

МЕТОДИ КОНТРОЛЮ 1,3-БУТАДІЄНУ У ПОВІТРІ

Соверткова¹ Л.С, Сироткіна² Н.М., Зінченко¹ Н.О.

¹ ДУ «Інститут гігієни та медичної екології ім. О.М. Марзєєва НАМН України», м. Київ

² Центр Хроматографічних технологій «Кроун»

Відомо, що вуглеводні з подвійними сполученими зв'язками, до яких відноситься один з найпростіших представників цієї ланки, 1,3-бутадиєн (дивініл), мають високі реакційні здібності. Вони легко полімеризуються, утворюють мезомерні форми, приєднують бром, водень тощо не по одному подвійному зв'язку, а по кінцях сполученої системи.

1,3-бутадиєн – це газ з характерним неприємним запахом, легко розчинний у бензолі, ефірі, хлороформі. Погано розчинний у воді, метанолі та етанолі. Легко окислюється повітрям з утворенням перекисних сполук, які прискорюють полімеризацію [1]. Ця властивість 1,3-бутадиєну широко використовується для отримання каучукоподібних речовин шляхом полімеризації (синтез каучуку за способом Лебедева). Взагалі для хімічної промисловості 1,3-бутадиєн є одним із базових компонентів, і не тільки при виробництві синтетичних каучуків. Його широко використовують як пластифікатор при виготовленні контейнерів для харчової промисловості та косметики, як компонент при виробництві матеріалів та деталей, що контактують з агресивними середовищами у авіаційній, автомобільній нафтовій та поліграфічній промисловості.

У відповідності до нормативного документу України, який регламентує вміст шкідливих речовин, гранично допустима максимальна разова концентрація його у атмосферному повітрі складає – 3,0 мг/м³, середньодобова – 1,0 мг/м³, а у повітрі робочої зони – 100 мг/м³ [2,3].

З огляду на гігієнічну значущість, за даними міжнародних реєстрів, 1,3-бутадиєн віднесено до токсичних та небезпечних речовин, а у переліку Агентства з охорони навколишнього середовища США він зазначений як безумовний канцероген для людини. [4,5].

Надходження 1,3-бутадиєну у повітря становить не аби яку небезпеку, причому не тільки для робітників підприємств, де його використовують, а і для населення в цілому. Джерелами надходження його в навколишнє середовище можуть бути автомобільні викиди, сигаретний дим, деякі полімерні матеріали [6,7]. Відомо також, що серед канцерогенів, які входять у склад відпрацьованих газів автотранспорту, основний внесок у рівні ризику онкологічною захворюваністю вносить 1,3-бутадиєн. Величина індивідуального канцерогенного ризику для цієї речовини складає $2,2 \times 10^{-2}$ [8].

Для аналітичного контролю якості атмосферного повітря та представлення результатів досліджень в документах, які мають офіційний характер, можуть бути використані лише атестовані методики. На теперішній час ряд методик, які допущені до практичного використання потребують перегляду, або не відповідають вимогам ДСТУ до методів контролю у відношенні чутливості та метрологічної атестації. Розглядаючи діючу до цього часу методику визначення вмісту 1,3-бутадиєну (дивінілу) у повітрі, яка базується на візуальній колориметричній оцінці інтенсивності жовтого кольору розчину азосполучення, яке утворюється при взаємодії дивінілу з діазотованим розчином п-фенілендіамінсульфату, слід відмітити її недоліки, які полягають, по-перше, у суб'єктивності візуальної оцінки за шкалою інтенсивності кольору розчинів різної концентрації 1,3-бутадиєну, по друге – це наявність багатьох заважаючи визначенню речовин [9]. Крім того, відсутність метрологічної атестації такої методики, як було зазначено вище, не дає можливості розглядати її у відповідності до вимог ДСТУ відносно методик вимірювання [10].

Таким чином, для вдосконалення системи контролю вмісту 1,3-бутадиєну у повітрі необхідно було розробити сучасний, до-

статньо чутливий на рівні гігієнічного норматива цієї речовини метод, який має можливість бути метрологічно атестованим у системі держстандарту.

Нами було розроблено та апробовано методику визначення 1,3-бутадієну у повітряному середовищі з використанням газового хроматографа «Кристалл-2000М» з полуменево-іонізаційним детектором.

Метод базується на концентруванні 1,3-бутадієну із повітря на твердий сорбент, десорбції у випарнику, розділенні компонентів за допомогою капілярної колонки та подальшому детектуванні за допомогою полуменево-іонізаційного детектора.

Для розділення компонентів використана капілярна колонка QFFAP 50 м × 0,32 мм × 0,5 мкм (кат. №123-3232, «Chrom. Res. Suppl.». Оптимальні умови розділення: температура термостату колонки 40⁰С – 5 хв., розігрів – 10⁰С/хв. до 180⁰С, ізотерма – 30 хвилин; температура випарника – 180⁰С, температура детектора – 200⁰С; витрата повітря – 200 см³/хв., витрата водню – 20 см³/хв., тиск газу-носія (гелій) – 90 кПа/хв., розділення потоку – 1:19, піддув – 20 см³/хв.

Після встановлення робочого режиму необхідно ввести калібрувальну суміш, відібрану на сорбційну трубку, у термодесорбер для коректування часу утримання 1,3-бутадієну. Орієнтовний час утримання 1,3-бутадієну – 2,55 хв.

Сорбційні трубки виготовляються із термоскла і заповнюються полімерним сорбентом «Carbosphere 80/100» у кількості 0,15 г, розмір трубок 110 мм × 3 мм. Трубки

розміщують у термодесорбційному пристрої для продувки – 30 см³/хв. з метою перевірки герметичності, після чого включають підігрів до 200⁰С для кондиціонування сорбенту протягом 3-х годин.

У робочому режимі хроматографа перевіряємо чистоту сорбентних трубок. За умови відсутності на хроматограмі піків, що співпадають за часом утримання з компонентом, який досліджують, трубки можуть бути використані для відбору проб повітря.

Відбір проб повітря здійснюють за допомогою електроаспіратора зі швидкістю 0,4 л/хв. протягом 15 хв. Після закінчення відбору сорбційні трубки розміщують у герметичному контейнері. При надходженні трубок у лабораторію їх встановлюють у термодесорбер. Проба десорбується і надходить у колонку газового хроматографа. Ідентифікація та кількісне визначення вмісту 1,3-бутадієну у пробі проводять за методом абсолютної калібровки.

Для приготування повірочної газової суміші 1,3-бутадієну (ПГС) балон з даною речовиною з'єднується через пневмоопір з тедлеровським контейнером, який заповнюється ПГС 1,3-бутадієну. За допомогою газоплотного шприца готують градуювальні газові суміші також у тедлеровських контейнерах. Точний об'єм гелію (або азоту) для заповнення контейнера відміряють з використанням регулятора витрати газу на газовому хроматографі та секундомірі.

Градуювальні газові суміші готують відповідно до таблиці 1.

Таблиця 1. Приготування градуювальних сумішей.

Номер суміші для встановлення градуювальної характеристики 1,3-бутадієну	1	2	3	4	5	6	7
Об'єм ПГС з масовою концентрацією 1,3-бутадієну 229 мг/м ³	2	5	10	20	40	80	100
Об'єм газу-носія (гелій або азот), см ³	7000	7000	7000	7000	7000	7000	7000
Масова концентрація 1,3-бутадієну у сумішах для калібровки, мг/м ³	0,065	0,163	0,327	0,652	1,301	2,586	3,225
Вміст 1,3-бутадієну на сорбенті при відборі 6 дм ³ повітря, мкг	0,391	0,978	1,962	3,912	7,806	15,516	19,35

Градуювальні газові суміші, які виготовлені згідно таблиці 1. відбирають на сорбційні

трубки та аналізують на газовому хроматографі. Виміри проводять не менше 2-х разів.

За отриманими значеннями площі піків та масових значень 1,3-бутадієну, внесеного на сорбент, за методом найменших квадратів будується функціональна залежність в координатах:

$$V_i = f(\rho_{1,3\text{-бутадієну}}),$$

де, V_i – площа піка, мВ·с,

$\rho_{1,3\text{-бутадієну}}$ – масові значення 1,3-бутадієну, внесені на сорбент, мкг.

Отримані залежності використовують в якості градуувальник характеристик.

Масову концентрацію 1,3-бутадієну у пробах повітря знаходять за формулою:

$$C_{1,3\text{-бутадієну у повітрі}} = \frac{\rho_0}{V} \text{ мкг/дм}^3 \text{ (мг/м}^3\text{)},$$

де ρ_0 – вміст 1,3-бутадієну, який знайдено за градуувальною характеристикою, мкг;

V – об'єм повітря, відібраний на сорбент та приведений до нормальних умов згідно формули:

$$V = \frac{T_0 \cdot P \cdot V_0}{P_0 \cdot (273+t)},$$

де, t – температура повітря при відборі проб, °С;

V_0 – об'єм проби повітря, дм³;

P – атмосферний тиск, кПа або мм.рт.ст.

Експериментальні дослідження щодо визначення 1,3-бутадієну у повітрі проводили як у приміщеннях різного призначення, так і у атмосферному повітрі поблизу автомагістралей. При цьому діапазон концентрацій, що спостерігались в процесі досліджень коливався від 0,06 мг/м³ до 2,5 мг/м³.

Перш за все, нами було досліджено приміщення, яке значною мірою забруднене тютюновим димом (це житлове приміщення малої площі – кухня зі слабкою вентиляцією, де мешканці квартири викурюють в приміщенні до 20 сигарет на день. Із літературних джерел відомо, що у побічному потоці газоподібної фази тютюнового диму кількість 1,3-бутадієну в залежності від марки сигарет сягає від 0,24 до 0,49 мг [11]. Наші дослідження повітря у приміщенні засвідчили наявність 1,3-бутадієну на рівні 0,05-0,07 мг/м³. В той же час повітря аналогічних приміщень не забруднених тютюновим димом та з достатнім рівнем провітрювання взагалі не містить вказаної речовини, навіть коли інші канцерогенні речовини, такі як бенз(а)пірен та формальдегід присутні у пробах повітря.

Забруднення атмосферного повітря спостерігалось нами також в районі авто-

шляхів з потоком автомобільного транспорту більше ніж 3000 авто на годину. Особливо це стосується місць, де спостерігається звуження ширини вулиці та зменшення пропускної здатності дороги, що, як відомо, призводить до збільшення викидів відпрацьованих газів автотранспорту. Як приклад, така ситуація спостерігалася нами на перетині вулиць Червоногвардійська та Попудренка в Деснянському районі м. Києва, де було організовано пункт відбору проб повітря протягом місяця. Найбільший рівень вмісту 1,3-бутадієну в повітрі, зафіксований в даному пункті, склав 2,5 мг/м³.

Як видно з наведених даних, концентрації, які визначались нами в оточуючому середовищі при опробуванні методу, коливались від таких, що були на межі визначення (0,05 мг/м³) до доволі значних (2,5 мг/м³), але не перевищували максимально разову гранично допустиму концентрацію 1,3-бутадієну у повітрі, яка дорівнює 3 мг/м³. На рис. 1 наведено приклад хроматограми з визначення 1,3-бутадієну у повітрі приміщення зі стендом для ремонту та випробування бензинових двигунів внутрішнього згорання.

Расчет по компонентам

Время, мин	Компонент	Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Детектор
2.661	1,3-Бутадиен		208.438	7.100	0.121	мг/м ³	ПИД-2

Хроматограммы

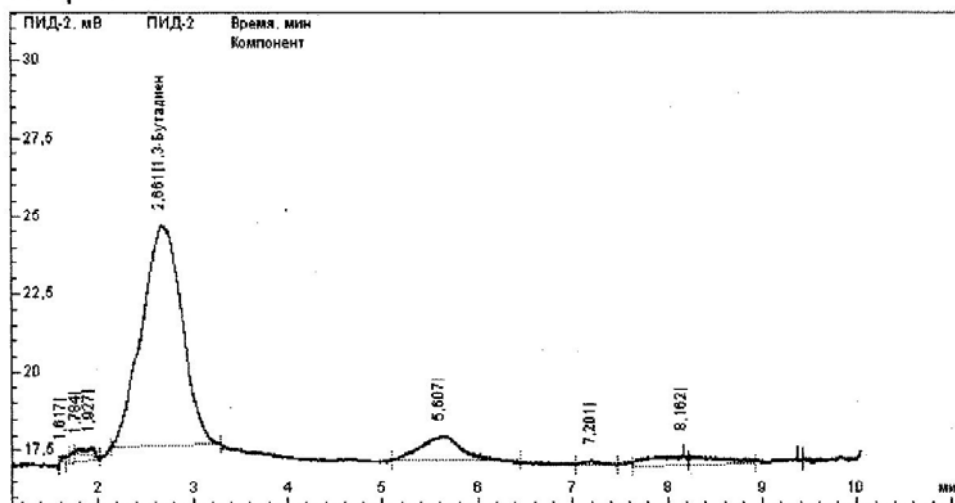


Рисунок 1. Хроматограма аналізу повітря приміщення для випробування бензинових двигунів на вміст 1,3-бутадієну.

Зважаючи на те, що ця сполука віднесена міжнародним агентством з вивчення раку до канцерогенних речовин 1 класу, розрахунки канцерогенного ризику з використанням значення фактора канцерогенного потенціалу даної сполуки вказують на високий канцерогенний ризик впливу 1,3-бутаді-

єну на людину навіть при низьких рівнях вмісту його у навколишньому середовищі, що свідчить про необхідність включення цієї речовини до обов'язкового контролю за вмістом в навколишньому середовищі і визначення небезпеки для населення.

Висновки

Розроблено газохроматографічний метод визначення вмісту 1,3-бутадієну в атмосферному повітрі, який дозволяє вимірювати його на рівні значно нижче гігієнічного нормативу.

Діапазон концентрацій для вимірювання складає 0,065-3,22 мг/м³. Максимальне значення відносної похибки результатів вимірів $\delta = \pm 23\%$ при довірчій імовірності $p = 0,95$. Методика атестована у відповідності до ГОСТ 8.010-99.

Використання методу дозволить вдосконалити аналітичний контроль якості атмосферного повітря, особливо для виявлення таких забруднювачів як 1,3-бутадиєн, що обумовлює високий канцерогенний ризик від тютюнового диму в повітрі приміщень, від автотранспорту та промислових підприємств в навколишньому середовищі.

ЛІТЕРАТУРА

1. Энциклопедия полимеров. – М., 1972. – Т.1, – С. 299-302.
2. Державні санітарні правила охорони атмосферного повітря населених місць ДСП-201-91
3. Лазарев Н.В. Вредные вещества в промышленности. – Л. 1976. – Т.2.
4. Канцерогенные вещества (Справочник. Материалы Международного агентства по изучению рака) / Пер. с англ. А.Ф.Карамышевой. – М.: Медицина, 1987. – 336 с.
5. Перелік речовин, продуктів, виробничих процесів, побутових та природних факторів, канцерогенних для людини /Державний гігієнічний норматив – Київ: МОЗ України, Комітет з питань гігієнічного регламентування. 2006. – 14 с.

6. IARC. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 97, 1,3-Butadiene, Ethylene Oxide and Vinyl Halides. Lyon, France: International Agency for Researchon Cancer, 2008.
7. Codliano V.J. / Journal of the National Institute // V.J. Codliano, R. Baan, K. Straif et al. 2011. – V.103. – P. 1-13.
8. Ye, Y. Emission of 1,3-butadiene from petrol-driver motor vehicle / Ye, Y., I.E. Galbally, I.A. Weeks // Atmos. Environ. 1997, – Vol.31. – P. 1157-1165.
9. Быховская М.С. Методы определения вредных веществ в воздухе / М.С. Быховская, С.Л. Гинзбург, О.Д. Хализова. – М.. 1996. – С. 265-267.
10. ДСТУ-Н РМГ 61:2006 Метрологія. Показники точності, правильності, прицезійності методик кількісного хімічного аналізу. Методи оцінення (РМГ 61-2003, IDT).
11. IARC. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 83, Tobacco Smoke and Involuntery Smoking, – Lyon, 2004.

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ 1,3-БУТАДИЕНА В ВОЗДУХЕ

Соверткова Л.С., Сироткина Н.Н., Зинченко Н.А.

В статье рассматривается вопрос количественного определения 1,3-бутадиена в атмосферном воздухе методом газовой хроматографии.

Описаны условия отбора проб воздуха на сорбентные трубки и анализа 1,3-бутадиена на газовом хроматографе «Кристалл 2000М» с термодесорбером, пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой.

Диапазон определяемых в воздухе массовых концентраций 1,3-бутадиена находится в пределах от 0,08 мг/м³ до 3,2 мг/м³.

Методика метрологически аттестована в системе Госстандарта. В натурных условиях апробирована при оценке качества атмосферного воздуха вблизи автомобильных дорог, а также в воздухе внутри помещений различного назначения.

METHODS OF CONTROL OF 1,3-BUTADIENE IN AIR

L. Sovertkova, N. Sirotkina, N. Zinchenko

In the article the question of quantitative determination of 1,3-butadiene is examined in atmospheric air by the method of gas chromatography.

The terms of sampling of air on sorbents tubes and analysis of 1,3-butadiene are described on a gas chromatograph «Crystal 2000M», Termodesorber, flaming-ionization detector and capillary column.

A range of the mass concentrations of 1,3-butadiene determined in mid air is scope from 0,08 mg/m³ to 3,2 mg/m³.

Method metrology attestation in the system of national Standard. In model terms approved at the estimation of quality of atmospheric air near-by highways, and also in mid air into the apartments of the different setting.

Куратор розділу – д. мед. наук, проф. Черниченко І.О.