



Быстрое определение опасных для здоровья эфиров фталевых кислот с помощью системы Py-Screener

Директива ЕС RoHS II запретит использование четырёх эфиров фталевой кислоты в электрических и электронных устройствах с июля 2019 года

Ежегодно по всему миру производятся миллионы тонн пластификаторов для того, чтобы сделать хрупкие материалы мягкими, гибкими и пластичными. Наиболее важной областью применения пластификаторов, безусловно, являются пластиковые материалы, в частности, изделия из ПВХ, при этом большая часть пластификаторов используется при производстве пленок и кабелей.

В качестве пластификаторов в промышленности используется широкий спектр различных химических соединений. В настоящее время преобладает применение эфиров фталевой кислоты (фталатов).

Для чего применяются фталаты?

Помимо использования в качестве пластификаторов в таких материалах как ПВХ, нитроцеллюлоза или синтетический каучук, фталаты применяются во многих других областях повседневной жизни. Они служат в качестве носителей ароматов в парфюмерии, дезодорантах и других средствах личной гигиены. Они являются компонентами лаков для ногтей и спреев для волос. Они используются в качестве реактивов при



Рисунок 1: Система для проведения пиролизной хромато-масс-спектрометрии: GCMS-QP2020 в комплекте с пиролизером Py-3030D

получении пестицидов, в качестве промышленных растворителей и смазочных материалов, в качестве добавок в текстильной промышленности. Они могут быть найдены во многих других продуктах, таких как игрушки или лекарственные препараты, в качестве, например, пленочных покрытий таблеток или пластификаторов в желатиновых капсулах (DeutscheApotheker-Zeitung [газета «Немецкий фармацевт»]).

Фталаты используются для внешней пластификации, что означает следующее: пластификатор не связывается с полимером ковалентной связью, а взаимодействует

с ним через полярные группы, увеличивая подвижность между полимерными цепями. Ввиду отсутствия химического связывания фталаты могут быть относительно легко извлечены из пластика, либо постепенно выделяться в окружающую среду. Таким образом, из различных материалов они могут проникать в домашнюю пыль или пищевые продукты.

Риски для здоровья

Фталаты уже в течение долгого времени имеют отрицательную репутацию в СМИ из-за своего потенциального риска для здо-

ровья человека. Однако следует учитывать, что риски, связанные с различными соединениями, колеблются в широких пределах. В зависимости от длины этерифицированных спиртовых цепей фталаты подразделяются на низко- и высокомолекулярные соединения.

Низкомолекулярные фталаты, например, ди-(2-этилгексил)-фталат (DEHP), дибутилфталат (DBP), бензилбутилфталат (BBP) и диизобутилфталат (DIBP), потенциально имеют эндокринологический гормоноподобный эффект. Эти соединения, известные как эндокринные дизрапторы, нарушают гормональный баланс и могут вызвать проблемы со здоровьем при попадании в достаточной концентрации в организм человека или животного.

В настоящее время изучается эффект влияния фталатов, в частности, на работу половой эндокринной системы.

Предполагается, что фталаты могут повлиять на способность женщины к зачатию, на развитие плода в утробе матери, а также на развитие детей на определенном этапе, например, при их половом созревании. Обсуждается также влияние фталатов



Рисунок 2: Набор инструментов для проведения пробоподготовки образцов

на образование некоторых опухолей.

Запреты на применение фталатов в Европе

В Европе существует уже множество запретов на использование фталатов. В соответствии с директивой EC REACH (2009), пластификаторы DEHP, DBP и BBP, классифицирующиеся в настоящее время как токсичные для воспроизводства, не должны присутствовать в игрушках и детских товарах, предназначенных для детей до трёх лет в концентрациях, превышающих 0,1 % по массе. Это ограничение распространяется также и на другие фталаты (DINP, DIDP, DNOP), применение которых максимально запрещено при производстве игрушек и детских товаров, которые дети могут положить себе в рот. Более того, некоторые пластификаторы, содержащие фталаты, не должны содержаться в продуктах личного потребления, а также косметических товарах. Использование фталатов при производстве пластика для пищевых упаковок уже ограничено на всей территории ЕС.

Начиная с 21.02.2015, вступила в силу директива REACH, в которой содержится запрет на производство либо использование компаниями фталатов DEHP, BBP, DBP и DIBP. Исключения составляют специальные случаи, рассмотренные в индивидуальном порядке, но такие разрешения

на использование получить очень непросто. Помимо этого запрета Европейская комиссия включила четыре данных фталата в перечень веществ, использование которых запрещено директивой RoHS II (Директива об ограничении использования некоторых опасных веществ в электрическом и электронном оборудовании).

Максимальная допустимая концентрация фталатов в данном случае составляет 0,1 % по массе для каждого соединения. Предусматриваемый переходный период для большинства групп приборов истекает 22.07.2019. Для медицинских изделий, а также контрольно-измерительной аппа-

ратуры этот срок продлён до 2021 года.

Быстрое определение фталатов в полимерных материалах

Действующее законодательство требует быстрого и простого определения фталатов в полимерах. Существующие стандартные методы (например, EN 14372, ISO 8124-8, ISO 14389 – определение фталатов в игрушках, детских товарах и текстильных изделиях) основаны на «жидкой» пробоподготовке, что означает проведение экстракции образца в органическом растворителе в течение нескольких часов с последующим анализом на газовом хромато-масс-спектрометре (ГХМС). Система Py-Screener, описанная в настоящей статье, позволяет проводить скрининг фталатов без применения экстракции растворителем, демонстрирует превосходную селективность и расширяет диапазон определяемых соединений.

Система Py-Screener

Скрининг проводится методом пиролизной ГХМС. Для этого аликвоту полимерного образца (около 500 мг) помещают в печь пиролизной приставки. Благодаря заданной программе температурного нагрева, фталаты, будучи полувolatile соединениями, выделяются из полимера. Десор-

бированные фталаты с помощью инертного газа-носителя перемещаются в аналитическую колонку газового хроматографа, где они разделяются и в дальнейшем детектируются масс-спектрометром. Система скрининга включает в себя обучающий видео-курс по подготовке аналитических стандартов, а также образцы полимеров.

В методе пиролизной ГХМС отсутствует этап жидкостной экстракции: от полимерного образца просто отрезают небольшой кусочек, помещают в кювету и взвешивают. Программное обеспечение, специально разработанное для скрининга фталатов, уже включает в себя всё необходимое для проведения анализа: оптимизированные инструментальные параметры, условия метода, таблицы анализа образцов, полный метод количественного определения, включающий в себя шаблон отчета.

Цветокodирование завышенных количественных результатов

Образцы легко могут быть изменены за короткий промежуток времени, если в конфигурацию системы включить автоматический дозатор. Для быстрой оценки полученные данные отображаются в табличном и графическом виде, в котором значения, выходящие за диапазоны

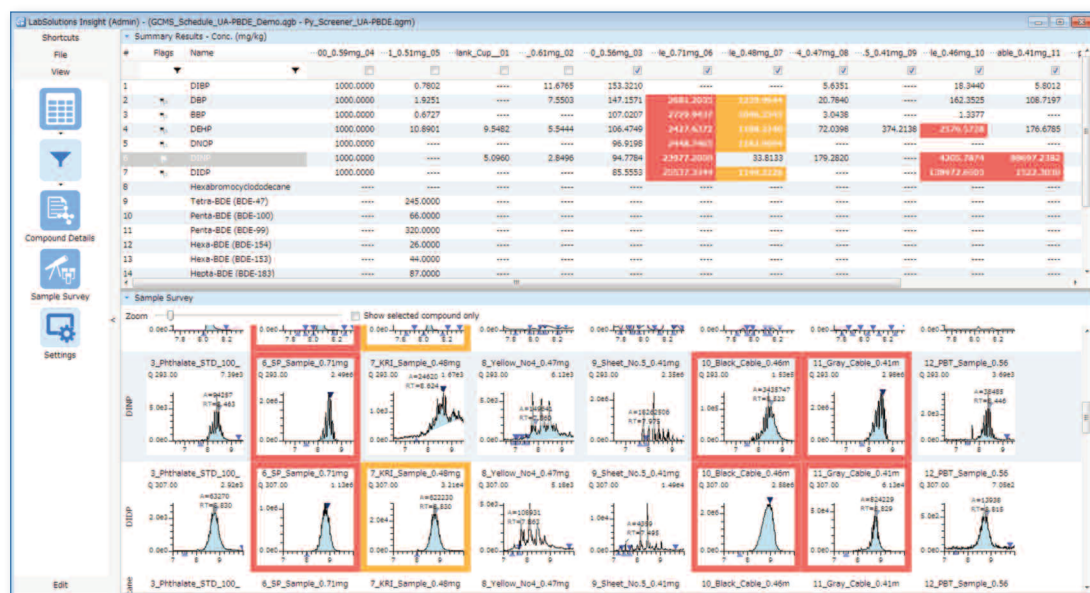
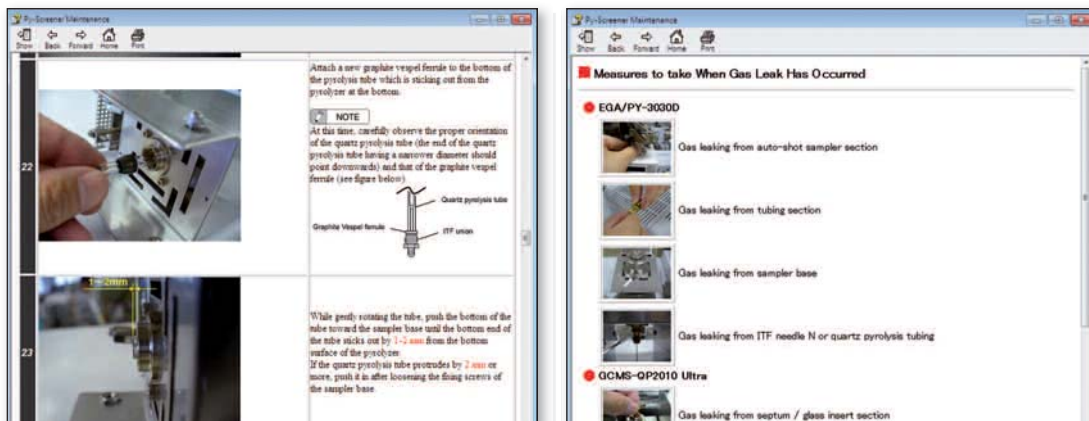


Рисунок 3. Специальное программное обеспечение для оценки результатов измерений: для более быстрой визуальной идентификации значения, выходящие за пределы определенных диапазонов, выделяются цветом



Рисунки 4а и 4б: Примеры окон «Навигатора по эксплуатации системы»

определённых пределов, имеют цветовую маркировку. Аналитические стандарты, необходимые для количественного определения фталатов и проверки производительности системы, могут быть получены легко и быстро из стандартных полимерных материалов с помощью включённого в комплект набора инструментов.

Специальный «Навигатор по эксплуатации системы» содержит

подробное описание, иллюстрации и видео по проведению технического обслуживания системы и решению проблем с возможными ошибками.

В случае необходимости система Py-Screener может быть расширена до определения остальных соединений, содержание которых уже регулируется в соответствии директивой RoHS (PBV – полибромированные бифенилы и

PBDE – полибромированные дифенильные эфиры) и которые можно определить методом ГХМС. Система уже включает готовые методы с оптимизированными параметрами измерений.

Резюме

Система скрининга фталатов Py-Screener представляет собой полный пакет, состоящий из

набора инструментов для проведения пробоподготовки, стандартных образцов для определения эфиров фталевых кислот и программного обеспечения для оценки результатов анализа. Специальное видео, описывающее проведение пробоподготовки стандартных и тестовых образцов, а также регулярное техническое обслуживание хроматомакс-спектрометра и пиролитической приставки, довершает систему. С полным комплектом Py-Screener даже пользователи, только начинающие осваивать этот метод, могут самостоятельно легко и быстро провести идентификацию фталатов в полимерах.

Литература

Official Journal of the European Union
04.06.2015, Commission Delegated Regulation (EU) 2015/836 from 31st March 2015 amending Annex II of the Directive 2011/65/EU from the European Parliament and of the Council regarding the list of substances subject to restrictions.

