо смешивается с гексаном и метанолом, что важно для дальнейшей процедуры пробоподготовки.

Эффективность извлечения аналитов изучали на референтном материале – ПВХ с сертифицированным содержанием фталатов (CRM-PVC001). Чтобы обеспечить полное растворение образца в ТГФ, процедуру экстракции проводили в УЗ-поле – высокая эффективность УЗ-воздействий на процессы массопереноса подтверждена исследованиями (EPA Method 3550³³) и многолетним опытом аналитической работы.

Оптимальные условия экстракции аналитов (объём растворителя, время УЗ-воздействия и температура процесса) устанавливали экспериментально по результатам анализа нескольких образцов полимерных материалов на основе ПВХ при варьировании соответствующих параметров: объём ТГФ 5–20 см³; время экстракции 5–30 мин; температура экстракции 20–45 °С. Выбрали условия, которые гарантируют количественное извлечение аналитов даже при неполном растворении матрицы: объём ТГФ 10 см³; время экстракции в УЗ-поле 20 мин; температура экстракции 35 °С.

Учитывая специфику матрицы (полимер), рационально разработать процедуру очистки пробы от сопутствующих компонентов на основе изменения растворимости ПВХ в основном растворителе – в этом случае матрица осаждается в твёрдом виде под действием силы тяжести и/или центробежной силы. Исследовали два органических растворителя – гексан и метанол, эффективность процедуры оценивали визуально. В качестве осаждающего растворителя выбрали метанол, который обладает хорошей растворяющей способностью по отношению к аналитам. Применение метанола в комбинации с центрифугированием образца обеспечило полное осаждение матрицы на основе ПВХ.

После осаждения матрицы проба вновь становится гетерогенной системой, в которой с разной долей вероятности аналиты могут быть распределены между двумя фазами. Поэтому в пробоподготовку в качестве обязательного этапа до центрифугирования включили повторную экстракцию в УЗ-поле.

Инструментальные измерения градуировочных растворов и проб выполняли в выбранных условиях (см. выше). Уравнение расчёта массовой доли фталатов является традиционным для метода внутреннего стандарта:

$$w_{\text{ан } i, j} = \frac{S_{\text{ан } i, j} m_{\text{вн.ст } j}}{S_{\text{вн.ст } i, j} m_{\text{нав } j} RF},$$

где $w_{\text{ан } i, j}$ – массовая доля индивидуального фталата i -го измерения j -й навески (пробы); $S_{\text{ан } i, j}$, $S_{\text{вн.ст } i, j}$ – площади

³³ EPA Method 3550 "Ultrasonic Extraction": [сайт]. URL: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/3550c.pdf> (дата обращения 12.10.2022).

пиков фталата и внутреннего стандарта на хроматограмме в i -м измерении j -го экстракта; $m_{\text{вн.ст } j}$ – масса соответствующего внутреннего стандарта, внесённого в пробу; RF – относительный фактор отклика аналита; $m_{\text{нав } j}$ – масса j -й навески.

При девяти параллельных измерениях проб относительное стандартное отклонение результатов единичных измерений в условиях повторяемости составило не более 2 %.

Таким образом, каждый этап пробоподготовки был изучен отдельно с целью оптимизации процесса, и каждый этап процедуры измерений в целом был рассмотрен с точки зрения повышения точности результатов измерений. На основании проведённых исследований разработали алгоритм измерений, который объединил наилучшие, по мнению авторов настоящей статьи, решения. Алгоритм состоит из следующих шагов: взятие навески ПВХ (проба); растворение пробы в тетрагидрофуране; внесение в пробу изотопно-меченых внутренних стандартов; осаждение полимерной матрицы путём изменения полярности растворителя (добавление метанола); экстракция аналитов с помощью УЗ-поля при нагревании; анализ экстракта методом газовой хроматографии с масс-спектрометрией в режиме регистрации выбранных ионов; обработка результатов измерений методом изотопного разбавления.

Разработанный алгоритм был документирован в виде проекта РМИ и далее использован для установления метрологических характеристик.

Установление метрологических характеристик РМИ.

В программе аттестации РМИ для подтверждения соответствия учитывали как общие, так и дополнительные (см. Приказ № 4091, п.п. 8, 12 и п.п. 9, 11, 12 соответственно) требования к референтной методике. Полученные экспериментальные данные обрабатывали в соответствии с [16] и ГОСТ Р 54500.3-2011 / Руководство ИСО/МЭК 98-3:2008³⁴, ISO/IEC Guide 98-3:2008, РМГ 61-2010³⁵.

Неопределённость измерений массовой доли каждого аналита рассчитывали по модели измерений

$$w_{\text{ан}} = h \sum_{z=1}^9 w_{\text{ан } i, j} / 9, \quad (1)$$

где $w_{\text{ан}}$ – массовая доля аналита в пробе; $z=9$ – общее количество измерений; $h=1$ – безразмерный коэффициент, отражающий влияние переменных неконтролируемых факторов (в условиях промежуточной прецизионности) на результат измерения;

$$w_{\text{ан } i, j} = f_n \frac{S_{\text{ан } i, j} m_{\text{вн.ст } j}}{S_{\text{вн.ст } i, j} m_{\text{нав } j} RF}, \quad (2)$$

$f_n=1$ – коэффициент, характеризующий возможные искажения результата измерений на стадии пробоподготовки.

Относительная суммарная стандартная неопределённость u_c представляет собой сумму относительных стандартных неопределённостей по типам А, В:

$$u_c = \sqrt{u_A^2 + u_B^2}.$$

Неопределённость u_A обусловлена составляющими уравнения (1) и характеризует разброс результатов измерений, u_B – вклады входных величин уравнения (2), при этом вклады $S_{\text{ан } i, j}$, $S_{\text{вн.ст } i, j}$ имеют в основном случайный характер и содержатся в u_A :

$$u_B = \sqrt{u_{m_{\text{нав}}}^2 + u_{m_{\text{вн.ст}}}^2 + u_{RF}^2 + u_f^2},$$

где $u_{m_{\text{нав}}}$, $u_{m_{\text{вн.ст}}}$ – относительные стандартные неопределённости измерений масс навески и внутреннего стандарта соответственно; u_{RF} , u_f – относительные стандартные неопределённости, связанные с градуировочным фактором отклика RF и коэффициентом f_n соответственно.

Значение u_A оценивали на основании относительного СКО результатов эксперимента в условиях промежуточной прецизионности (условия: время, оператор). Данный показатель охватывает обе составляющие в уравнении (1). При вычислении $u_{m_{\text{нав}}}$ опирались на метрологические характеристики применяемых весов. При расчёте $u_{m_{\text{вн.ст}}}$ учитывали уравнение расчёта массы внутреннего стандарта:

$$m_{\text{вн.ст } j} = m_{\text{р.вн.ст } j} w_{\text{р.вн.ст } j};$$

$$u_{m_{\text{вн.ст } j}} = \sqrt{\left(\frac{u(m_{\text{р.вн.ст } j})}{m_{\text{р.вн.ст } j}} \cdot 100 \right)^2 + u_{w_{\text{р.вн.ст}}}^2},$$

где $m_{\text{р.вн.ст } j}$ – масса раствора внутреннего стандарта в пробе; $w_{\text{р.вн.ст}}$ – массовая доля внутреннего стандарта в растворе внутреннего стандарта.

Для расчётов принимали наименьшее значение $m_{\text{р.вн.ст } j}=1$ мг, соответствующее нижней границе диапазона измерений РМИ (10 мг/кг). Составляющую, связанную с чистотой внутреннего стандарта, не учитывали исходя из постоянства его состава при градуировке и анализе.

Неопределённость u_{RF} оценивали на основе уравнений расчёта относительного фактора отклика:

$$RF = \sum_{k=1}^{k=2} \sum_{i=1}^{i=3} RF_{k, i} / n;$$

$$RF_{k, i} = \frac{S_{\text{ан } k, i} m_{\text{вн.ст } k}}{S_{\text{вн.ст } k, i} m_{\text{нав } k}},$$

где $RF_{k, i}$ – относительный фактор отклика при i -м измерении для k -го градуировочного раствора, $i=1, 2, 3$; $k=1, 2$;

³⁴ ГОСТ Р 54500.3-2011 / Руководство ИСО/МЭК 98-3:2008. Неопределённость измерения. Руководство по выражению неопределённости измерения.

³⁵ РМГ 61-2010. ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки.

Таблица 2

Бюджет неопределённости измерений массовой доли фталатов

Источник неопределённости u_c	Тип	u_c , %
Разброс результатов измерений в условиях промежуточной прецизионности с варьируемыми факторами (время, оператор), u_A	A	3,00
Измерение массы навески, $u_{m_{нав}}$	B	0,052
Измерение массы внутреннего стандарта, $u_{m_{вн.ст}}$	B	0,57
Установление и применение фактора отклика (одноточечная градуировка), u_{RF} , в том числе:	–	1,55
- разброс значений фактора отклика, u_n	A	0,82
Измерение массы аналита в градуировочном растворе, $u_{m_{ан.к}}$	B	1,17
Измерение массы внутреннего стандарта в градуировочном растворе, $u_{m_{вн.ст.к}}$	B	0,17
Возможная нестабильность фактора отклика, u_d	B	0,58
Возможные искажения результатов измерений при пробоподготовке, u_f	B	1,50
Относительная суммарная стандартная неопределённость $u_c = 3,74$ %		
Относительная расширенная неопределённость ($k=2$) $U_p = 7,48$ %		

Примечания:

1 Расчёт выполнен для диапазона измерений массовой доли индивидуальных фталатов 10–5000 мг/кг.

2 При усреднении трёх результатов, полученных в условиях промежуточной прецизионности, составляющая u_A уменьшается до 1,7 %, при этом $u_c = 2,9$ % и принимается $U_p = 6$ %.

n – общее количество i -х измерений k -х градуировочных растворов ($n=6$); $m_{вн.ст.к}$, $m_{ан.к}$ – массы аналита и внутреннего стандарта в k -м градуировочном растворе; $S_{ан.к,i}$, $S_{вн.ст.к,i}$ – площади пиков аналита и внутреннего стандарта.

Неопределённость u_{RF} рассчитывали как

$$u_{RF} = \sqrt{u_n^2 + u_{m_{ан}}^2 + u_{m_{вн.ст}}^2 + u_d^2},$$

где u_n – относительная стандартная неопределённость, обусловленная разбросом значений фактора отклика; u_d – относительная стандартная неопределённость, связанная с возможной нестабильностью фактора отклика в процессе анализа.

При оценивании u_n исходили из норматива на среднее квадратическое отклонение РМИ, равного 2 % при точечной градуировке.

Неопределённость $u_{m_{ан}}$ находили по формуле

$$u_{m_{ан}} = \sqrt{\left(\frac{(U_p)_{w_{ГСО}}}{2}\right)^2 + \left(\frac{u_m}{m_{ГСО}} \cdot 100\right)^2 + \left(\frac{u_m}{m_{p1}} \cdot 100\right)^2 + \left(\frac{u_m}{m_{p1,k}} \cdot 100\right)^2},$$

где $(U_p)_{w_{ГСО}}$ – относительная расширенная неопределённость (при $k=2$, $P=0,95$), связанная со значением массовой доли аналита в стандартном образце; $m_{ГСО}$ – масса навески стандартного образца, взятой для приготовления стандартного раствора; m_{p1} – масса стандартного раствора; $m_{p1,k}$ – масса навески стандартного раствора, взятой для приготовления градуировочного раствора.

Для определения u_f использовали экспертную оценку сверху на основании анализа возможных, связанных с пробоподготовкой искажений результата измерений (в сторону увеличения из-за присутствия следов фталатов в применяемых растворителях и посуде или в сторону уменьшения в связи

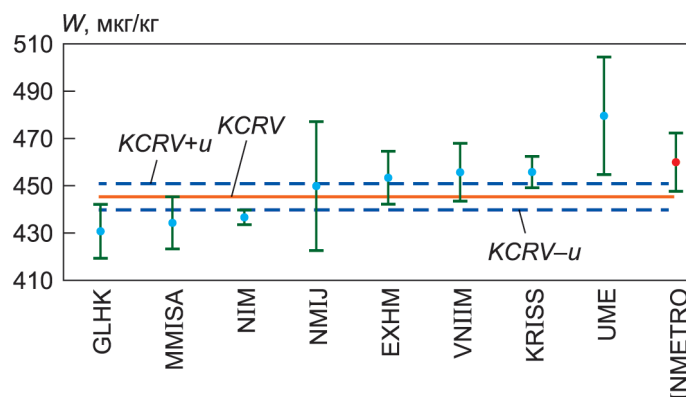


Рис. 2. Опорное значение (KCRV) и результаты измерений ди(н-бутил)фталата в поливинилхлориде, полученные участниками сличений CCQM-K133

Fig. 2. Reference value (KCRV) and measurement results of the comparison participants CCQM-K133

с неполным растворением навески анализируемого образца, либо неполным отделением фталатов от полимерной основы при её осаждении). Составляющие относительной суммарной стандартной неопределённости приведены в табл. 2.

Относительную расширенную неопределённость измерений вычисляли при коэффициенте охвата $k=2$ и уровне доверия 95 %. Обобщённые метрологические характеристики РМИ:

диапазон измерений массовой доли компонента 10–5000 мг/кг;

относительное СКО результатов единичных измерений в условиях повторяемости 2 %;

относительное СКО результатов девяти единичных измерений, выполненных в условиях повторяемости, в условиях промежуточной прецизионности 3 %;

принятая относительная расширенная неопределённость измерений 8 % (расчётная 7,8 %) соответствует границам относительной суммарной погрешности измерений при доверительной вероятности $P=0,95$.

Внешним и объективным подтверждением соответствия разработанной РМИ являются результаты международных ключевых сличений CCQM-K133 "Phthalate esters in Polyvinyl Chloride (PVC)" – «Эфиры фталевой кислоты в поливинилхлориде (ПВХ)», в которых ВНИИМ принимал участие в 2018–2019 гг. Дизайн сличений предполагал измерение содержания трёх приоритетных фталатов (ДБФ, бензилбутилфталата и ДЭФ) в гранулах ПВХ. Результаты измерений ДБФ разных национальных метрологических институтов – участников сличений – приведены на рис. 2. Результаты измерений ВНИИМ хорошо согласуются с принятым опорным значением и результатами измерений других участников.

Разработанная во ВНИИМ в рамках сличений CCQM-K133 технология аттестации чистых веществ была использована для создания СО состава раствора приоритетных фталатов [13], а аналитическая процедура измерений была положена в основу РМИ.

Заключение. Разработанная и аттестованная РМИ ВНИИМ-243-01-2019 объединила лучшие аналитические и метрологические решения. Впервые наша страна получила инструмент, позволяющий не только выполнять измерения фталатов с наивысшей в Российской Федерации точностью, но и легитимно разрешать спорные вопросы/ситуации, возникающие между производителями и потребителями полимерной продукции.

Список источников / References

1. EPA Method 606 – Phthalate ester, U.S. Environmental Protection Agency, 1984, 20 p.
2. Canadian Environmental Protection Act Bis(2-ethylhexyl) phthalate. Priority substances list. Assessment Report, 1994. 29 p.
3. European Union Scientific Committee on Toxicology, Ecotoxicology and the Environment European Commission Decision 1999/815/EC, *Official Journal of the European Communities*, 1999, L315, vol. 42, pp. 46–49.
4. Майстренко В. Н., Ключев Н. А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. 323 с. [Maistrenko V. N., Klyuev N. A., *Ecological and analytical monitoring of persistent organic pollutants*, Moscow, BINOM. Laboratoriya znaniy Publ., 2004, 323 p. (In Russ.).]
5. RECOMMENDATIONS Commission Recommendation (EU) 2019/794 of 15 May 2019 on a coordinated control plan with a view to establishing the prevalence of certain substances migrating from materials and articles intended to come into contact with food, *Official Journal of the European Union*, 2019, L129/37, vol. 62, pp. 1–89.
6. Ghada Zaki, Tamer Shoeib, *Science of the Total Environment*, 2018, vol. 618, pp. 142–150.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.337>

7. Qiong Luo, ZeHua Liu, Hua Yin, Zhi Dang, Neng-wu Zhu, Zhang Lin, Yu Liu, *Water Research*, 2018, vol. 147.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.002>

8. Маркова О. Л., Ганичев П. А., Еремин Г. Б., Зарицкая Е. В. Миграция фталатов из упаковочных материалов для бутилированной воды. Результаты международных исследований // Здоровье – основа человеческого потенциала: проблемы и пути их решения. 2020. Т. 15. № 1. С. 416–427 [Markova O. L., Ganichev P. A., Yeremin G. B., Zaritskaya E. V., Phthalate migration from packing materials for bottled water. Findings of international studies, *Health is the basis of human potential: problems and ways to solve them*, 2020, vol. 15, no 1, pp. 416–427].

9. Бродский Е. С., Шелепчиков А. А., Агапкина Г. И. и др. Сложные эфиры фталевой кислоты в почвах Москвы // Вестник Московского Университета. Сер. 17. Почвоведение. 2019. № 2. С. 44–48 [Brodskiy E. S., Shelepchikov A. A., Agapkina G. I., Tikhonova M. O., Paramonova T. A., Lipatov D. N., Content of phthalates esters in soils of Moscow-city, *Bulletin of the Moscow University, Soil science*, 2019, no. 2, pp. 44–48. (In Russ.).]

10. Горшков А. Г., Бабенко Т. А., Кустова О. В. и др. Приоритетные фталаты в пелагиали и прибрежной зоне оз. Байкал // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. № 4. С. 375–383. <https://doi.org/10.15372/KhUR20170403> [Gorshkov A. G., Babenko T. A., Kustova O. V., Izosimova O. N., Shishlyannikov S. M., *Chemistry for Sustainable Development*, 2017, no. 4, pp. 351–359. <https://doi.org/10.15372/CSD20170403>].

11. De Bièvre P., *Analytical Proceedings*, 1993, no. 30, pp. 328–333. <https://doi.org/10.1039/AP9933000328>

12. Milton M. J. T., Quinn T. J., *Metrologia*, 2001, vol. 38, no. 4, 289. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/38/4/1>

13. Крылов А. И., Михеева А. Ю., Будко А. Г. и др. Метрологическое обеспечение измерений содержания фталатов: стандартный образец состава раствора шести приоритетных фталатов в метаноле // Эталон. Стандартные образцы. 2021. № 17(3). С. 5–19. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-3-5-19> [Krylov A. I., Mikheeva A. Y., Budko A. G., Tkachenko I. Yu., Metrological support of phthalate content measurements: reference material for the composition of a solution of six priority phthalates in methanol, *Measurement Standards. Reference Materials*, 2021, vol. 17, no. 3, pp. 5–19. (In Russ.).]

14. Fankhauser-Noti A., Grob K., *Anal. Chem. Acta.*, 2007, vol. 582, no. 2, pp. 353–360. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.09.012>

15. БЭС – Большой энциклопедический словарь. Химия. М.: Научное издательство «Большая Российская Энциклопедия», 2000. 790 с. [BES – *Bol'shoj enciklopedicheskiy slovar'. Himiya* [A large encyclopedic dictionary. Chemistry], Moscow, Scientific publishing house "Bol'shaya Rossijskaya Enciklopediya", 2000, 790 p. (In Russ.).]

16. Руководство ЕВРАХИМ / СИТАК. Количественное описание неопределённости в аналитических измерениях: Пер. с англ. Р. Л. Кадиса, Г. Р. Нежиховского, В. Б. Симины под общ. ред. Л. А. Конопелько. 3-е изд. СПб: НПО «Профессионал», 2016. 149 с. [EURACHEM / CITAC Guide CG 4. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third Edition, 2012].

Статья поступила в редакцию 02.06.2022; одобрена после рецензирования 15.06.2022; принята к публикации 16.06.2022.
The article was submitted 02.06.2022; approved after reviewing 15.06.2022; accepted for publication 16.06.2022.