



سیستم مدیریت ایزو
www.isomanagement.ir

تماس تلفنی جهت دریافت مشاوره:

۱. مشاور دفتر تهران (آقای محسن ممیز)

☎ ۰۹۱۲ ۹۶۳ ۹۳۳۶

۲. مشاور دفتر اصفهان (سرکار خانم لیلا ممیز)

☎ ۰۹۱۳ ۳۲۲ ۸۲۵۹

مجموعه سیستم مدیریت ایزو با هدف بهبود مستمر عملکرد خود و افزایش رضایت مشتریان سعی بر آن داشته، کلیه استانداردهای ملی و بین المللی را در فضای مجازی نشر داده و اطلاع رسانی کند، که تمام مردم ایران از حقوق اولیه شهروندی خود آگاهی لازم را کسب نمایند و از طرف دیگر کلیه مراکز و کارخانه جات بتوانند به راحتی به استانداردهای مورد نیاز دسترسی داشته باشند.

این موسسه اعلام می دارد در کلیه گرایشهای سیستم های بین المللی ISO پیشگام بوده و کلیه مشاوره های ایزو به صورت رایگان و صدور گواهینامه ها تحت اعتبارات بین المللی سازمان جهانی IAF و تامین صلاحیت ایران می باشد.

هم اکنون سیستم خود را با معیارهای جهانی سازگار کنید...





جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran
سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران
۱۰۸۴۷-۳۳
چاپ اول
۱۳۹۷

INSO
10847-33
1st Edition
2019

Identical with
ISO 16000-33:
2017

هوای داخلی - قسمت ۳۳: تعیین فتالاتها
با کروماتوگرافی گازی/طیفسنجی جرمی
(GC/MS)

Indoor air —
Part 33: Determination of phthalates with
gas chromatography/mass spectrometry
(GC/MS)

ICS: 13.040.20

سازمان ملی استاندارد ایران

تهران، ضلع جنوب غربی میدان ونک، خیابان ولیعصر، پلاک ۲۵۹۲

صندوق پستی: ۶۱۳۹-۱۴۱۵۵ تهران - ایران

تلفن: ۵-۸۸۸۷۹۴۶۱

دورنگار: ۸۸۸۸۷۱۰۳ و ۸۸۸۸۷۰۸۰

کرج، شهر صنعتی، میدان استاندارد

صندوق پستی: ۱۶۳-۳۱۵۸۵ کرج - ایران

تلفن: ۸-۳۲۸۰۶۰۳۱ (۰۲۶)

دورنگار: ۳۲۸۰۸۱۱۴ (۰۲۶)

رایانامه: standard@isiri.gov.ir

وبگاه: <http://www.isiri.gov.ir>

Iranian National Standardization Organization (INSO)

No. 2592 Valiasr Ave., South western corner of Vanak Sq., Tehran, Iran

P. O. Box: 14155-6139, Tehran, Iran

Tel: + 98 (21) 88879461-5

Fax: + 98 (21) 88887080, 88887103

Standard Square, Karaj, Iran

P.O. Box: 31585-163, Karaj, Iran

Tel: + 98 (26) 32806031-8

Fax: + 98 (26) 32808114

Email: standard@isiri.gov.ir

Website: <http://www.isiri.gov.ir>

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

سازمان ملی استاندارد ایران به موجب بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ تنها مرجع رسمی کشور است که وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) ایران را به عهده دارد.

تدوین استاندارد در حوزه‌های مختلف در کمیسیون‌های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب‌نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می‌شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف‌کنندگان، صادرکنندگان و واردکنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان‌های دولتی و غیردولتی حاصل می‌شود. پیش‌نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی‌نفع و اعضای کمیسیون‌های مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادهای در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می‌شود.

پیش‌نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان‌های علاقه‌مند و ذی‌صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می‌کنند در کمیته ملی طرح، بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می‌شود که بر اساس مقررات استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که در سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می‌شود به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین‌المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین‌المللی الکتروتکنیک (IEC)^۲ و سازمان بین‌المللی اندازه‌شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به عنوان تنها رابط^۴ کمیسیون کدکس غذایی (CAC)^۵ در کشور فعالیت می‌کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی‌های خاص کشور، از آخرین پیشرفت‌های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین‌المللی بهره‌گیری می‌شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می‌تواند با رعایت موازین پیش‌بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف‌کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست‌محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری کند. سازمان می‌تواند به منظور حفظ بازارهای بین‌المللی برای محصولات کشور، اجرای استانداردهای کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری کند. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده‌کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست‌محیطی، آزمایشگاه‌ها و مراکز واسنجی (کالیبراسیون) وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد این‌گونه سازمان‌ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می‌کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن‌ها اعطا و بر عملکرد آن‌ها نظارت می‌کند. ترویج دستگاه بین‌المللی یکاها، واسنجی وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization

2- International Electrotechnical Commission

3- International Organization for Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legals)

4- Contact point

5- Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

«هوای داخلی - قسمت ۳۳: تعیین فتالاتها با کروماتوگرافی گازی / طیفسنجی جرمی (GC/MS)»

رئیس:

جعفرزاده، نعمت‌الله
(دکتری بهداشت محیط زیست)

سمت و/یا محل اشتغال:

هیأت علمی - دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز

دبیر:

رئیس، غلامرضا
(کارشناسی شیمی کاربردی)

کارشناس - شرکت خوزستان پژوهش گستر بردیا

اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

آذریان، علیرضا
(کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست)

کارشناس مسئول آزمایشگاه - اداره حفاظت محیط زیست

جنتی، زهرا
(کارشناسی ارشد شیمی تجزیه)

کارشناس اداره امور آزمایشگاهها - اداره کل استاندارد استان خوزستان

جولاباف، الهام
(کارشناسی ارشد شیمی آلی)

عضو مستقل

دایی، مینا
(کارشناسی ارشد شیمی آلی)

سرپرست اداره هماهنگی امور تدوین استاندارد - اداره کل استاندارد استان خوزستان

فتاحی‌نیا، مهناز
(کارشناسی ارشد شیمی تجزیه)

عضو مستقل

فیلبان، فرشته
(کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط)

کارشناس آب و فاضلاب - معاونت بهداشتی

عظیمی، مسعود
(کارشناسی مهندسی مواد)

کارشناس اداره امور هماهنگی تدوین - اداره کل استاندارد استان خوزستان

میرزایی، ندا
(کارشناسی ارشد شیمی آلی)

مدیر فنی - شرکت فناور اندیشه گستر کامیار

سقانژاد، سیدجعفر
(دکتری شیمی آلی)

هیأت علمی - جهاد دانشگاهی خوزستان

ویراستار:

دایی، مینا

(کارشناسی ارشد شیمی آلی)

سمت و/یا محل اشتغال:

سرپرست اداره هماهنگی امور تدوین استاندارد- اداره کل

استاندارد استان خوزستان

مندرجات فهرست

صفحه	عنوان
ح	پیش‌گفتار
ط	مقدمه
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۲	۳ اصطلاحات و تعاریف
۲	۴ روش‌های نمونه‌برداری و وسایل تجزیه‌ای
۲	۱-۴ کلیات
۳	۲-۴ نمونه‌برداری با جذب سطحی و واجذب گرمایی بعدی
۵	۳-۴ نمونه‌برداری با جذب سطحی و سپس استخراج با حلال
۹	۵ کالیبراسیون
۹	۱-۵ کلیات
۱۰	۲-۵ کالیبراسیون روش واجذب حرارتی
۱۰	۳-۵ کالیبراسیون روش استخراج با حلال
۱۰	۶ شناسایی و کمی‌سازی
۱۰	۱-۶ آنالیز طیف‌سنجی جرمی
۱۵	۷ ایجاد منحنی‌های کالیبراسیون و محاسبه جرم آنالیت
۱۵	۱-۷ ایجاد منحنی‌های کالیبراسیون
۱۵	۲-۷ محاسبه جرم آنالیت
۱۷	۸ محاسبه غلظت‌های هوای داخلی
۱۷	۹ مشخصات عملکردی
۱۷	۱-۹ حد تشخیص
۱۷	۲-۹ حد کمی‌سازی و مشکلات مربوط به مقادیر شاهد
۱۸	۳-۹ انحراف استاندارد تجدیدپذیری و انحراف استاندارد تکرارپذیری
۲۰	۱۰ تضمین کیفیت
۲۰	۱-۱۰ تصدیق روش و تعیین شاهد‌ها
۲۱	۲-۱۰ اقدامات برای حداقل‌سازی مقدار شاهد
۲۱	۳-۱۰ اسناد
۲۱	۱۱ مزاحمت‌ها
۲۳	پیوست الف (آگاهی‌دهنده) اطلاعات عمومی در مورد فتالات‌ها
۲۸	پیوست ب (آگاهی‌دهنده) غربال‌گری فتالات‌ها در آزمون‌های نمونه‌های اخذ شده توسط

	دستمال‌های آغشته به حلال
۳۲	پیوست پ (آگاهی‌دهنده) غربالگری فتالات‌ها در غبار خانگی
۳۷	پیوست ت (آگاهی‌دهنده) نمونه عملی برای کالیبراسیون روش واجذب حرارتی
۳۹	پیوست ث (آگاهی‌دهنده) نمونه عملی برای کالیبراسیون روش استخراج با حلال با استفاده از Florisil®
۴۱	پیوست ج (آگاهی‌دهنده) مثال عملی برای کروماتوگرافی گازی با واجذب حرارتی
۴۳	پیوست چ (آگاهی‌دهنده) مثال عملی برای کروماتوگرافی گازی به دنبال استخراج با حلال
۴۴	پیوست ح (آگاهی‌دهنده) مشکلات مربوط به مقادیر شاهد
۴۵	پیوست خ (آگاهی‌دهنده) مثالی از یک پروتکل نمونه‌برداری
۴۷	کتاب‌نامه

پیش‌گفتار

استاندارد «هوای داخلی- قسمت ۳۳: تعیین فتالات‌ها با کروماتوگرافی گازی/طیف‌سنجی جرمی (GC/MS)» که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط بر مبنای پذیرش استانداردهای بین‌المللی/منطقه‌ای به عنوان استاندارد ملی ایران به روش اشاره شده در مورد الف، بند ۷، استاندارد ملی ایران شماره ۵ تهیه و تدوین شده، در دویست و چهلمین اجلاس کمیته ملی استاندارد محیط زیست مورخ ۱۳۹۷/۱۱/۲۸ تصویب شد. اینک این استاندارد به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود.

استانداردهای ملی ایران بر اساس استاندارد ملی ایران شماره ۵ (استانداردهای ملی ایران- ساختار و شیوه نگارش) تدوین می‌شوند. برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در صورت لزوم تجدیدنظر خواهند شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح یا تکمیل این استانداردها ارائه شود، در هنگام تجدیدنظر در کمیسیون فنی مربوط، مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی ایران استفاده کرد.

این استاندارد ملی بر مبنای پذیرش استاندارد بین‌المللی زیر به روش «معادل یکسان» تهیه و تدوین شده و شامل ترجمه تخصصی کامل متن آن به زبان فارسی می‌باشد و معادل یکسان استاندارد بین‌المللی مزبور است:

ISO 16000-33:2017, Indoor air- Part 33: Determination of phthalates with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)

مقدمه

قسمت‌های مختلف استاندارد ISO 16000 الزامات عمومی مربوط به اندازه‌گیری آلاینده‌های هوای داخلی و شرایط مهم رعایت شده قبل یا حین نمونه‌برداری از آلاینده‌های مجزا یا گروهی از آلاینده‌ها به همراه اصل روش‌های اندازه‌گیری را شرح می‌دهد.

تعریف محیط داخلی در استاندارد ISO 16000-1 ارائه شده است. اقامتگاه‌ها (اتاق‌های نشیمن، اتاق خواب، اتاق‌های فعالیت‌های کاردستی (DIY)^۱، اتاق‌های ورزش و زیرزمین‌ها، آشپزخانه‌ها و حمام‌ها)، اتاق‌های کار یا محل‌های کار در ساختمان‌هایی که تحت نظارت ایمنی و بهداشت در زمینه آلاینده‌های هوایی نیستند (برای مثال ادارات، محل‌های فروش)، ساختمان‌های عمومی (برای مثال رستوران‌ها، تئاتر، سینماها و سایر اماکن تابع) و همچنین کابین‌های وسایل نقلیه و حمل و نقل عمومی را به عنوان محیط داخلی در نظر می‌گیرد.

فتالات‌ها، دی استرهای ارتو-فتالیک اسید (۱،۲-بنزن دی کربن‌اسید) بوده که اساساً از لوازم با استفاده روزمره که از پلی وینیل کلرید (PVC) نرم ساخته شده‌اند، به محیط داخلی منتشر می‌شوند. عموماً فتالات‌ها به عنوان نرم‌کننده در PVC نرم استفاده می‌شوند. پنج تا از فتالات‌هایی که بیشترین استفاده را دارند، دی ایزودسیل فتالات (DiDP)، دی ایزونونیل فتالات (DiNP)، دی (۲-تیل هگزیل فتالات) (DEHP)، دی-n-بوتیل فتالات (DBP) و بنزیل-n-بوتیل فتالات (BBP) هستند. مرور کلی از مهم‌ترین فتالات‌ها، مخفف آن‌ها و خصوصیات چندین مواد مرتبط را در جدول الف-۱ می‌توان یافت. این فتالات‌ها را می‌توان در محیط داخلی به وسیله روش‌های تجزیه‌ای به همراه کروماتوگرافی گازی/طیف‌سنجی جرمی ارائه شده در این استاندارد تعیین کرد.

این استاندارد یک قسمت از مجموعه استانداردهای ملی ایران شماره ۱۰۸۴۷ است.

هوای داخلی - قسمت ۳۳: تعیین فتالاتها با کروماتوگرافی گازی/طیفسنجی جرمی (GC/MS)

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، تعیین نمونه برداری و آنالیز فتالاتها در هوای داخلی است. این استاندارد نمونه برداری و آنالیز فتالاتها در غبار خانگی و نمونه‌های اخذ شده از سطوح توسط دستمال‌های آغشته به حلال^۱ سطوح به وسیله کروماتوگرافی گازی/طیفسنجی جرمی (GC/MS)^۲ را شرح می‌دهد.

دو روش نمونه برداری و پردازش جایگزین که در آزمون گردشی^۳ به صورت مقایسه‌ای تایید شده‌اند، برای هوای داخلی تعیین شده‌اند. [4]. نمونه برداری را می‌توان با استفاده از لوله‌های جاذب و سپس واجدبی حرارتی و آنالیز GC/MS انجام داد. به طور جایگزین نمونه برداری می‌تواند روی انواع دیگر لوله‌های جاذب که سپس به کمک استخراج با حلال به وسیله GC/MS تعیین می‌شوند، انجام گیرد.

بسته به روش نمونه برداری، ترکیبات دی متیل فتالات می‌توانند مطابق پیوست پ مرجع [8] کتاب‌نامه به دی ایزوآن دسیل فتالات در غبار خانگی آنالیز شوند. بررسی نمونه‌های غبار خانگی تنها به عنوان یک روش غربالگری مناسب است. این بررسی تنها منجر به مقادیر شاخص می‌شود و برای ارزیابی نهایی نیاز احتمالی به اقدام، قابل قبول نیست.

دی متیل فتالات می‌تواند مطابق پیوست ب در نمونه‌های اخذ شده توسط دستمال‌های آغشته به حلال به دی ایزو آن دسیل فتالات آنالیز شود. نمونه‌های اخذ شده توسط دستمال‌های آغشته به حلال برای شناسایی منبع غیرکمی مناسب هستند.

یادآوری- در اصل، این روش همچنین برای آنالیز دیگر فتالاتها، دی کربوکسیلیک اسید استرهای آدیپات و سیکلوهگزان مناسب است ولی این مورد با تعیین خواص عملکرد در هر مورد تایید می‌شود. اطلاعات عمومی در مورد فتالاتها در پیوست الف داده شده است.

۲ مراجع الزامی

در مراجع زیر ضوابطی وجود دارد که در متن این استاندارد به صورت الزامی به آنها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب، آن ضوابط جزئی از این استاندارد محسوب می‌شوند.

در صورتی که به مرجعی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن برای این استاندارد الزام‌آور نیست. در مورد مرجعی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آنها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی برای این استاندارد الزام‌آور است.

1 - Solvent wipe samples of surfaces
2 - Gas chromatography/Mass spectrometry
3 - Round robin test

استفاده از مراجع زیر برای کاربرد این استاندارد الزامی است:

۱-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۶-۱۰۸۴۷: سال ۱۳۹۴، هوای داخلی - قسمت ۶- تعیین ترکیبات آلی فرار در هوای داخلی و هوای محفظه آزمون با نمونه برداری فعال روی جاذب tenax ta واجذب گرمایی و کروماتوگرافی گازی با ms-fid یا ms

۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد، اصطلاحات و تعاریف وجود ندارد.^۱

۴ روش‌های نمونه‌برداری و وسایل تجزیه‌ای

۱-۴ کلیات

نمونه‌برداری از هوای داخلی با جذب سطحی روی یک لوله واجذب حرارتی پر شده با پشم کوارتز و^۲ Tenax®TA یا روی جاذب‌هایی مانند Florisil®^۳ و سپس استخراج با حلال انجام می‌شود [4] و [5]. مقدار حلال استفاده شده برای روش‌های استخراج با حلال، بهتر است به‌منظور به حداقل رساندن مقادیر شاهد، در کمترین حد ممکن باشد. توصیه می‌شود تمام وسایل و واکنشگرهای مورد استفاده، تمیز یعنی بدون مقادیر قابل تشخیص ترکیبات موردنظر باشند.

تجربیات حاصل از آزمون گردشی مشخص کرده است که اختلاف‌های مقدار شاهد معنی‌داری می‌تواند همچنین از طریق حلال وارد شود. بنابراین هر بطری جدیدی از حلال باید پیش از استفاده از نظر آلودگی فتالات آزمون شود [4].

یادآوری - تجربیات حاصل از آزمون گردشی مشخص کرده است که آبکشی با حلال تمیز (بدون فتالات قابل تشخیص) برای حذف آلودگی از وسایل کافی بوده و استریل کردن با گرمادهی و غیرفعال‌سازی بعدی وسایل شیشه‌ای گرم شده اجباری نیست.

توزیع جامع فتالات‌ها باید حین نمونه‌برداری هوای داخلی به‌منظور اجتناب از آلودگی نمونه در نظر گرفته شود. اقدامات در نظر گرفته شده برای به حداقل رساندن مقدار شاهد، به همراه مزایا و معایب روش‌های جداگانه به صورت مفصل در بندهای مربوطه شرح داده شده‌اند. نکات بیشتر مربوط به تضمین کیفیت و مشکلات مربوط به مقادیر شاهد که باید در نظر گرفته شوند در بند ۱۰ فهرست شده‌اند.

۱- اصطلاحات و تعاریف به‌کار رفته در استانداردهای ISO و IEC در وبگاه‌های www.iso.org/obp و www.electropedia.org/ قابل‌دسترسی است.

۲- Tenax®TA نام تجاری یک محصول عرضه شده توسط Buchem است. این اطلاعات برای سهولت استفاده کاربران این استاندارد می‌باشد و ISO اجباری برای استفاده از محصول نام برده، ندارد. می‌توان از محصولات معادلی که همین نتایج را ارائه دهند، نیز استفاده کرد.

۳- Florisil® نام تجاری محصول عرضه شده توسط U.S. Silica است. این اطلاعات برای سهولت استفاده کاربران این استاندارد می‌باشد و ISO اجباری برای استفاده از محصول نام برده، ندارد. می‌توان از محصولات معادلی که همین نتایج را ارائه دهند، نیز استفاده کرد.

۲-۴ نمونه برداری با جذب سطحی و واجذب گرمایی بعدی

از وسایل، واکنشگرها و مواد شرح داده شده در استاندارد ISO 16000-6 (شامل پیوست آگاهی دهنده در مورد ترکیبات نیمه فرار) با الزامات ویژه اضافی زیر استفاده کنید.

۱-۲-۴ وسایل، مواد عملیاتی و مواد شیمیایی

۱-۱-۲-۴ لوله واجذب گرمایی، لوله فولادی زنگ‌نزن، شیشه‌ای یا فولادی دارای پوشش بی‌اثر پر شده با ۱ cm از تویی پشم کوارتز غیر شکننده که به صورت آزادانه پر شده باشد و در جلوی حداقل ۲۰۰ mg جاذب برای مثال Tenax®TA ۲۰/۳۵ باشد (به پیوست ت استاندارد ملی ایران شماره ۶-۱۰۸۴۷: سال ۱۳۹۴ مراجعه شود).

۲-۱-۲-۴ سیستم نمونه برداری، مطابق شکل ۱

۳-۱-۲-۴ پمپ، مناسب برای جریان حجمی در گستره ۵۰ ml/min تا ۲۰۰ ml/min تحت شرایط نمونه برداری. حجم نمونه برداری توصیه شده تقریباً ۲۰ l تا تقریباً ۷۰ l است.

۴-۱-۲-۴ حجم سنج گاز، بیشینه خطای اندازه‌گیری نباید از ۵٪ بیشتر شود.

۵-۱-۲-۴ تجهیزات نمونه برداری آزمایشگاهی، رطوبت‌سنج، دماسنج و فشارسنج

۶-۱-۲-۴ استانداردهای داخلی، مودنیاز به عنوان یک اقدام کنترل کیفیت برای کل فرآیند تجزیه‌ای شامل نمونه برداری. مثال‌های مناسب شامل: ترکیبات دوتریم‌دار شده روی حلقه D₄-DMP، D₄-DEP، D₄-DBP، D₄-BBP، D₄-DEHP، D₄-DOP به همراه دی‌آلیل فتالات دوتریم‌دار نشده (DAIP)، به بند ۵ و جدول ۳ مراجعه شود. استانداردها باید مطابق استاندارد ISO 16000-6 در متانول بدون فتالات در سطحی که تزیق حداکثر ۱ μl، حدوداً همان جرمی از آنالیت را در انتهای نمونه برداری لوله‌ها وارد کند که انتظار می‌رود حین نمونه برداری جمع شود، تهیه شوند.

۷-۱-۲-۴ واحد واجذب گرمایی، جفت شده با GC-MS برای واجذب گرمایی دومرحله‌ای لوله‌های جاذب و انتقال بخارات واجذب شده از طریق جریان گاز بی‌اثر داخل سیستم کروماتوگراف گازی (GC) مجهز به آشکارساز طیف‌سنجی جرمی (MS).

یادآوری - پشم شیشه غیرفعال شده (سیلانه شده) یا پشم کوارتز را نیز می‌توان به عنوان جاذب پس از صحنه‌گذاری مناسب روش استفاده کرد.

۲-۲-۴ آماده‌سازی لوله واجذب گرمایی

استفاده از یک لوله پر شده با پشم کواتز و Tenax®TA متضمن آگاهی از استاندارد ISO 16000-6 است. لوله‌های جاذب از پیش پر شده و تثبیت شرایط شده به صورت تجاری موجود هستند یا می‌توان آن‌ها را در

آزمایشگاه به صورت زیر تهیه کرد:

یک توپی پشم کوارتز غیرشکننده که معمولا با یک توری فولادی زنگ‌نزن محافظت می‌شود، در انتهای نمونه‌برداری لوله قرار می‌گیرد. جرم موردنیاز جاذب داخل لوله پشت توپی پشم کوارتز ریخته می‌شود. انتهای دیگر بستر جاذب معمولا با یک توپی دیگر از پشم کوارتز یا یک توری فولادی زنگ‌نزن محافظت می‌شود.

حداقل ۲۰۰ mg جاذب باید در هر لوله به‌منظور حصول اطمینان از ظرفیت جذب استفاده شود. یادآوری- تعیین حجم شکست در پیوست ب استاندارد ملی ایران شماره ۱-۱۰۸۰۴: سال ۱۳۸۸، شرح داده شده است. حجم‌های شکست متناسب با ابعاد و جرم‌های جاذب‌ها هستند. قانون کلی این است که هنگام دوبرابر شدن طول بستر جاذب (با حفظ قطر لوله) حجم نمونه تضمین شده خودش دو برابر می‌شود. پس از پر کردن لوله‌های واجذب گرمایی (برای مثال با Tenax®TA)، لوله‌ها برای حدود ۸ h در دمای ۲۸۰ °C و سپس ۳۰ min در دمای ۳۰۰ °C در جریان گاز بی‌اثر (۱۰۰ ml/min) تثبیت شرایط می‌شوند. لوله‌های خالص‌شده جذب بسته شده و در دمای اتاق و تاریکی در ظرفی که از آلودگی نمونه جلوگیری کند، نگهداری می‌شوند.

به‌منظور اطمینان از این که شاهد واجذب گرمایی به اندازه کافی کوچک است (به زیربند ۷-۱ استاندارد ملی ایران شماره ۶-۱۰۸۴۷: سال ۱۳۹۴ مراجعه شود)، تعداد نماینده‌ای از لوله‌های تثبیت شرایط شده را برای مقدار شاهد با استفاده از پارامترهای تجزیه‌ای معمول، آنالیز کنید.

توصیه می‌شود نمونه‌برداری تا حد امکان سریعاً پس از تثبیت شرایط انجام شود. چنانچه نمونه‌برداری در مدت حدود ۱۴ روز پس از تثبیت شرایط امکان‌پذیر نبود، لوله باید ۱۵ min در دمای حدود ۳۰۰ °C پیش از نمونه‌برداری مجدداً تثبیت شرایط شود. به‌منظور اجتناب از آلودگی، توصیه می‌شود لوله‌های واجذب گرمایی تنها با دستکش‌های نخی لمس شوند. به‌علاوه برچسب‌گذاری باید حذف شود. وسیله واجذب گرمایی بهتر است مانع ورود هرگونه آلودگی از سطوح خارجی لوله به مسیر جریان نمونه تجزیه‌ای شود. چنانچه سیستم تجزیه‌ای انتخاب شده این مورد را برآورده نسازد، لوله‌ها باید به‌منظور به حداقل رساندن آلودگی در میدان و آزمایشگاه فقط با استفاده از دستکش‌های نخی تمیز جابه‌جا شوند. لوله‌ها بهتر است به صورت جداگانه و بادوام بدون آن که برچسب‌ها حین واجذب حرارتی تغییر رنگ داده یا فشرده شوند، برچسب‌گذاری شوند.

۳-۲-۴ نمونه‌برداری

پیش از نمونه‌برداری، لوله‌های تثبیت شرایط شده با حداکثر ۱ µl محلول استاندارد داخلی در متانول اسپایک می‌شوند (برای مثال ۲۰ ng/ µl برای حجم نمونه‌برداری ۱ ۵۰. جرم مطلق استاندارد اسپایک شده اضافی به حجم نمونه‌برداری و گستره عملیاتی روش بستگی دارد). محلول استاندارد معمولا در انتهای نمونه‌برداری لوله جاذب به کار می‌رود.

تجهیزات نمونه برداری مطابق شکل ۱ سوار می‌شوند و نباید نشتی داشته باشند. پمپ به وسیله بست‌های پلی‌اتیلن یا پلی‌تترافلوئورواتیلن (PTFE)^۱ به انتهای گیرنمونه برداری لوله جاذب متصل شده و روشن می‌شود. چنانچه حجم شکست فتالات آنالیز شده نامشخص باشد، دو لوله جذب باید به صورت سری متصل شوند. لوله‌ها باید با رابط (اتصال) بدون فتالات متصل شوند.

جریان حجم، به همراه دما، فشار مطلق هوا و رطوبت نسبی هوا باید ثبت شوند. جریان‌های حجم نمونه برداری مناسب، در گستره ۵۰ ml/min تا ۲۰۰ ml/min هستند. این مورد، متناظر با حجم نمونه برداری پیشنهادی حدوداً ۲۰ l تا ۷۰ l برای مدت نمونه برداری حدود ۲ h تا ۲۴ h می‌باشد. پس از نمونه برداری، لوله جذب از ابزار نمونه برداری جدا شده و هر دو انتهای لوله باید بسته شود.

نمونه برداری تکراری هوای داخلی پیشنهاد می‌شود.

لوله‌های نمونه برداری شده باید تا حد امکان سریع به آزمایشگاه منتقل و آنالیز شوند.

۳-۴ نمونه برداری با جذب سطحی و سپس استخراج با حلال

۱-۳-۴ وسایل، مواد عملیاتی و مواد شیمیایی

سیستم نمونه برداری، مطابق شکل ۱ است.

۲-۱-۳-۴ پمپ، مناسب برای جریان حجمی حدود ۲ l/min تحت شرایط نمونه برداری. حجم نمونه برداری توصیه شده تقریباً ۱ m³ تا ۳ m³ در مدت زمان ۸ h تا ۲۴ h است.

۳-۱-۳-۴ حجم سنج گاز، بیشینه خطای اندازه گیری نباید از ۵٪ بیشتر شود.

۴-۱-۳-۴ کوره مافل

۵-۱-۳-۴ ظرف تبخیر تخت، مقاوم در برابر حرارت، برای گرم کردن Florisil®

۶-۱-۳-۴ Florisil®، با مش ۶۰ تا ۱۰۰

۷-۱-۳-۴ پشم شیشه، سیلان شده

۸-۱-۳-۴ بالن شیشه‌ای، با درپوش پیچی و درزبندی پلی‌تترافلوئورواتیلن (PTFE)، با ظرفیت ۵۰ ml

۹-۱-۳-۴ لوله‌های جذب سطحی، شیشه‌ای، طول حدود ۲۰۰ mm و قطر داخلی حدود ۱۰ mm تا ۱۲ mm

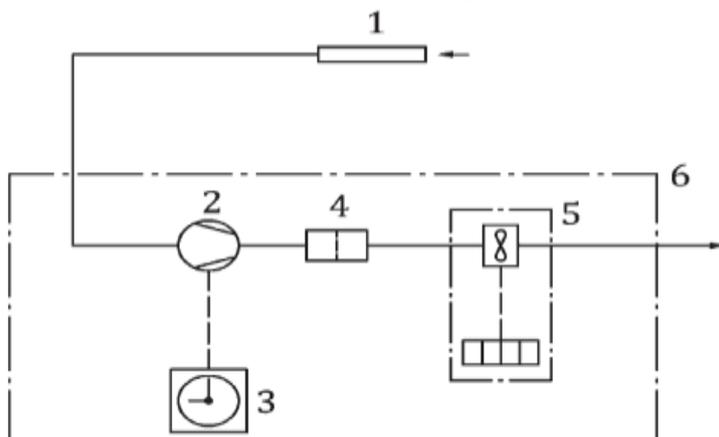
۱۰-۱-۳-۴ تجهیزات نمونه برداری آزمایشگاهی، رطوبت‌سنج، دماسنج و فشارسنج

1- Polytetrafluoroethylene

۱۱-۱-۳-۴ حلال، به عنوان مثال ترشیو بوتیل متیل اتر (TBME)^۱ یا تولوئن، بدون مقادیر شاهد (حلال باید برای عدم حضور مقادیر فتالات در شاهد آزمون شود).

۱۲-۱-۳-۴ استانداردهای داخلی، مثلاً ترکیبات دوتریم دار شده روی حلقه D₄-DMP، D₄-DEP، D₄-DBP، D₄-BBP، D₄-DEHP، D₄-DOP به همراه دی آلیل فتالات دوتریم دار نشده (DAIP)، مناسب هستند. به بند ۵ و جدول ۳ مراجعه شود.

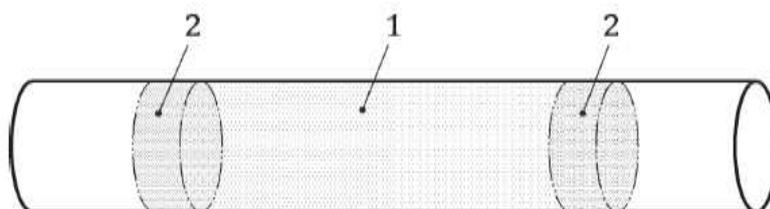
۱۳-۱-۳-۴ GC/MS، سیستم کروماتوگرافی گازی (GC) مجهز به آشکارساز طیفسنجی جرمی (MS)



راهنما:

- | | |
|---|---|
| ۱ | لوله نمونه برداری |
| ۲ | پمپ خلاء غشایی |
| ۳ | سوئیچ زمانی (اختیاری) |
| ۴ | صافی ضدسایش |
| ۵ | وسیله حجم سنج یا کنترل کننده جریان جرمی |
| ۶ | محفظه محافظ |

شکل ۱- نمودار شماتیک تجهیزات نمونه برداری



راهنما:

- | | |
|---|-----------|
| ۱ | Florisil® |
| ۲ | پشم شیشه |

شکل ۲- پر کردن لوله شیشه‌ای

۲-۳-۴ آماده‌سازی لوله‌های Florisil® و جذب سطحی

Florisil® به صورت یک لایه نازک (حدود ۳ cm تا ۴ cm) روی یک ظرف تبخیر پخش شده و به مدت ۶ h در دمای °C ۸۰۰ حرارت داده می‌شود. پس از خنک‌شدن در دسیکاتور، با آب دوبار تقطیر (نسبت جرمی ۳٪) غیر فعال می‌شود. برای این منظور، ۵ g Florisil® و ۱۵۰ µl آب به یک بالن شیشه‌ای ۵۰ ml با درپوش پیچی و درزبندی پلی تترا فلئورواتیلن (PTFE) اضافه می‌شوند. پس از بستن بالن، Florisil® باید به مدت حدود ۴۵ min مخلوط شود تا یک پودر روان یکنواخت مجدداً شکل گیرد. سپس داخل لوله جذب (به شکل ۲ مراجعه شود) با Florisil® غیرفعال شده پر می‌شود. توصیه می‌شود ارتفاع پرشدن حدود ۱۰ cm تا ۱۳ cm باشد. دو انتهای پرشده با Florisil® با پشم شیشه سیلانه شده بسته می‌شود. لوله‌های پرشده تا زمان نمونه‌برداری هوا درون دسیکاتور روی سیلیکاژل نگهداری می‌شوند. یادآوری - هندسه لوله بر اساس روش DFG^۱ است [15].

۳-۳-۴ نکاتی در مورد کاربرد Florisil®

هر شارژ Florisil® که مطابق زیربند ۲-۳-۴ به تازگی گرم و غیر فعال شده است، باید برای مقادیر شاهد بررسی شود. چنانچه مقادیر زیاد فتالات پس از این فرایند هنوز در شاهد قابل اندازه‌گیری باشد، شارژها باید گرم شده و غیرفعال شوند.

مادامی که لوله‌های آماده‌شده درون دسیکاتور نگهداری می‌شوند، برای انبارش و استفاده تا حداکثر شش ماه مناسب هستند. پس از سپری شدن این مدت، لوله‌های استفاده نشده باید خالی شده و Florisil® مجدداً مطابق زیربند ۲-۳-۴ عمل‌آوری شود.

جاذب‌های دیگری همچون کروموزورب ۱۰۶^۲ یا مواد حامل قابل مقایسه را می‌توان به عنوان عوامل جذب سطحی استفاده کرد. آماده‌سازی جاذب و نمونه‌برداری را باید متناسباً اصلاح کرده و مناسب بودن را با تعیین مشخصات عملکردی ثابت کرد.

۴-۳-۴ نمونه‌برداری

پیش از نمونه‌برداری یک حجم مشخص (برای مثال ۱۰ µl) از محلول استاندارد داخلی (برای مثال ۱۰۰ mg/l)، که متناظر با جرم مطلق استاندارد داخلی ۱ µg است) باید اضافه شود. آماده‌سازی محلول‌های استاندارد داخلی در پیوست ت (برای روش واجذب گرمایی) و در پیوست ث (برای روش استخراج با حلال با استفاده از Florisil®) شرح داده شده است.

استاندارد داخلی به وسیله یک سرنگ میکرولیتر (به طور معمول) اضافه می‌شود. محلول استاندارد معمولاً روی جاذب درطرفی که به سمت جریان است، قرار می‌گیرد. مقداری که قرار است اضافه شود، برای گستره کاری مورد انتظار از ۰٫۰۵ µg/m^۳ تا ۱۰ µg/m^۳ در جدول ۱ فهرست شده است. ترکیبات فهرست شده در بند ۵ به عنوان استانداردهای داخلی مناسب هستند.

1- Deutsche Forschungsgemeinschaft, i.e. the German Research Foundation.

2- Chromosorb 106

جدول ۱- گستره کاری برای تعیین فتالاتها با مقادیر از $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ تا $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ در نمونه هوا

غلظت محلول نمونه برداری کاهش یافته mg/l	متناظر با غلظت در هوا $\mu\text{g}/\text{m}^3$
0.05	0.05
0.1	0.1
0.5	0.5
1.0	1.0
2.5	2.5
5.0	5.0
10.0	10.0

داده‌های مرتبط با غلظت‌های محاسبه شده در هوا اختیاری است. حدود تشخیص واقعی و کمی‌سازی روش باید به وسیله آزمایشگاه آزمون برپایه کالیبراسیون با در نظر گرفتن مقدار شاهد تعیین شوند.
یادآوری- داده‌های ارائه شده در جدول ۱ برای حجم هوای 1 m^3 و آماده‌سازی نمونه مطابق زیربند ۴-۳-۵ معتبر هستند.

تجهیز نمونه برداری مطابق شکل ۱ سوار شده و یک آزمون نشستی انجام می‌شود. جریان حجمی و هم‌چنین دما، فشار هوای مطلق و رطوبت نسبی هوا باید ثبت شود. نمونه برداری به وسیله یک پمپ انجام می‌شود و مقادیر حجم نمونه برداری 1 m^3 تا 3 m^3 است. برای جریان حجمی $2 \text{ l}/\text{min}$ تا $3 \text{ l}/\text{min}$ ، مدت زمان نمونه برداری بسته به راهبرد نمونه برداری باید حدود 8 h تا 24 h باشد. لوله‌های بارگذاری شده باید فوراً به آزمایشگاه منتقل شده و پردازش لوله‌ها باید تا حد امکان بلافاصله پس از نمونه برداری انجام شود.

۴-۳-۵ تثبیت شرایط نمونه

Florisil® و پشم شیشه به طور کامل از لوله جذب سطحی به یک بالن شیشه‌ای 50 ml با درپوش پیچی منتقل شده و با 25 ml حلال مخلوط می‌شود. بالن با یک درپوش پیچی با درزبند پوشیده شده با پلی تترا فلورو اتیلن (PTFE) بسته شده و به منظور ترشدگی کامل به طور کافی تکان داده شده و به مدت 15 min در حمام فراصوت قرار می‌گیرد.

ثابت شده که TBME و تولوئن به عنوان حلال مناسب هستند. استفاده از حلال دیگر با قطبیت کم امکان پذیر است. حلال‌های غیرقطبی (برای مثال هگزان) مناسب نیستند. با این وجود باید تضمین داده شود که حلال مورد استفاده برای کالیبراسیون و تعیین محلول نمونه برداری با کروماتوگرافی گازی یکسان هستند. 5 ml محلول شفاف رویی توسط یک قطره‌چکان استخراج شده و تا حجم 0.2 ml کاهش می‌یابد. کاهش تا خشکی منجر به اتلاف قابل توجه، خصوصاً فتالات‌های فرار می‌شود. $100 \mu\text{l}$ از این محصول استخراج غلیظ به ویال‌های نمونه بردار خودکار منتقل شده و برای آنالیز GC/MS (بند ۶) استفاده می‌شود. با به کارگیری ویژگی‌های شرح داده شده در زیربند ۴-۳-۴، غلظت استاندارد داخلی در محصول استخراج غلیظ به اندازه $1 \text{ mg}/\text{l}$ است.

۵ کالیبراسیون

۱-۵ کلیات

فتالات‌های موجود در محیط‌های داخلی تمایل به تقسیم‌شدن به ذرات گازی داشته که اساساً توسط فشار بخار ترکیب مجزا مشخص می‌شود. فتالات‌های نشان‌دهنده فشارهای بخار بالا به احتمال زیاد در فاز گازی یافت می‌شوند در صورتی که فتالات‌های با فشاربخار پایین تمایل به متراکم شدن داشته و اساساً در فاز ذره‌ای یافت می‌شوند. بنابراین برخی فتالات‌ها مانند DPhP, DiNP, DiDP و DiUP به طور معمول در غلظت‌های قابل تشخیص هوای داخلی وجود ندارند. آن ترکیبات در نمونه‌های اخذ شده توسط دستمال‌های آغشته به حلال و نمونه‌های غبار خانگی یافت خواهند شد. روش‌های غربالگری فتالات‌ها در آزمون‌های نمونه‌های اخذ شده توسط دستمال‌های آغشته به حلال و غبار خانگی به ترتیب در پیوست‌های ب و پ شرح داده شده است. جدول ۲ مروری کلی برای گستره فتالات‌ها و حضورشان در نمونه‌های هوا یا در نمونه‌های غبار خانگی و همچنین نمونه‌های اخذ شده توسط دستمال‌های آغشته به حلال ارائه می‌دهد.

جدول ۲- فتالات‌های اثبات شده در محیط‌های مختلف

نمونه پاک کننده	غبار خانگی	نمونه هوا	ترکیب
X	X	X	DMP
X	X	X	DEP
X	X	X	DPP
X	X	X	DiBP
X	X	X	DBP
X	X	X	BBP
X	X	X	DCHP
X	X	X	DEHP
X	X	X	DOP
X	X		DPhP
X	X		DiNP
X	X		DiDP
X	X		DiUP

یک کالیبراسیون باید به ترتیب به منظور مشخص کردن غلظت و گستره کاری مورد تعیین انجام شود. یک کالیبراسیون چندگانه (حداقل کالیبراسیون ۵ نقطه‌ای) برای ایجاد کالیبراسیون پایه نیاز است. کالیبراسیون باید به صورت منظم پس از آخرین تغییرات اساسی سیستم اندازه‌گیری انجام شود. یک کالیبراسیون چندگانه (حداقل کالیبراسیون ۳ نقطه‌ای) باید برای صحت‌گذاری تابع کالیبراسیون انجام شود.

ترکیبات دوتریم‌دار شده روی حلقه فهرست شده در زیربند ۴-۲-۲ به‌علاوه دی آلیل فتالات غیردوتره (DAIP) به عنوان استانداردهای داخلی مناسب هستند (بر اساس استاندارد ISO 18856).

۵-۲ کالیبراسیون روش واجذب حرارتی

یک کالیبراسیون GC-MS واجذب حرارتی حداقل ۵ نقطه‌ای باید به وسیله واجذب یک لوله شاهد و تهیه لوله‌های استاندارد در ۴ سطح مختلف یا بیش‌تر که گستره کاری را پوشش می‌دهند، انجام شود. از متانول به عنوان حلال استفاده می‌شود. یک مثال مشروح برای رویه کالیبراسیون در پیوست ت آمده است.

۵-۳ کالیبراسیون روش استخراج با حلال

یک کالیبراسیون GC-MS استخراج با حلال حداقل ۵ نقطه‌ای باید به وسیله واجذب یک لوله شاهد و تهیه لوله‌های استاندارد در ۴ سطح مختلف یا بیش‌تر که گستره کاری را پوشش می‌دهند، انجام شود. نقاط کالیبراسیون بیشتر در صورت نیاز به گستره کالیبراسیون گسترده‌تر می‌توانند اضافه شوند. تولوئن یا TBME به عنوان حلال استفاده می‌شوند. یک مثال مشروح برای رویه کالیبراسیون در پیوست ث آمده است.

۶ شناسایی و کمی‌سازی

۶-۱ آنالیز طیف‌سنجی جرمی

حین شکست فتالات از طریق یونیزاسیون الکترونی، جزء بدون آب با نسبت جرم به بار (m/z) ۱۴۹ پیک مبنا را تشکیل می‌دهد. جرم‌های معمول استفاده شده در حالت SIM در جدول ۳ فهرست شده‌اند. مشکلات خاصی حین کمی‌سازی مخلوط‌های ایزومر مانند فتالات‌های ایزونونیل، ایزودسیل و آن‌دسیل بروز می‌کنند. از آنجایی که قطعه فتالات‌های ایزومری قوی‌تر از ترکیبات نرمال خود هستند، تعیین فتالات‌ها با استفاده از یون m/z=149 و ضریب پاسخ ترکیب نرمال متناظر منجر به نتیجه‌ای می‌شود که پایین‌تر از مقدار واقعی است. بنابراین برای مثال DEHP و DiBP حساسیت تشخیص ۲۰٪ پایین‌تر نسبت به ترکیبات نرمال خود در اثر کمی‌سازی به وسیله m/z = 149 نشان می‌دهند. نتایج پایین‌تر برای اجزای با زنجیرهای بلندتر می‌تواند به اندازه ۵۰٪ باشد.

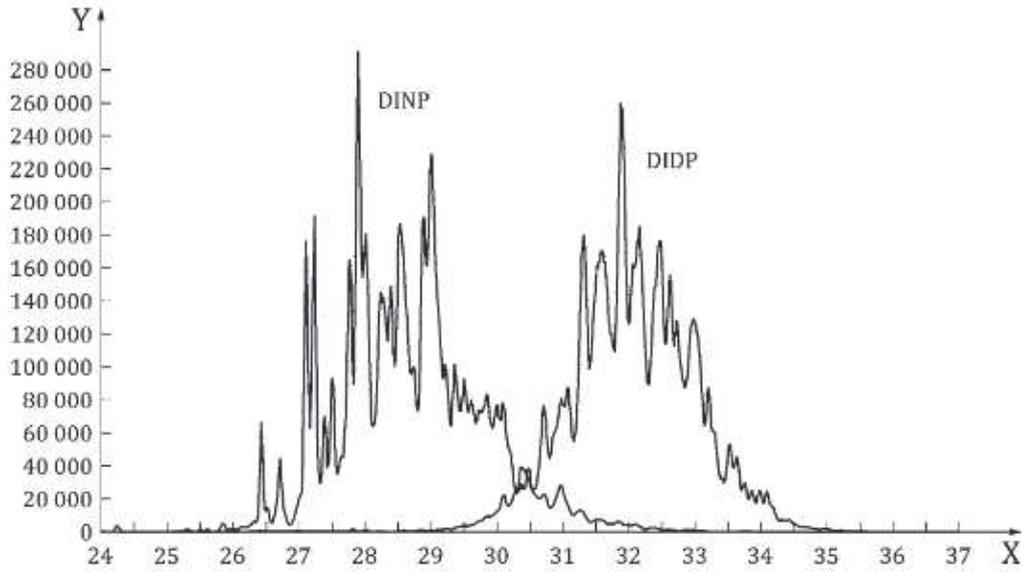
جدول ۳- اثرات جرمی (جرم‌های SIM)

جرم‌های کیفی‌سازی	جرم کمی‌سازی	مخفف	ترکیب
۱۹۴	۱۶۳	DMP	دی متیل فتالات
۱۷۷	۱۴۹	DEP	دی اتیل فتالات
۱۹۱/۲۰۹	۱۴۹	DPP	دی- <i>n</i> -پروپیل فتالات
۱۶۷/۲۲۳	۱۴۹	DiBP	دی ایزو بوتیل فتالات
۲۰۵/۲۲۳	۱۴۹	DBP	دی- <i>n</i> -بوتیل فتالات
۹۱/۲۰۶	۱۴۹	BBP	بنزیل- <i>n</i> -بوتیل فتالات
۱۶۷/۲۴۹	۱۴۹	DCHP	دی سیکلوهگزیل فتالات

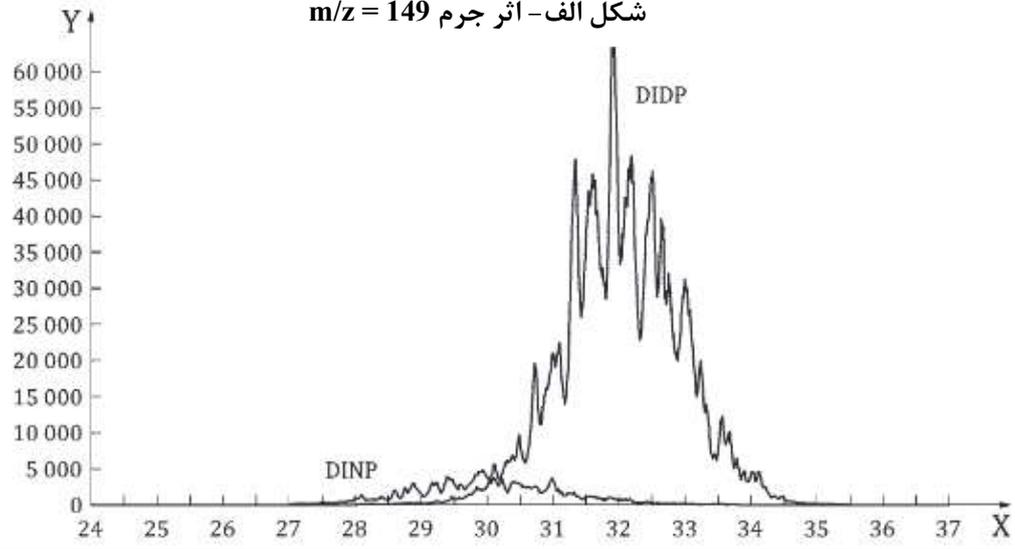
۱۶۷,۲۷۹	۱۴۹	DEHP	دی (۲-اتیل هگزیل فتالات)
۱۶۷,۲۷۹	۱۴۹	DOP	دی (n-اکتیل فتالات)
۷۷,۲۲۶	۲۲۵	DPhP	دی فنیل فتالات
۱۴۹,۱۶۷	۲۹۳	DiNP	دی ایزونونیل فتالات
۱۴۹	۳۰۷	DiDP	دی ایزو دسیل فتالات
۱۴۹	۳۲۱	DiUP	دی ایزو آن دسیل فتالات
استانداردهای داخلی			
			فتالات‌های دوتریم-دار شده روی حلقه ^a
۱۹۸	۱۶۷	D ₄ -DMP	D ₄ -دی متیل فتالات
۱۸۱	۱۵۳	D ₄ -DEP	D ₄ -دی اتیل فتالات
۲۰۹,۲۲۷	۱۵۳	D ₄ -DBP	D ₄ -دی n-بوتیل فتالات
۹۵,۲۱۰	۱۵۳	D ₄ -BBP	D ₄ -بنزیل n-بوتیل فتالات
۱۷۱,۲۸۳	۱۵۳	D ₄ -DEHP	D ₄ -دی (۲-اتیل هگزیل) فتالات
۱۷۱,۲۸۳	۱۵۳	D ₄ -DOP	D ₄ -دی (n-اکتیل) فتالات
۱۰۴,۱۸۹	۱۴۹	DAIP	دی آلیل فتالات
D₄-DOP, D₄-DEHP, D₄-BBP, D₄-DBP, D₄-DEP, D₄-DMP^a			

وقتی DAIP به عنوان استاندارد داخلی استفاده می‌شود، لازم است تایید شود که زمان‌های بازداری DAIP و 4-NP یکسان نیستند.

به‌علاوه، پیک‌های متعددی در کروماتوگرام در مورد فتالات‌های نونیل، دسیل و آن دسیل ایزومری (خصوصاً در نمونه‌های غبار خانگی یا نمونه‌های اخذ شده توسط دستمال‌های آغشته به حلال) به دست می‌آیند (به شکل ۳ مراجعه شود) [16]، [17] و [18]. بنابراین برای غلظت مشابه، ارتفاع و مساحت زیرپیک‌های مجزا داخل الگوی پیک این نوع کوچک‌تر از فتالات‌های تشکیل شده از تنها یک ایزومر مانند DEHP است. غلظت‌های کوچک‌تر فتالات‌های نونیل و دسیل ایزومری می‌توانند مشکلاتی را در تطبیق مشخصه‌های مقایسه شده با همان غلظت‌ها از فتالات‌های تشکیل شده از یک ایزومر منفرد ایجاد کنند. از این رو حدود کمی‌سازی قابل دستیابی برای مخلوط‌های ایزومر، بالاتر از همان حدود برای فتالات‌های متداول هستند. در صورت حضور داشتن چندین مخلوط ایزومری در یک نمونه منفرد (برای مثال فتالات‌های نونیل و دسیل)، دیگر کمی‌سازی دقیق مخلوط ایزومر منفرد ممکن نیست [16]. از دو رویکرد مختلف برای شناسایی مخلوط‌ها و برای کمی‌سازی آن‌ها با تقریب، استفاده شده است.



شکل الف- اثر جرم $m/z = 149$



شکل ب- اثر جرم $m/z = 307$

راهنما:

X زمان بازداری

Y قدرت سیگنال

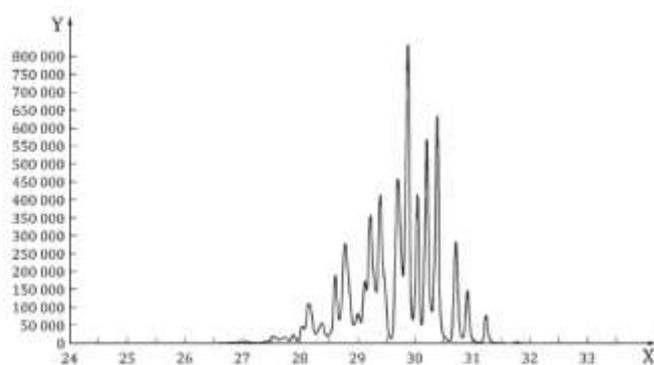
شکل ۳- کروماتوگرام‌های GS-MS منطبق شده استاندارد DiNP و استاندارد DiDP

شناسایی و کمی‌سازی با استفاده از جرم‌های ویژه $m/z = 293; 307; 321$ مطابق جدول ۳ انجام می‌شود. هرچند مربوط به کاهش حساسیت است. علاوه بر این، جرم‌های ویژه مخلوط‌های ایزومر نمی‌توانند به وضوح مشخص شوند (شکل ۳).

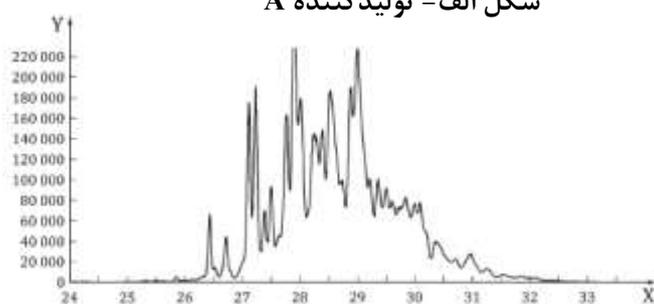
شناسایی و تعیین زمان‌های انتگرال‌گیری با استفاده از جرم‌های ویژه $m/z = 293; 307; 321$ مطابق جدول ۳ اتفاق می‌افتد.

کمی‌سازی با استفاده از جرم $m/z = 149$ انجام می‌شود. حدود انتگرال‌گیری در محدوده گستره همپوشانی هر دو پیک (به شکل ۳ مراجعه شود) تعیین می‌شود. این تعیین نادرست پنجره انتگرال‌گیری می‌تواند منجر به عدم قطعیت‌های اساسی شود.

روش کمی‌سازی انتخابی باید در گزارش آزمون ثبت شود. تامین‌کننده‌های استانداردهای تجزیه‌ای قادر به پوشش پهنای نوار فتالات‌های نیمه‌فرار استفاده شده تجاری هستند. مهم‌تر از آن، این استانداردهای تجزیه‌ای می‌توانند یک ترکیب اساساً متفاوت همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، داشته باشند. شکل، اثر جرم اساسی $m/z = 149$ دو مخلوط DiNP موجود تجاری مختلف را نشان می‌دهد. هر دو مخلوط DiNP الگوهای پیک مختلفی با گستره بازاری مختلف نشان می‌دهند. همچنین استانداردهای با عدد CAS یکسان می‌توانند ترکیب‌های مختلفی را آشکار سازند.



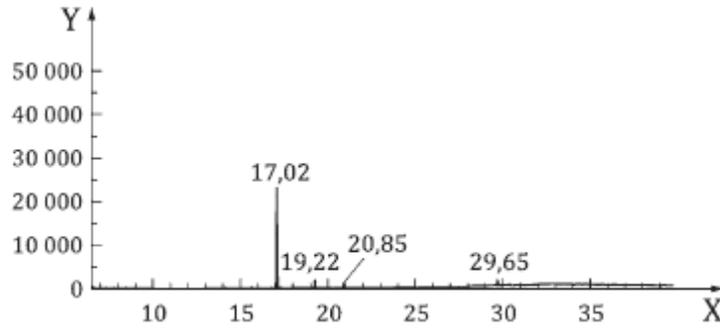
شکل الف - تولیدکننده A



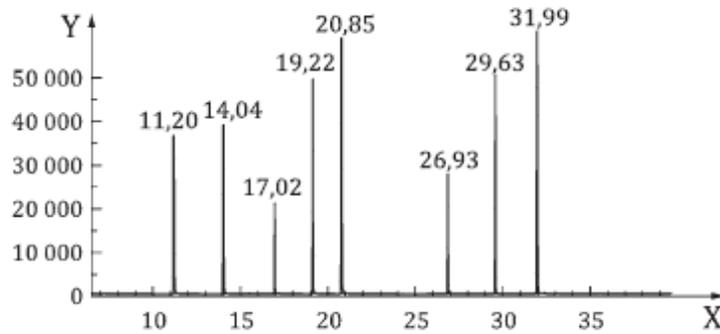
شکل ب - تولیدکننده B

شکل ۴- کروماتوگرام‌های GC/MS ($m/z=149$) دو استاندارد DiNP مختلف

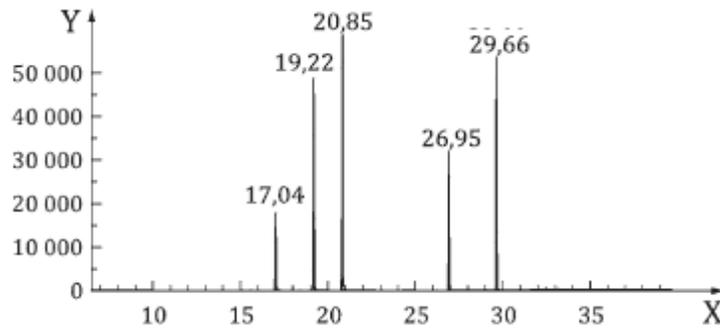
شکل ۵ یک کروماتوگرام معمول نمونه هوا با مقدار شاهد آزمایشگاهی و کالیبراسیون مثال زده شده به وسیله پردازش Florisil[®] را نشان می‌دهد.



شکل الف - کروماتوگرام یک مقدار شاهد آزمایشگاهی از لوله Florisil[®] اسپایک شده با IS و غلیظ. IS(DIAP) : ۱۷,۰۲ min .DEHP : ۲۹,۶۵ min .DBP : ۲۰,۸۵ min .DiBP : ۱۹,۲۲ min



شکل ب - کروماتوگرام یک استاندارد کالیبراسیون ۱ mg/l .DEP : ۱۴,۰۴ min .DMP : ۱۱,۲۰ min .DOP : ۳۱,۹۹ min .DEHP : ۲۹,۶۳ min .BBP : ۲۶,۹۳ min .DBP : ۲۰,۸۵ min .DiBP : ۱۹,۲۲ min .IS(DIAP) : ۱۷,۰۲ min



شکل پ - کروماتوگرام نمونه هوای پردازش شده. IS(DIAP) : ۱۷,۰۲ min .DBP : ۲۰,۸۵ min .DiBP : ۱۹,۲۲ min .DEHP : ۲۹,۶۶ min .BBP : ۲۶,۹۵ min

شکل ۵ - کروماتوگرام معمول یک نمونه هوا

۷ ایجاد منحنی‌های کالیبراسیون و محاسبه جرم آنالیت

۱-۷ ایجاد منحنی‌های کالیبراسیون

یک منحنی کالیبراسیون با استفاده از محلول‌های کالیبراسیون ایجاد می‌شود. مثال‌هایی از روش‌های کالیبراسیون مناسب برای روش واجذب حرارتی در پیوست ت و برای روش استخراج با حلال در پیوست ث شرح داده شده است. برای ایجاد تابع کالیبراسیون، نسبت مساحت زیرپیک اثر قطعه یونی آنالیت به مساحت زیرپیک اثر قطعه یونی استاندارد داخلی محاسبه می‌شود. تابع کالیبراسیون با فرمول ۱ مشخص می‌شود:

$$v_{PA} = bm + a \quad (1)$$

که در آن:

v_{PA} نسبت مساحت زیر پیک (نسبت مساحت زیر پیک آنالیت به مساحت زیر پیک استاندارد داخلی)؛

a عرض از مبدا؛

b شیب برحسب μg^{-1} ؛

m جرم آنالیت برحسب μg .

یک آنالیز رگرسیون خطی با استفاده از جرم‌های آنالیت معلوم، m و نسبت مساحت‌های زیرپیک، v_{PA} ، متناظر انجام می‌شود. علاوه بر عرض از مبدا، a ، و شیب، b ، ذکر شده در بالا، آنالیز رگرسیون همچنین پارامترهای s_a ، s_b ، r و $s_{y,x}$ را مشخص می‌کند.

که در آن:

s_a انحراف استاندارد عرض از مبدا؛

s_b انحراف استاندارد شیب؛

r ضریب همبستگی خطی؛

$s_{y,x}$ انحراف استاندارد رگرسیون (انحراف استاندارد تخمینی)؛

n تعداد نقاط اندازه‌گیری است.

۲-۷ محاسبه جرم آنالیت

نسبت مساحت زیر پیک آنالیت به مساحت زیر پیک استاندارد داخلی برقرار است (v_{PA}). جرم آنالیت، m برحسب میکروگرم با استفاده از نسبت مساحت زیرپیک و ضرایب رگرسیون (شیب و عرض از مبدا) محاسبه می‌شود. با فرض $m = m_{sol}$ یعنی جرم آنالیت به جرم آنالیت در محلول اندازه‌گیری اشاره دارد، با نوآرایی فرمول ۲ به دست می‌آید:

$$m_{sol} = \frac{v_{PA} - a}{b} \quad (2)$$

که در آن:

m_{sol} جرم آنالیت در محلول اندازه‌گیری برحسب میکروگرم است.

با فرض $m = m_{\text{tube}}$ ، یعنی جرم آنالیت به جرم آنالیت در لوله واجذب حرارتی اشاره دارد، با نوآرایی فرمول (۱) فرمول ۳ به دست می‌آید:

$$m_{\text{tube}} = \frac{v_{\text{PA}} - a}{b} \quad (۳)$$

که در آن:

m_{tube} جرم آنالیت در لوله واجذب حرارتی برحسب میکروگرم است.

چنانچه مقدار برای عرض از مبدا تفاوت معنی‌داری از صفر نداشته باشد، m_{sol} و m_{tube} را می‌توان با استفاده از فرمول ۴ نیز محاسبه کرد:

$$m_{\text{sol}} = \frac{v_{\text{PA}}}{b} \quad (۴)$$

یا با استفاده از فرمول ۵:

$$m_{\text{tube}} = \frac{v_{\text{PA}}}{b} \quad (۵)$$

یک آزمون t با فرضیه صفر $H_0: a = \alpha$ (با $\alpha = 0$) برای اثبات کردن انحراف معنی‌دار عرض از مبدا، a از صفر به کار می‌رود. پارامتر آزمون، \hat{t} ، در اینجا مطابق الگوریتم در فرمول ۶ محاسبه می‌شود [۱۹]:

$$\hat{t} = \frac{|a|}{s_a} \quad (۶)$$

مقدار \hat{t} محاسبه شده سپس با مقدار t جدول‌بندی شده مقایسه می‌شود: $t_{\text{tab}} = t_{95\%, n-2}$ (به جدول ۴ مراجعه شود).

چنانچه مقدار \hat{t} محاسبه شده از مقدار t جدول‌بندی شده فراتر رود، فرضیه صفر (عرض از مبدا برابر با صفر) باید رد شود. به عبارتی عرض از مبدا باید به وسیله غلظت محاسبه شده برپایه نسبت مساحت زیرپیک، v_{PA} (به فرمول‌های ۲ و ۳ مراجعه شود) در نظر گرفته شود.

جدول ۴- مقادیر توزیع t

P(99)	P(95)	P(90)	تعداد درجات آزادی f
۶۳٫۶۶	۱۲٫۷۱	۶٫۳۱	۱
۹٫۹۲	۴٫۳۰	۲٫۹۲	۲
۵٫۸۴	۳٫۱۸	۲٫۳۵	۳
۴٫۶۰	۲٫۷۸	۲٫۱۳	۴
۴٫۰۳	۲٫۵۷	۲٫۰۱	۵
۳٫۷۱	۲٫۴۵	۱٫۹۴	۶
۳٫۵۰	۲٫۳۶	۱٫۸۹	۷
۳٫۳۶	۲٫۳۱	۱٫۸۶	۸
۳٫۲۵	۲٫۲۶	۱٫۸۳	۹
۳٫۱۷	۲٫۲۳	۱٫۸۱	۱۰
۲٫۵۸	۱٫۹۶	۱٫۶۴	∞
P(x): درصد احتمال			

۸ محاسبه غلظت‌های هوای داخلی

غلظت‌های هوای داخلی از محلول‌های اندازه‌گیری مطابق فرمول ۷ تعیین می‌شوند:

$$c_A = \frac{m_{sol}}{V_A} \quad (۷)$$

که در آن:

c_A غلظت آنالیت در هوای داخلی برحسب میکروگرم بر متر مکعب؛

m_{sol} جرم آنالیت در محلول اندازه‌گیری برحسب میکروگرم؛

V_A حجم نمونه‌برداری برحسب مترمکعب.

غلظت‌های هوای داخلی از لوله‌های واجذب حرارتی مطابق فرمول ۸ تعیین می‌شوند:

$$c_A = \frac{m_{tube}}{V_A} \quad (۸)$$

که در آن:

c_A غلظت آنالیت در هوای داخلی برحسب میکروگرم بر متر مکعب؛

m_{tube} جرم آنالیت در لوله واجذب حرارتی برحسب میکروگرم؛

V_A حجم نمونه‌برداری تحت شرایط نمونه‌برداری برحسب مترمکعب.

۹ مشخصات عملکردی

۹-۱ حد تشخیص

حد تشخیص تجزیه‌ای (LOD) معمولاً به عنوان نسبت سیگنال به نویز ۳ به ۱ در جایی که نویز خط مبنای اثر جرمی خالص استفاده شده برای کمی‌سازی در یک پنجره بدون سیگنال متناظر با پهنای سیگنال ده برابر در نصف ارتفاع سیگنال قبل از سیگنال مورد انتظار اندازه‌گیری می‌شود، تعریف می‌شود. به دلیل اهمیت احتمالی مزاحمت‌های ناشی از مخلوط نمونه، برای تعیین حدود تشخیص باید از نمونه‌ها و نه استانداردها استفاده شود.

۹-۲ حد کمی‌سازی و مشکلات مربوط به مقادیر شاهد

حد کمی‌سازی تجزیه‌ای (LOQ) به صورت نسبت سیگنال به نویز ۹ به ۱ در اینجا محاسبه می‌شود. کاربرد باید حد کمی‌سازی را برپایه اندازه‌گیری‌های صحت‌گذاری تعیین کند.

LOD و LOQ عموماً به عوامل زیر بستگی دارند:

– حجم هوای نمونه‌برداری شده؛

– سطح کلی آلودگی هوا در آزمایشگاه؛

– حد تشخیص وسایل تحت شرایط تجزیه‌ای داده شده (شامل حساسیت آشکارساز، انتخاب‌پذیری و نسبت تقسیم)؛

- حجم نهایی محلول آنالیز (ویژه برای تعیین حدود تشخیص روش‌های استخراج با حلال)؛
- حجم تزریق (ویژه برای تعیین حدود تشخیص برای روش‌های استخراج با حلال)؛
- سطوح شاهد سیستم شامل جاذب و زمینه حلال.

حین آنالیز فتالات، حد کمی‌سازی توسط حضور و نوسانات مقدار شاهد میدانی (به جدول ۵ مراجعه شود) کنترل می‌شود. بنابراین تعیین حدود کمی‌سازی برپایه کالیبراسیون و اعلام آن‌ها به عنوان حدود کمی‌سازی، روش نامناسبی است. برای مقادیر شاهدهی که فراتر از نه برابر نویز است، حد کمی‌سازی روش به عنوان دو برابر مقدار شاهد میدانی مجموعه‌های نمونه (به زیربند ۱۰-۱ مراجعه شود) تعریف می‌شود. مقادیر اندازه‌گیری شده کم‌تر از حد کمی‌سازی مربوطه به عنوان «LOQ» مشخص می‌شوند. به عنوان یک اصل، مقدار عددی حد کمی‌سازی باید ثبت شود.

مقادیر شاهد میدانی باید با قیاس بند ۷ و بند ۸ محاسبه شده و به حجم نمونه‌برداری مربوطه ارجاع داده شوند. نتایج مقادیر شاهد میدانی باید برای تمام آنالیت‌ها به صورت جداگانه مستند شوند. آن‌ها به عنوان تصحیح نتایج استفاده نمی‌شوند بلکه تنها برای تفسیر بهتر مقادیر اندازه‌گیری استفاده می‌شوند.

جدول ۵- مثالی از مقدار متوسط شاهد آزمایشگاهی و مقدار زمینه (هوای محیط) حین نمونه‌برداری هوای داخلی به وسیله لوله‌های Tenax®TA

مقدار زمینه نسبت به ۷۰I μg/m ³	مقدار زمینه مطلق ng	مقدار شاهد آزمایشگاهی متوسط مطلق ng	ترکیب
< ۰,۰۰۷	< ۰,۵	< ۰,۵	DMP
< ۰,۰۰۷	< ۰,۵	< ۰,۵	DEP
< ۰,۰۰۷	< ۰,۵	< ۰,۵	DPP
۰,۰۱۱	۰,۸	< ۰,۵	DiBP
< ۰,۰۰۷	< ۰,۵	< ۰,۵	DBP
< ۰,۰۰۳	< ۰,۲	< ۰,۲	BBP
< ۰,۰۰۱	< ۰,۱	< ۰,۱	DCHP
۰,۰۶۳	۴,۴	۲,۰	DEHP

استانداردهای داخلی: D₄-DEHP, D₄-BBP, D₄-DBP

۳-۹ انحراف استاندارد تجدیدپذیری و انحراف استاندارد تکرارپذیری

یک آزمون گردشی برای صحه‌گذاری دو روش تجزیه‌ای برای هوای داخلی شرح داده شده در این استاندارد انجام شد [4]. نمونه‌های مورد نظر برای آزمون گردشی شامل:

- الف- یک محلول حاوی چهار فتالات برای اسپایک لوله‌های واجذب حرارتی Tenax® و/یا
- ب- یک لوله جذب Florisil® اسپایک شده با چهار فتالات است.

لوله واجذب حرارتی مطابق زیربند ۲-۴ و لوله واجذب Florisil® مطابق زیربند ۳-۴ آنالیز شدند. نتایج در جدول ۶ جمع‌آوری شدند. نتایج، قیاس‌پذیری دو روش را ثابت کردند. هرچند یکی از روش‌ها همیشه توسط آزمایشگاه‌ها برای اولین بار به کار می‌رفت، مقایسه مقادیر مرجع، عملی بودن هر دو روش و صحیح بودن نتایج را در محدوده واریانس قابل قبول اثبات می‌کند.

جدول ۶- نتایج آنالیز آزمون گردشی با مقدار مرجع مربوطه، مقدار میانگین، انحراف استاندارد نسبی و میانه

DEHP	BBP	DBP	DiBP	ترکیب
واجذب حرارتی				
۲۰۰	۱۵۰	۱۷۵	۱۷۵	مقدار مرجع mg/l
۱۷۵	۱۳۱	۱۹۱	۱۸۶	مقدار میانگین mg/l
۳۱	۴۲	۲۶	۲۳	انحراف استاندارد تجدیدپذیری نسبی $S_R\%$
۶۱۰	۷۵	۲۶	۲۹	میانگین انحراف استاندارد تکرارپذیری نسبی $S_r\%$
۱۸۲	۱۴۵	۱۷۸	۱۷۶	میانه mg/l
۷	۷	۷	۶	تعداد آزمایشگاه‌ها
استخراج با حلال				
۲۰۰	۱۵۰	۱۷۵	۱۷۵	مقدار مرجع mg/l
۱۶۳	۱۲۹	۱۸۴	۱۸۱	مقدار میانگین mg/l
۳۱	۳۵	۶۲	۶۰	انحراف استاندارد تجدیدپذیری نسبی $S_R\%$
۴۱	۵۲	۴۵	۵۴	میانگین انحراف استاندارد تکرارپذیری نسبی $S_r\%$
۱۸۳	۱۲۱	۱۷۸	۱۷۶	میانه mg/l
۸	۸	۸	۸	تعداد آزمایشگاه‌ها

یک آزمون گردشی برای آنالیز فتالات در سال ۲۰۰۵ توسط Health Office of Baden-Württemberg آلمان که یک محلول فتالات با غلظت مجهول ارسال شد، صورت گرفت. ۲۸ شرکت کننده نمونه‌ها را مطابق روش‌های داخلی مربوطه تجزیه کردند. نتایج در جدول ۷ نشان داده شده است. به علاوه یک نمونه غبار مخلوط شده از غبارهای خانگی مختلف الک شده تا ذرات $\leq 6.3 \mu m$ توسط ۲۶ شرکت کننده آنالیز شد. این نتایج در جدول پ-۲ نشان داده شده‌اند.

جدول ۷- نتایج آزمون گردشی تجزیه فتالات در محلول

انحراف استاندارد نسبی %	میانہ mg/l	مقدار میانگین mg/l	مقدار مرجع mg/l	
۱۵,۳۹	۱۰,۳۳	۱۰,۵۳	۱۰	DMP
۱۲,۶۶	۱۰۸,۶۲	۱۱۰,۰۴	۱۱۰	DEP
۹,۱۵	۸۲,۲۲	۸۲,۱۹	۸۰	DPP
۱۲,۴۳	۷۲,۸۰	۷۲,۷۰	۷۰	DBP
۲۲,۱۶	۵۹,۴۷	۶۲,۵۳	۶۰	DCHP
۶۵,۱۳	۳۹,۸۸	۴۵,۹۲	۴۰	BBP
۲۰,۸۳	۴۹,۹۷	۵۰,۷۵	۵۰	DEHP
۱۱,۵۰	۸۸,۳۳	۸۸,۰۸	۹۰	DNP _a
۲۰,۵۳	۱۱۳,۵۲	۱۱۴,۳۴	۱۲۰	DDP _a

یادآوری - n (تعداد آزمایشگاه‌ها) برابر ۲۸ است.
^a نتایج به آزمایشات با n ترکیب اشاره دارد.

۱۰ تضمین کیفیت

۱-۱۰ تصدیق روش و تعیین شاهد‌ها

به دلیل توزیع همه‌گیر خصوصاً نرم‌کننده‌های DEHP و DBP، DiBP و از آن‌جا که مقادیر اندازه‌گیری شده اغلب در گستره حد کمی‌سازی هستند، مقادیر شاهد نقش مهمی را برای آنالیز فتالات‌ها بازی می‌کنند. بنابراین اندازه‌گیری نتایج مقادیر شاهد میدانی به صورت پیوسته و ثبت نتایج (برای مثال با یک نمودار کنترل) به منظور شناسایی تغییرات مقدار شاهد توصیه می‌شود. مشکلات مربوط به تعیین مقادیر شاهد در پیوست ح شرح داده شده است.

۱-۱-۱۰ مقدار شاهد میدانی هوای داخلی

کل روش باید به صورت منظم و با هر مجموعه نمونه با تعیین مقادیر شاهد میدانی تصدیق شود. یک نمونه شاهد هوای داخلی، نمونه‌ای است که به روشی یکسان با نمونه واقعی اما بدون مکش هوا از میان تجهیزات نمونه‌برداری به دست آمده است. عوامل جاذب نباید برای مدت زمانی طولانی‌تر از مدت زمان مودنیاز برای

تعویض سر نمونه‌بردار در معرض هوای محیطی قرار گیرند. در این روش میزان شاهد میدانی نسبت به سایر عوامل می‌تواند نشان‌دهنده آلودگی‌های حین حمل و نقل و تنظیم نمونه‌برداری و تمام مراحل دیگر آنالیز باشد. مقادیر شاهد میدانی از نتیجه نمونه کم نمی‌شوند.

۱۰-۱-۲ مقدار شاهد آزمایشگاهی تجزیه‌ای

به‌علاوه، یک مقدار شاهد آزمایشگاهی از تمام آنالیت‌ها باید پس از تغییرات بزرگ‌تر روش تجزیه‌ای به وسیله یک نمونه مقدار شاهد که کل روش تجزیه‌ای شامل، استخراج، تمیزسازی و کمی‌سازی را پوشش می‌دهد، تعیین شود. این روش همچنین پس از آنالیز یک نمونه با مقادیری که از سطوح غلظتی قبلی با ضریب ۱۰ فراتر می‌روند، توصیه می‌شود.

۱۰-۲ اقدامات برای حداقل‌سازی مقدار شاهد

ثابت شده اقدامات زیر برای حداقل‌سازی مقادیر شاهدهی که به صورت قابل ملاحظه روی حد کمی‌سازی تاثیر دارند، مناسب است:

- درزبندی (برای مثال فویل آلومینیوم) مواد عملیاتی پس از گرمایش برای به حداقل رساندن ورود غبار؛
- تصدیق مقدار شاهد مواد شیمیایی و مواد عملیاتی، به ویژه حلال‌ها؛
- اتصالات و درزبندی‌های غیرقابل نفوذ محیط نمونه‌برداری نسبت به هوا در آزمایشگاه؛
- حمل و نقل و انبارش نمونه‌ها و محیط نمونه‌برداری در ظروف عاری از فتالات (فویل آلومینیوم، بطری‌های شیشه‌ای با درپوش‌های شیشه‌ای سنباده‌ای، بالن‌های با درپوش پیچی بدون درزبندی‌های مصنوعی)؛
- پرهیز از دستکش‌های پلاستیکی، برچسب‌ها، کرم‌های دست، ظروف کاغذی به ویژه کاغذ باطله و غیره؛
- استفاده از تجهیزات و مواد بدون فتالات برای مثال، دستکش‌های نخی، قطره‌چکان‌های پلی تترافلورواتیلن (PTFE) (برای مثال برکی مولتیپت^۱)، انبارش سوزن‌های تزریق در حلال‌های بدون مقادیر شاهد، تزریق بدون درپوش‌های غشایی (برای مثال مرلین میکروسیل^۲).

۱۰-۳ اسناد

پرسش‌نامه استاندارد ISO 16000-1 بهتر است برای مطالعات هوای داخلی استفاده شود. مثالی از یک پروتکل نمونه‌برداری به عنوان مستندسازی نمونه‌برداری اضافی در پیوست خ نشان داده شده است.

۱۱ مزاحمت‌ها

حین نمونه‌برداری، انتقال و آنالیز فتالات‌ها باید در نظر داشت که مواد متعدد و مواد عملیاتی با آنالیت‌های مورد بررسی همراه شده و بنابراین می‌توانند منجر به دخالت معنی‌داری در مقادیر شاهد شوند. اقدامات برای حداقل‌سازی مقادیر شاهد در بند ۱۰ شرح داده شده است.

1- Burky Multipipette
2- Merlin microseal

ترکیب متفاوت مواد مرجع تجاری موجود برای مخلوط‌های ایزومر مشکل خاصی را به وجود می‌آورد. عدم قطعیت‌های حین شناسایی و کمی‌سازی مخلوط‌های ایزومر در زیربند ۶-۱ شرح داده شده‌اند.

پیوست الف

(آگاهی دهنده)

اطلاعات عمومی در مورد فتالاتها

الف-۱ خصوصیات و حضور (تشکیل)

فتالاتها به صورت عمده، دی استرهای آلیفاتیک و ارتو-فتالیک اسید (۱،۲- بنزن دی کربوکسیلیک اسید؛ به شکل الف-۱ مراجعه شود) گوناگون می‌باشند. یک مرور کلی اخیر از تولید، کاربرد، خصوصیات ماده و مقررات قانونی در مرجع [9] کتابنامه موجود است. به صورت تقریبی، سالانه یک میلیون تن فتالات در اروپای غربی تولید می‌شود. بیش از ۹۰٪ فتالاتها به عنوان نرم‌کننده PVC نرم استفاده می‌شود. در سال ۲۰۰۴ سهم بازار نرم‌کننده‌های بدون فتالات در اروپای غربی ۷٪ بود. PVC نرم به صورت میانگین از ۳۰٪ تا ۳۵٪ نرم‌کننده تشکیل شده است. محصولات PVC نرم یا دارای PVC نرم تقریباً در تمام خانه‌ها وجود دارند. فرش، چرم مصنوعی، کاغذ دیواری، پرده حمام، کابل‌های برق، لوازم بچه، اسباب‌بازی کودک، مواد بسته‌بندی، کفش، لوازم ورزشی و تفریحی، همین‌طور پانل داخلی وسایل نقلیه موتوری نیز می‌توانند حاوی فتالات باشند. محصولات پزشکی متعدد مانند کیسه خون و شلنگ آن نیز از PVC نرم تشکیل شده‌اند.

پنج تا از بیشترین فتالات‌هایی که استفاده می‌شوند DiDP، DiNP، DEHP، DBP و BBP هستند. مرور کلی مهم‌ترین فتالاتها، مخفف آنها و چندین خصوصیات مواد مرتبط را می‌توان در جدول الف-۱ یافت. این فتالاتها را می‌توان در هوای داخلی، آزمون نمونه‌های اخذشده توسط دستمال‌های آغشته به حلال یا در غبار خانگی به وسیله روش تجزیه‌ای تعیین شده در این استاندارد تعیین کرد.

DEHP برای مدت زمان طولانی فتالاتی بوده که بیشترین استفاده را داشته است. مصرف آن در اروپای غربی حدود ۴۶۰۰۰۰ t در سال ۱۹۹۹ بوده که نزدیک ۴۲٪ مصرف کل نرم‌کننده‌ها بوده است. این سهم در سال ۲۰۰۴ در مصرف کل نرم‌کننده تقریبی تا ۲۲٪ افت پیدا کرد. DEHP تا حدود ۹۷٪ به عنوان نرم‌کننده در PVC استفاده می‌شود. تاثیرات بر افزایش باروری، تولیدمثل و زاد و ولد هم‌چنین در مطالعات تجربی روی حیوانات در مورد DEHP، BBP و DBP با این نتیجه همراه بود که این سه فتالات طبق دستورالعمل EU ۶۷/۵۴۸/EEC به عنوان ماده سمی برای تولیدمثل (خطرناک برای تولیدمثل) و از این رو به عنوان مواد خطرناک طبقه‌بندی شده‌اند.

DiNP و DiDP مخلوط‌های ایزومری بوده که به صورت بالقوه حاوی ایزومرهای متداول هستند. DiNP مخلوطی از استرهای ارتو-آلیفاتیک اسید با الکل‌های C₈-C₁₀ (غنی از C₉) است. به دلیل روش‌های تولید مختلف، دو مخلوط مختلف DiNP که در مقدار ایزومرشان اختلاف دارند، به صورت تجاری موجودند. در مورد DiDP، مخلوط ایزومر حاوی استرهای ارتو-آلیفاتیک اسید با الکل‌های C₉-C₁₁ (غنی از C₁₀) است. مقدار دقیق مخلوطها برای DiNP و DiDP معلوم نیست. DiNP و DiDP در حال حاضر بیشترین

فتالات‌های استفاده شده در اروپا هستند. سهم معمول مصرف نرم‌کننده‌ها در سال ۲۰۰۴، ۵۸٪ بوده است. این مقدار متناظر با ۵۸۰۰۰۰ t می‌باشد.

هر دو فتالات به صورت عمده در کاربردهای PVC استفاده شده و به صورت جزیی در سال‌های اخیر جایگزین DEHP شده‌اند.

در سال ۲۰۰۴، مصرف BBP در اروپا تقریباً ۱۹۵۰۰ t بوده است. تقریباً ۶۰٪ به عنوان نرم‌کننده‌های PVC استفاده شده‌اند. حدود ۴۰٪ در دیگر پلیمرها برای مثال درزبندهای برپایه پلی‌سولفید، پلی‌آمید و آکریل، همین‌طور چسب‌ها، رنگ‌ها و جلاها استفاده شده است.

تقریباً ۲۶۰۰۰ t از DBP در سال ۱۹۹۸ در اروپا تولید شد. حدود ۳۰٪ DBP در تولید رنگ‌ها، پراکنش‌ها، جلاها و چسب‌ها به کار رفت. به‌علاوه DBP به همراه DEP در برخی کیسول‌های پزشکی به کار می‌روند. مواد آرایشی حاوی DMP و DEP هستند.

فتالات‌های DBP، DiBP و DEHP در زباله و محصولات بازیافتی خصوصاً کاغذ باطله در گستره قسمت در میلیون وجود دارند. آلودگی کاغذ باطله و ریسک آلودگی مرتبط باید حین نمونه‌برداری و آنالیز در نظر گرفته شود.

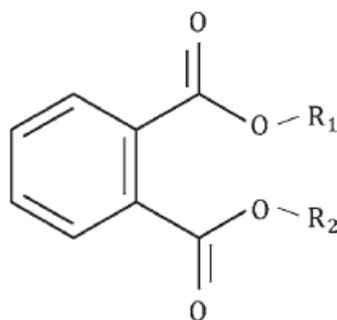
جدول الف-۲ مثال‌هایی برای مقادیر فتالات در نمونه‌های هوای داخلی از یک تحقیق در معرض قرارگیری بدون هیچ ارجاعی به یک موقعیت خاص ارائه می‌دهد. [11]. پردازش با واجذب حرارتی مطابق زیربند ۴-۲ رخ می‌دهد.

جدول الف-۱- مهم‌ترین فتالات‌ها و خصوصیات فیزیکی انتخاب شده

ترکیب	مخفف	شماره CAS	فرمول شیمیایی	نقطه جوش ^a °C
دی متیل فتالات	DMP	131-11-3	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	۲۸۱ تا ۲۸۴
دی اتیل فتالات	DEP	84-66-2	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	۲۹۸ تا ۳۰۲
دی-n-پروپیل فتالات	DPP	131-16-8	C ₁₄ H ₁₈ O ₄	۳۱۷٫۵
دی ایزو بوتیل فتالات	DiBP	84-69-5	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	۲۹۶٫۵
دی-n-بوتیل فتالات	DBP	84-74-2	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	۳۴۰
بنزیل-n-بوتیل فتالات	BBP	85-68-7	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	۳۷۰
دی سیکلوهگزیل فتالات	DCHP	84-61-7	C ₂₀ H ₂₄ O ₄	۴۳۶
دی (۲-اتیل هگزیل فتالات)	DEHP	117-81-7	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	۳۸۵
دی (n-اکتیل فتالات)	DOP	117-84-0	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	۳۸۵
دی فنیل فتالات	DPhP	84-62-8	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	۴۰۵
دی ایزونونیل فتالات (مخلوط ایزومر)	DiNP	28553-12-0 68515-48-0	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	۲۷۰ تا ۲۸۰ (در hPa) (۲۷)
دی ایزو دسیل فتالات (مخلوط ایزومر)	DiDP	26761-40-0 68515-49-1	C ₂₈ H ₄₆ O ₄	۲۵۵ (در hPa)

نقطه جوش ^a °C	فرمول شیمیایی	شماره CAS	مخفف	ترکیب
	C ₃₀ H ₅₀ O ₄	85507-79-5	DiUP	دی ایزو آن دسیل فتالات (مخلوط ایزومر)
				استانداردهای داخلی
۳۲۰	C ₁₄ H ₁₄ O ₄	131-17-9	DAIP	دی آلیل فتالات
۲۸۴	C ₁₀ H ₆ D ₄ O ₄	93951-89-4	D4-DMP	D4-دی متیل فتالات
۲۹۸ دوباره ۲۹۹	C ₁₂ H ₁₀ D ₄ O ₄	93952-12-6	D4-DEP	D4-دی اتیل فتالات
۳۴۰	C ₁₆ H ₁₈ D ₄ O ₄	93952-11-5	D4-DBP	D4-دی-n-بوتیل فتالات
۳۷۰	C ₁₉ H ₁₆ D ₄ O ₄	93951-88-3	D4-BBP	D4-بنزیل-n-بوتیل فتالات
۳۸۴	C ₂₄ H ₃₄ D ₄ O ₄	93951-87-2	D4-DEHP	D4-دی (۲-اتیل هگزیل) فتالات
۳۸۴	C ₂₄ H ₃₄ D ₄ O ₄	93952-13-7	D4-DOP	D4-دی (n-اکتیل) فتالات

^a منبع: DCHP: www.chemicalbook.com; استانداردهای نشان دار: ایزوتوپ‌های کربن/دوتریم/نیتروژن Inc., Quebec, Canada, <http://www.cdnisotopes.com>; [10] GESTIS.



راهنما:

R₁ استخلاف‌های آلیفاتیک

R₂ استخلاف‌های آروماتیک

شکل الف-۱- ساختار پایه فتالات‌ها

الف-۲ رهايش و رفتار زيست محيطي

جدول الف-۲- مقادير فتالات در نمونه‌هاي هواي داخلي برحسب $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (n برابر ۳۴)؛ حد کمي سازي LOQ همیشه $0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ، LOQ براي DEHP برابر $0.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$

ترکيب	عدد نمونه □ LOQ	مقدار میانگین	ميانه	حداقل	حداکثر	۹۵ %
DMP	۳۴	۰,۳۴	۰,۱۷	۰,۰۳	۱,۸۰	۱,۵۰
DEP	۳۴	۰,۳۶	۰,۳۲	۰,۱۱	۰,۹۰	۰,۷۷
DiBP	۳۴	۰,۶۶	۰,۶۶	۰,۱۳	۲,۰۰	۱,۳۳
DBP	۳۴	۰,۷۶	۰,۵۹	۰,۰۹	۲,۳۰	۱,۸۵
BBP	۱۱	۰,۰۱	۰,۰۰۵	۰,۰۱	۰,۰۴	۰,۰۴
DEHP	۳۴	۲,۶۴	۲,۱۵	۰,۲۶	۱۱,۰	۹,۶۵

فتالات‌ها و ديگر نرم‌کننده‌ها فقط به صورت فیزیکی درون بافت پلیمر توزیع شده و هیچ پیوند شیمیایی ندارند. از این رو، فتالات‌ها می‌توانند به آرامی ولی به صورت پیوسته در حین کاربرد به بیرون منتشر شده و بنابراین در هوای محیط تبخیر شوند. به استثنای DMP فرار، فتالات‌ها ترکیبات آلی نیمه فرار (SVOC)^۱ می‌باشند. از این رو، آن‌ها تمایل خاصی برای جذب روی ذرات هوا را دارند. بنابراین فتالات‌ها را می‌توان در فضاهای داخلی و نه تنها در هوای داخلی (5][6][7][11][12][13])، بلکه همچنین در غبار خانگی یافت [6][7][8][9][13]. به‌علاوه حین تولید، پردازش و بسته‌بندی غذا، فتالات‌های محلول در چربی می‌توانند مستقیماً وارد زنجیره غذایی شوند. مواجهه جمعیت اروپا با هشت فتالات به تفصیل در مرجع [14] کتاب‌نامه آمده است. مواجهه اصلی جمعیت عمومی با فتالات از طریق مواد غذایی و استنشاق است. برای DEP و DBP قرارگیری نوجوانان و بزرگسالان در معرض فتالات بیشتر از طریق جذب پوستی، محصولات مراقبت از بدن و مواد آرایشی و بهداشتی است. در مورد شیرخواران و نوزادان، ورود DEHP و DiNP اغلب از راه دهان است زیرا نرم‌کننده‌های اسباب‌بازی و لوازم بچه می‌توانند در بزاق حل شوند. به‌علاوه، از جذب دهانی غبار خانگی نیز نمی‌توان صرف‌نظر کرد. فتالات‌ها به‌طور مستقیم از طریق کاربرد محصولات پزشکی مانند شیلنگ، سرشیلنگ و کیسه‌های خون وارد جریان خون می‌شوند.

علاوه بر پخش مستقیم (برای مثال از طریق آفت‌کش‌ها)، رهايش فتالات‌ها از مواد در محیط بیرونی از طریق تبخیر، آب‌شستگی و پوسیدگی رخ می‌دهد. فتالات‌ها می‌توانند از فواصل دور توسط هوا منتقل شوند. بنابراین، این مواد به صورت جهانی توزیع می‌شوند. در آب، فتالات‌ها روی مواد شناور جذب سطحی می‌شوند. DEHP و ديگر فتالات‌ها تحت شرایط بی‌هوازی پایدار بوده و بنابراین به شدت روی رسوبات تجمع می‌یابند.

1 - Semivolatile organic compound

الف-۳ پیش‌زمینه قانونی

فتالات‌های DEHP، BBP و DBP موجود در اسباب‌بازی‌ها و لوازم بچه هم‌اکنون در کل اتحادیه اروپا (دستورالعمل 2005/84/EU مورخ ۲۰۰۵/۱۲/۱۴) ممنوع هستند. به‌علاوه، کاربرد DiNP، DiDP و DOP در اسباب‌بازی‌ها و لوازم بچه که می‌توانند به دهان برده شوند، ممنوع است. در آماده‌سازی‌هایی مانند رنگ‌ها و جلاها که مورد قبول مصرف‌کنندگان نهایی خصوصی هستند و نیز محصولات آرایشی، DEHP، BBP و DBP نیز هم‌اکنون در کل اتحادیه اروپا ممنوع است. جایگزین‌های مواد بدون نرم‌کننده در حال حاضر برای اغلب محصولات PVC وجود دارند. پلاستیک‌های برپایه پلی‌اولفین مانند پلی‌اتیلن (PE) یا پلی‌پروپیلن (PP) عموماً بدون نرم‌کننده هستند.

پیوست ب

(آگاهی دهنده)

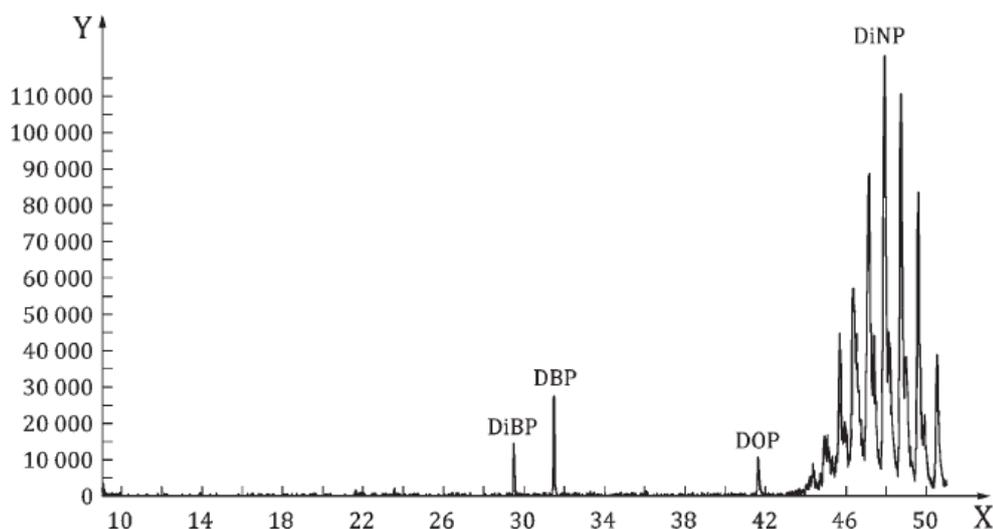
غربال‌گری فتالات‌ها در آزمون‌های نمونه‌های اخذشده توسط دستمال‌های آغشته به حلال

ب-۱ راهبرد اندازه‌گیری

دلیل بررسی‌های صورت گرفته با نمونه‌های اخذ شده توسط دستمال‌های آغشته به حلال می‌تواند موارد زیر باشد:

- غربال‌گری بررسی‌ها به سمت محلی‌سازی و شناسایی منابع (به شکل ب-۱ مراجعه شود)؛
- تشخیص آلودگی‌های سطحی احتمالی؛
- مشکلات غبارآلودگی («گردوغبار سیاه»).

غلظت‌های فتالات در نمونه‌های اخذشده توسط دستمال‌های آغشته به حلال از سطوح مواد خنثی بدون فتالات غالباً در گستره $1 \mu\text{g}/\text{m}^2$ تا $1000 \mu\text{g}/\text{m}^2$ است. درمورد نمونه‌های غبارآلوده، غلظت‌های بالاتر به صورت نمایی می‌تواند ایجاد شود (خصوصاً برای DEHP اندکی بزرگ‌تر از $10 \text{ mg}/\text{m}^2$). به دلیل این گستره غلظتی گسترده، دستورالعمل‌های پردازش زیر و نمونه عملی کاملاً مشخص هستند (به جدول ب-۱ مراجعه شود).



راهنما:

X زمان بازداری

Y قدرت سیگنال

شکل ب-۱- کروماتوگرام اثر یونی ($m/z = 149$) یک نمونه پاک‌کننده با پوشش دیواره حاوی فتالات (آنالیز غربال‌گری بدون IS)

ب-۲ انتخاب یک سطح برای نمونه برداری

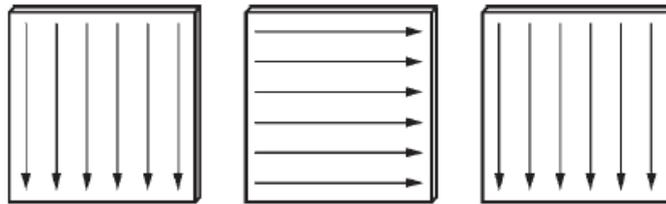
انتخاب یک سطح نمونه برداری شده باید به درستی تنظیم و مستندسازی شود. توصیه می شود نمونه برداری نمونه های اخذ شده توسط دستمال های آغشته به حلال ترجیحا روی سطوح بدون جذب سطحی (شیشه، فلز، سرامیک، پلاستیک و غیره) انجام شوند. سطح نمونه برداری شده به کار اندازه گیری و غلظت مورد انتظار بستگی دارد. این سطح بهتر است حدود $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ باشد.

پیشنهاد می شود پیش از نمونه برداری سطح انتخابی را به منظور بررسی مقاومت در برابر حلال، آزمون کنید.

ب-۳ نمونه برداری و تثبیت شرایط نمونه اخذ شده توسط دستمال های آغشته به حلال

ب-۳-۱ نمونه برداری

نمونه برداری را باید با استفاده از دستمال های بدون فتالات انجام داد. مشخص شده پشم آلومینیوم اکسید استریل شده با گرمایش یا دستمال های پاک کننده پیش استخراج شده مناسب هستند. دستمال با یک حلال مناسب (TBME، تولوئن، اتانول) بسته به مقاومت سطح در برابر حلال مرطوب می شود. سطح انتخابی با مواد مرطوب شده با تشکیل کمی لایه های همپوشانی کننده با استفاده از انبرک یا سیم چین تمیز سه بار پاک می شود (به شکل ب-۲ مراجعه شود). فرآیند در صورت لزوم روی همان سطح با حلال دوم تکرار می شود. به همین صورت، دستمال های بارگذاری نشده که به همان روش مرطوب شده اند، به عنوان نمونه شاهد برداشته می شوند. نمونه ها به منظور جلوگیری از آلوده شدن، محکم بسته بندی می شوند (برای مثال در فویل آلومینیوم یا بطری شیشه ای).



شکل ب-۲- نمونه برداری از نمونه های اخذ شده توسط دستمال های آغشته به حلال

جدول ب-۱- مقادیر فتالات در نمونه های اخذ شده توسط دستمال های آغشته به حلال که حین اندازه گیری بدون هیچ ارجاعی به یک موقعیت خاص یک شیشه پنجره (450 cm^2) را تشکیل می دهند.

نمونه ۳	نمونه ۲	نمونه ۱	ترکیب
< LOQ	< LOQ	< LOQ	DMP
< LOQ	< LOQ	< LOQ	DEP
< LOQ	< LOQ	< LOQ	DBP
< LOQ	< LOQ	< LOQ	BBP
۷۷	۵۸	۱۲	DEHP
< LOQ	< LOQ	< LOQ	DOP
حد کمی سازی (LOQ) برابر با $1 \mu\text{g}/\text{m}^2$			

ب-۳-۲ استخراج و آنالیز (نمونه عملی)

چنانچه دستمال پس از نمونه برداری در بطری شیشه‌ای بسته‌بندی شده باشد، توصیه می‌شود استخراج را به طور مستقیم در این بطری‌ها انجام داده و دستمال‌ها را به هیچ ظرف دیگری منتقل نکنید. به طور جایگزین، نمونه‌ها در آزمایشگاه به بالن‌های شیشه‌ای یا بطری‌های شیشه‌ای (حجم ۵۰ ml) منتقل شده و با ۲۰ ml حلال و ۱۰ µl محلول استاندارد داخلی با غلظت ۱۰۰ mg/l مخلوط می‌شوند. بالن‌ها یا بطری‌ها بسته شده، به طور موثر تکان داده شده و در یک حمام فراصوت به مدت ۳۰ min عمل‌آوری می‌شوند. ۱۰ ml محلول شفاف رویی تحت کنترل خلا به حجم ۰/۵ ml کاهش می‌یابد. بهتر است توجه کنید که حجم در این فرآیند تا خشک شدن کاهش نیابد. غلظت استاندارد داخلی در مقادیر محصول استخراج غلیظ در اینجا ۱/۰ mg/l است. محصول استخراج غلیظ آنالیز می‌شود.

نمونه عملی شرح داده در اینجا برای گستره غلظت ۵ µg/m² تا ۱۰۰۰ µg/m² برای یک سطح نمونه‌برداری ۱۰ cm × ۱۰ cm مناسب است. اگر حتی غلظت‌های بالاتری در نمونه‌های اخذ شده توسط دستمال‌های آغشته به حلال یافت شده یا پیش‌بینی شوند، مقدار استاندارد داخلی و حلال و نیز غلیظ‌سازی مایع شفاف رویی باید تنظیم شود.

چنانچه غلظت‌های بسیار بالای فتالات در نمونه‌های اخذ شده توسط دستمال‌های آغشته به حلال مورد انتظار باشد، چون این حالت می‌تواند با مشکلاتی مانند مشکلات «غبارآلودگی» همراه باشد، دستمال‌ها می‌توانند هم‌چنین در ابتدا با (برای مثال ۲۰ ml) حلال بدون افزایش استاندارد داخلی استخراج شوند. متعاقباً، یک نمونه کوچک از محلول شفاف رویی (حداکثر ۱۰۰ µl) برای آنالیز برداشته شده و غلظت تقریبی محاسبه می‌شود. سپس مقدار مودنیاز استاندارد داخلی و حلال، به همراه ضریب تغلیظ، می‌توانند بر اساس این اطلاعات تعیین شوند. با این وجود، پس از افزایش استاندارد داخلی، نمونه باید مجدداً به طور موثری تکان داده شده و در حمام فراصوت به مدت ۳۰ min عمل‌آوری شود. این روش خصوصاً در موارد غلظت‌های بسیار بالای مورد انتظار در نمونه‌های اخذ شده توسط دستمال‌های آغشته به حلال قابل توصیه بوده و خطای حجم پیش‌آمده قابل صرف‌نظر کردن است.

ب-۴ محاسبه نتایج

به شرط آن که عرض از مبدا به طور قابل ملاحظه‌ای از صفر اختلاف نداشته باشد، فرمول ب-۱ معتبر است:

$$m = \frac{v_{PA}}{b} \quad (\text{ب-۱})$$

که در آن :

m جرم آنالیت در محصول استخراج نمونه برحسب میکروگرم؛

v_{PA} نسبت مساحت زیرپیک محاسبه شده؛

b شیب تابع کالیبراسیون برحسب عکس میکروگرم است.

نتیجه نهایی، غلظت C_A ترکیب بررسی شده روی سطح نمونه‌برداری شده با فرمول ب-۲ محاسبه می‌شود:

$$c_A = \frac{m}{A}$$

(ب-۲)

که در آن:

c_A غلظت ترکیب بررسی شده روی سطح نمونه برداری شده بر حسب میکروگرم بر متر مربع؛

m جرم آنالیت در محصول استخراج نمونه بر حسب میکروگرم؛

A سطح نمونه برداری شده بر حسب متر مربع است.

پیوست پ

(آگاهی‌دهنده)

غربال‌گری فتالات‌ها در غبار خانگی

پ-۱ تعریف و مشخصات غبار خانگی

غبار از تعدادی منابع طبیعی و انسان‌زاد^۱ نشات گرفته و بنابراین، به صورت قابل ملاحظه‌ای در ترکیب شیمیایی و زیستی تغییر می‌کند. به‌علاوه خصوصیات فیزیکی غبار اهمیت دارد، چون اندازه ذرات منفرد تاکنون مهم‌ترین مورد بوده است. ذرات تا قطر آیرودینامیک^۲ حدود $30 \mu\text{m}$ اساساً به عنوان مواد ذره‌ای معلق در هوا در نظر گرفته می‌شوند، در حالی که ذرات بزرگ‌تر، عموماً به شکل رسوب غبار ته‌نشین می‌شوند.

در متن این استاندارد، اصطلاح «غبار خانگی» به معنی تمام انواع ذراتی است که در درون ساختمان به شکل رسوب برای تعیین حدود این اصطلاح «مواد ذره‌ای معلق» به کار می‌روند. غبار ممکن است جامداتی از مواد معدنی یا آلی با بیش‌ترین تغییر باشد که می‌تواند منشأ طبیعی یا سنتزی داشته باشد. این اصطلاح فقط برای قسمت‌هایی نیست که از درون همان ساختمان نشات می‌گیرند، بلکه ممکن است از بیرون نیز وارد شوند.

اجزای ریزتر (ظریف‌تر) فلس‌های پوست و موی حیوانات و انسان‌ها، سایش منسوجات و اتصالات (برای مثال الیاف لباس‌ها و فرش)، مواد معدنی مانند، ماسه، گل و خاک رس، خرده ریز غذایی و ذرات دوده و غبارهای ناشی از فرآیندهای احتراق (دود) و میکروارگانیسم‌ها، هاگ قارچ و گرده نیز وجود دارند. اجزای درشت‌تر شامل قسمت‌های گیاه مانند برگ و برگ‌های سوزنی، پوشش موی مانند روی گیاه، سنگ و ماسه است. بنابراین غبار خانگی شامل ذرات دارای قطر در گستره زیر میلی‌متر و در گستره چند میلی‌متر با اشکال گرد، چند وجهی یا الیافی به صورت مساوی است.

علاوه بر توزیع اندازه ذرات، مقدار مواد آلی و معدنی در غبار خانگی نیز تغییر می‌کند. غبار خانگی ناشی از کودکستان اغلب متشکل از مواد معدنی مانند ماسه، گل و خاک رس ناشی از چاله‌های شنی است. غبار خانگی ناشی از اقامتگاه صاحبان حیوانات که هم‌زمان سایش سنگینی از فرش را دارند، می‌تواند انحصاراً از منشاء مواد آلی باشد. بنابراین مقدار مواد آلی (اندازه‌گیری شده با اتلاف وزن در اثر اشتعال) در غبار خانگی می‌تواند بین $5\% <$ و $95\% >$ باشد [20]. با توجه به تجزیه‌های فتالات در غبار خانگی، باید توجه ویژه‌ای به این حقیقت داشت که ذرات پلاستیکی در محدوده نمونه غبار می‌تواند منجر به مقادیر فتالات افزایش یافته (نتایج مثبت غلط) شود.

1- Anthropogenic

2- Aerodynamic

از آنجا که مواد نشات گرفته از اغلب منابع مختلف با زمان در گرد و غبار تجمع می‌یابند، خصوصا «سن» غبار خانگی، که زمان نشستن غبار روی زمین است روی سطح مقادیر مواد، تاثیر می‌گذارد. در این استاندارد، تمایزی بین غبار قدیمی و تازه وجود دارد. غبار قدیمی سن نامعلومی داشته و اغلب ممکن است روی سطوح اتصالات (قفسه‌ها و غیره) یافت شود. غبار تازه در اینجا به عنوان غباری است که سن آن به وسیله طرح اندازه‌گیری تعیین شده و دقیقا معلوم است (معمولا یک هفته). همچنین، به کارگیری روش‌های نمونه‌برداری مختلف، روی نتایج مطالعات غبار خانگی و اجزای تشکیل‌دهنده آن تاثیر می‌گذارد. با توجه به مطالعه اخیر انجام شده روی اجزای سازنده در غبار خانگی جمع‌آوری شده، بهتر است برای مثال در نظر گرفته شود که حین نمونه‌برداری از سطح توسط خلا، اتلاف می‌تواند برای موادی رخ دهد که به دلیل تبخیر از بافت در حین نمونه‌برداری، فشار بخار به اندازه کافی بالا دارند.

پ-۲ راهبرد اندازه‌گیری

دلیل بررسی نمونه‌های گرد و غبار خانگی می‌تواند برای مثال موارد زیر باشد:

- بررسی‌های غربال‌گری برای پیش‌ارزیابی آلودگی؛

- جهت‌گیری اندازه‌گیری‌ها برای تعیین کیفی طیف فتالات.

نمونه‌برداری از غبار خصوصا در تعیین ترکیبات نیمه‌فرار که ترجیحا در غبار جمع می‌شوند، به کار می‌رود. این روش به عنوان یک روش غربال‌گری برای تعریف طیف فتالات به کار رفته و می‌تواند وجود منابع را مشخص کند. در طول بررسی غبار قدیمی، باید در نظر گرفت که آلودگی ممکن است توسط منابعی که دیگر موجود نیستند، ایجاد شده باشد.

در حین نمونه‌برداری از غبار خانگی، توزیع جامع فتالات‌ها باید به‌منظور اجتناب از آلودگی نمونه، در نظر گرفته شود. نکات بند ۱۰ باید به طور ویژه برآورده شود. به این دلایل، ویژگی‌های آماده‌سازی زیر و نمونه عملی، کاملا نشان‌دهنده هستند (به زیربند پ-۱ مراجعه شود). جدول پ-۱ مثال‌هایی را برای غلظت‌های معمول فتالات در نمونه‌های غبار الک‌کننده تامین می‌کند [13]. منابع اولیه DEHP، DBP و BBP را به وسیله نمونه‌های اخذ شده توسط دستمال‌های آغشته به حلال می‌توان شناسایی کرد. غلظت‌های غبار اندازه‌گیری شده ثابت می‌کنند که شناسایی منبع به وسیله آنالیز غبار بی‌نهایت مشکل است.

حداقل یک ترکیب استاندارد داخلی برای نمونه‌های هوا، دو ترکیب استاندارد داخلی برای نمونه‌های غبار خانگی و نمونه‌های اخذ شده توسط دستمال‌های آغشته به حلال مودنیاز است.

پ-۳ وسایل، مواد کاری و مواد شیمیایی برای نمونه‌برداری و تجزیه‌ها

پ-۳-۱ صافی، صافی لیف شیشه‌ای، قطر ۵۰ mm تا ۸۰ mm (مطابق با سیستم نمونه‌برداری)، بدون چسب، تثبیت شرایط شده به صورت زیر:

حرارت دادن تا دمای ۵۰۰°C به مدت ۲ h، خنک‌سازی در ظرف انتقال، توزین (با درستی ± 0.1 mg)، نگه‌داری در ظرف انتقال

پ-۳-۲ ظرف انتقال برای صافی‌ها، ظرف مناسب بدون فتالات، برای مثال، پتری‌دیش ساخته شده از شیشه با قطر مناسب

- پ-۳-۳ لوله‌های شیشه‌ای سنباده‌ای، برای جذب نمونه غبار برای استخراج بعدی
- پ-۳-۴ حلال، برای مثال ترشیوبوتیل متیل اتر (TBME) یا تولوئن، بدون مقادیر شاهد برای آنالیز باقی‌مانده
- پ-۳-۵ حمام فراصوت
- پ-۳-۶ سانتریفیوژ

پ-۴ آماده‌سازی محل برای نمونه‌برداری

پیش از نمونه‌برداری از غبار تازه، در یک فاصله زمانی معین (برای مثال یک هفته)، تمام ناحیه‌ای که قرار است بعداً نمونه‌برداری شود، با دستمال مرطوب کاملاً تمیز می‌شود. این تمیز کردن کامل برای ایجاد یک حالت اولیه تجدیدپذیر به کار می‌رود. در زمان بین تمیزکاری و نمونه‌برداری، توصیه می‌شود سطح مورد نمونه‌برداری بیشتر تمیز نشود. چنانچه نتیجه تجزیه‌ای برای تصمیم‌گیری استفاده می‌شود، تمیزکاری کامل باید توسط موسسه حقوقی اندازه‌گیری انجام شود. انتخاب سطح مورد نمونه‌برداری بهتر است در محل با دقت و با توجه به بیش‌ترین امکان تعمیر و با در نظر گرفتن مشکلات ویژه انجام شود و انتخاب انجام‌شده باید مستندسازی شود. مواد به دست آمده برای هر گونه اهداف کنترل به عنوان نمونه مرجع نگه‌داری می‌شود.

به طور جایگزین، یک ناحیه نمونه‌برداری بدون آلودگی را می‌توان با پوشش فویل آلومینیوم که می‌تواند پس از یک فاصله زمانی معین (مثلاً یک هفته) بررسی شود، آماده کرد.

پ-۵ نمونه‌برداری

نمونه‌برداری می‌تواند با مکش غبار با استفاده از یک رابط نمونه‌برداری مناسب بر روی جاروبرقی (مثلاً سر نمونه‌بردار اصلاح‌شده مجهز به فیلترهای لیف شیشه‌ای ۵ cm تا ۸ cm) یا استفاده از سامانه‌های صافی تخت انجام شود.

ناحیه نمونه‌برداری بهتر است حداقل 2 m^2 بوده و به آهستگی به روش لایه‌ای مکش شود. تنها کف‌پوش‌ها و سطوح صاف عاری از فتالات برای نمونه‌برداری مناسب هستند. زمانی که نمونه غبار خانگی از کف‌پوش‌ها برداشته می‌شود، بسته به شرایط پوشش کف، در حین فرایند خلاء، نه تنها ذرات از سطح پوشش کف بلکه همچنین ذرات هرگونه اتصال باز و فضای واسط کف، ممکن است جذب شوند. این موضوع مهم است به ویژه اگر مواد شالوده کف حاوی موادی باشند که قرار است در غبار خانگی تعیین شوند. مشخص کردن مکان نمونه‌برداری همچنین مواد و شرایط سطح نمونه‌برداری برای گزارش آزمون (به پیوست خ مراجعه شود) ضروری است.

حداقل نمونه وزن شده مقدار غبار استفاده شده برای استخراج بهتر است حدود 50 mg باشد. مواد بیگانه نوعی مانند گیره کاغذ، باقی‌مانده فویل یا مواد مشابه با استفاده از انبرک جدا می‌شوند.

از امکان آلودگی با کیسه جاروبرقی استفاده شده و/یا مواد کیسه جاروبرقی برای آنالیز کیسه‌های جاروبرقی ارسالی نمی‌توان اجتناب کرد. حتی چنانچه مواد کیسه‌های جاروبرقی استفاده نشده بررسی می‌شوند، به موازات آن یک مقدار کور ایجاد شده برای مثال با جاروبرقی ممکن است. به این دلیل، بررسی کیسه‌های

جاروبرقی ارسالی بدون توجه به فتالاتها و دیگر نرم‌کننده‌ها منطقی نیست.

پ-۶ مقدار شاهد وسایل برای نمونه‌برداری از غبار خانگی

برای نمونه‌برداری غبار خانگی، مقادیر شاهد میدانی به دلیل درجه بالای تغییرپذیری به ندرت قابل تحقق هستند. ایجاد یک مقدار شاهد وسایل به هر حال برای صحت‌گذاری سامانه نمونه‌برداری در مورد یک کاربرد جدید یا تغییر یک جزء سامانه (مثلا برای کیسه‌های جاروبرقی) مودنیاز است. چنین مقدار شاهدهی به روشی مشابه با نمونه واقعی به دست می‌آید. مقدار مناسبی از یک پودر بدون فتالات (مثلا سیلیکاژل یا بنتونیت^۱) از یک سطح بی‌اثر به جای غبار خانگی مکش می‌شود.

پ-۷ آماده‌سازی نمونه

صافی لیف شیشه‌ای در معرض قرار گرفته، مجدداً وزن می‌شود (با درستی ± 0.1 mg). پس از آن، صافی لیف شیشه‌ای و غبار به طور کامل به ظرف استخراج منتقل می‌شوند. نمونه با مقدار مناسبی از استاندارد داخلی اسپایک شده و با حلال مناسب مخلوط می‌شود [6] و [8]. سپس نمونه برای ترشدگی کامل به طور موثری تکان داده شده، به مدت ۱۵ min در یک حمام فراصوت استخراج شده و متعاقباً (در صورت نیاز) سانتریفیوژ می‌شود. یک کسر حجمی از محلول استخراج به یک ویال نمونه‌بردار خودکار منتقل شده و برای آنالیز GC-MS استفاده می‌شود (بند ۶). یک غلظت نوعی استاندارد داخلی در محصول استخراج برای مثال ۱ mg/l است.

فتالات‌های با غلظت پایین‌تر به وسیله آنالیزهای GC-MS مطابق بند ۶ از این محصول استخراج خام تعیین می‌شوند. برای مثال DEHP عموماً به رقیق‌سازی بیش‌تری نیاز دارد.

ثابت شده که TBME و تولوئن به عنوان حلال‌های استخراج مناسب هستند. استفاده از حلال دیگر با قطبیت کم امکان‌پذیر است. حلال‌های غیرقطبی (برای مثال هگزان) مناسب نیستند. با این وجود باید تضمین داده شود که حلال مورد استفاده برای کالیبراسیون و تعیین کروماتوگرافی گازی محلول نمونه‌برداری یکسان هستند.

استفاده از استخراج‌کننده‌های خودکار (برای مثال ASE) ممکن است. مزیت آن در حجم‌های محدود شده حلال و مقدار تکرارپذیر شاهد است. یک تثبیت شرایط مقدماتی، استفاده از اتصالات و شیلنگ‌های عاری از فتالات است. حین آنالیز غبار خانگی، باید در نظر گرفت که ذرات پلاستیک موجود در غبار خانگی می‌توانند توسط حلال‌ها حل شده و به صورت برگشت‌ناپذیر مویینه‌های انتقال را مسدود کنند. استخراج سوکسله به دلیل مشکلات مربوط به مقادیر شاهد توصیه نمی‌شود.

جدول پ-۱- غلظت غبار در نمونه‌های غبار الک نشده برحسب mg/kg

DiNP	DEHP	BBP	DiBP	DBP	DEP	DMP	ترکیب
اتاق‌هایی با منابع اولیه شناخته شده DEHP, DBP و BBP (n برابر ۵)							
۳۳۱	۱۲۶۸	۳۶	۱۲	۶۸	۳۲	۰٫۷	مقدار میانگین
۴۰۶	۱۰۱۵	۴۲	۹	۵۶	۱۷	۰٫۶	انحراف استاندارد مطلق
اتاق‌هایی بدون هیچ‌گونه منابع اولیه شناخته شده DEHP, DBP و BBP (n برابر ۵)							
۱۹۳	۱۲۳۲	۱۰	۲	۱۸	۱۷	۰٫۳۵	مقدار میانگین
۱۹۲	۱۹۹	۲	۱٫۴	۲۰	۱۷	۰٫۰۷	انحراف استاندارد مطلق

پ-۸ ارائه نتایج

مقادیر مواد تشکیل‌دهنده غبار معمولاً به صورت جرمی و برحسب mg/kg گزارش می‌شوند، اما چنان‌چه مساحت به دقت تعریف شده باشد، گزارش برحسب mg/m² نیز ممکن است. به‌علاوه نتیجه ممکن است با توجه به نرخ ته‌نشینی برحسب mg/(m²d) نیز ارائه شود.

جدول پ-۲- نتایج حاصل از آزمون مشارکتی برای تجزیه فتالات در یک نمونه غبار مخلوط اسپایک نشده با اندازه ذرات $\leq 6.3 \mu\text{m}$

انحراف استاندارد نسبی %	میانگین $\mu\text{g/ml}$	مقدار میانگین $\mu\text{g/ml}$	ترکیب
۱۰٫۷	۱۱٫۱	۱۳٫۵	DEP
۵۵٫۰	۲۶٫۷	۳۰٫۶	DBP
۱۶۳	۳۲٫۵	۴۹٫۵	BBP
۴۲٫۳	۵۱٫۵	۵۲٫۷	DEHP

یادآوری- n (تعداد آزمایشگاه‌ها) برابر ۲۶ است.

پیوست ت

(آگاهی دهنده)

نمونه عملی برای کالیبراسیون روش واجذب حرارتی

ت-۱ محلول‌های استاندارد داخلی

محلول به روش زیر تهیه می‌شود:

۱۰ mg از یک یا چند استاندارد داخلی در متانول حل شده و به حجم ۱۰ ml می‌رسد. پس از آن، یک رقیق‌سازی ۱ به ۵۰ انجام می‌شود. این روش منجر به محلولی با غلظت ۲۰ mg/l (برابر با ۲۰ µg/ml) برابر با ۲۰ ng/µl می‌شود. محلول‌های آماده تجاری با همان غلظت را نیز می‌توان به عنوان جایگزین استفاده کرد.

ت-۲ محلول‌های ذخیره

ترکیب منفرد برای آماده‌سازی محلول‌های ذخیره شماره ۱ توصیه شده برای نمونه‌های هوا در جدول ۲ نشان داده‌اند.

ت-۱-۲ محلول ذخیره فتالات شماره ۱

محلول‌های ذخیره فتالات شماره ۱ مطابق زیر تهیه می‌شوند:

۵۰ mg از هریک از فتالات‌های ذکر شده در بالا (۲۰۰۰ ng/µl) در ۲۵ ml متانول حل شده‌اند.

ت-۲-۲ محلول ذخیره فتالات شماره ۲

محلول ذخیره شماره ۱ با متانول با ضریب ۸ (۲۵۰ ng/µl) رقیق می‌شود.

۱ µl از محلول ذخیره شماره ۲ و محلول استاندارد داخلی به ترتیب درون لوله Tenax®TA برای تعیین ضرایب پاسخ فتالات تزریق می‌شوند.

ت-۳ محلول‌های کالیبراسیون

محلول‌های کالیبراسیون مطابق طرح جدول ت-۱ تهیه می‌شوند.

ثابت شده که متانول به عنوان حلال مناسب است. استفاده از حلال‌های دیگر ممکن است. مادامی که دیگر ترکیبات آلی فرار با همان سیستم اندازه‌گیری تعیین می‌شوند، آلودگی‌های احتمالی با حلال استفاده شده (مانند استون، تولوئن) را باید در نظر گرفت.

جدول ت-۱- طرح تهیه محلول‌های کالیبراسیون برای روش واجذب حرارتی

حجم متانول µl	حجم محلول ذخیره شماره ۲ µl	غلظت ترکیب مورد اندازه‌گیری ^a µg/m ³
۱۰۰۰	۰	۰
۹۹۵	۵	۰٫۰۵
۹۹۰	۱۰	۰٫۱

حجم متانول μl	حجم محلول ذخیره شماره ۲ μl	غلظت ترکیب مورد اندازه‌گیری ^a $\mu\text{g}/\text{m}^3$
۹۷۵	۲۵	۰٫۲۵
۹۵۰	۵۰	۰٫۵
۸۷۵	۱۲۵	۱٫۲۵
۷۵۰	۲۵۰	۲٫۵
۵۰۰	۵۰۰	۵
۲۵۰	۷۵۰	۷٫۵
۱۰	۹۹۰	۹٫۹
^a حجم نمونه‌برداری: ۲۵۱		

پیوست ث

(آگاهی دهنده)

نمونه عملی برای کالیبراسیون روش استخراج با حلال با استفاده از Florisil®

ث-۱ محلول‌های استاندارد داخلی

محلول به روش زیر تهیه می‌شود:

۱۰ mg از یک یا چند استاندارد داخلی در TBME یا تولوئن حل شده و به حجم ۱۰۰ ml می‌رسد. نتیجه، محلولی با غلظت ۱۰۰ mg/l (برابر با ۱۰۰ µg/ml با برابر با ۱۰۰ ng/µl) است. محلول‌های آماده تجاری با همان غلظت را نیز می‌توان به عنوان جایگزین استفاده کرد.

ث-۲ محلول‌های ذخیره

ترکیب منفرد برای آماده‌سازی محلول‌های ذخیره شماره ۱ توصیه شده برای محیط‌های مختلف در جدول ۲ نشان داده شده‌اند.

ث-۲-۱ محلول ذخیره فتالات شماره ۱

محلول‌های ذخیره فتالات شماره ۱ مطابق زیر آماده‌سازی می‌شوند:

۵۰ mg از هریک از فتالات‌های ذکر شده در بالا حل شده و به حجم ۱۰۰ ml می‌رسند. غلظت هر یک از محلول‌های حاصل برابر ۵۰۰ mg/l است.

ث-۲-۲ محلول ذخیره فتالات شماره ۲

۲ ml از هر یک از محلول‌های ذخیره شماره ۱ با هم در یک بالن مدرج ۱۰۰ ml به وسیله پی‌پت انتقال یافته و به حجم ۱۰۰ ml می‌رسد. نتیجه، محلولی با غلظت فتالات مربوطه ۱۰ mg/l است. به دلیل همپوشانی طیفی پیک‌های مخلوط‌های ایزومری DiNP، DiDP و DiUP (به بند ۶ مراجعه شود) برای آنالیز غبار خانگی و نمونه‌های دستمال، توصیه می‌شود که محلول‌های این فتالات‌ها را به محلول استاندارد ترکیبی شماره ۲ اضافه نکنید بلکه برای هر یک از این سه فتالات یک محلول ذخیره جداگانه ۲-الف (DiNP)، محلول ذخیره ۲-ب (DiDP) و محلول ذخیره ۲-پ (DiUP) تهیه کنید.

ث-۳ محلول‌های کالیبراسیون

محلول‌های کالیبراسیون مطابق طرح جدول ث-۱ تهیه می‌شوند.

ثابت شده که TBME و تولوئن به عنوان حلال مناسب هستند. استفاده از حلال‌های دیگر با خاصیت قطبی کم امکان‌پذیر است. حلال‌های غیرقطبی (برای مثال هگزان) مناسب نیستند. با این وجود باید تضمین شود که برای کالیبراسیون و تعیین کروماتوگرافی گازی محلول نمونه‌برداری حلال یکسانی استفاده می‌شود.

جدول ت-۱- طرح تهیه محلول‌های کالیبراسیون برای روش استخراج با حلال

حجم محلول استاندارد داخلی μl	حجم حلال μl	حجم محلول ذخیره (S) شماره ۲ μl	غلظت ترکیب مورد اندازه‌گیری ^a mg/l
۱۰	۱۰۰۰	۰	۰
۱۰	۹۹۵	۵	۰٫۰۵
۱۰	۹۹۰	۱۰	۰٫۱
۱۰	۹۵۰	۵۰	۰٫۵
۱۰	۹۰۰	۱۰۰	۱
۱۰	۷۵۰	۲۵۰	۲٫۵
۱۰	۵۰۰	۵۰۰	۵
۱۰	۰	۱۰۰۰	۱۰

^a برای حجم نمونه‌برداری به جدول ۱ مراجعه شود. (از خطای حجمی کوچک ناشی از افزودن محلول استاندارد داخلی صرف‌نظر می‌شود).

پیوست ج

(آگاهی دهنده)

مثال عملی برای کروماتوگرافی گازی با واجذب حرارتی

تنظیمات و پارامترهای واحد واجذب حرارتی و دمای سیستم تمرکز سرما باید به گونه‌ای تنظیم شوند که توانایی تعیین DEPH نیمه‌فرار نسبی علاوه بر تجزیه‌های فتالات‌های فرار را داشته باشد. در محدوده کل سیستم تزریق نمونه (مسیر انتقال، مسیرهای اتصال و غیره)، باید به وسیله خنثی‌بودن مسیر نمونه‌برداری، دمای به اندازه کافی بالا و سرعت خطی تضمین شود که فتالات‌های مورد بررسی (خصوصاً فتالات‌های با نقطه جوش بالاتر) به طور کامل به ستون GC منتقل شده و از اثرات حافظه جلوگیری می‌شود. تنظیمات تجزیه‌ای ترکیبات آلی فرار برای این منظور مناسب نیست. جزئیات فنی برای کروماتوگرافی گازی با واجذب حرارتی در پیوست ج و برای کروماتوگرافی گازی پس از استخراج با حلال در پیوست چ آمده است.

واحد واجذب حرارتی	با مدار شستشوی برگشتی
تزریق کننده	با یک اتصال شیشه‌ای غیرفعال خالی
کوره TDS با برنامه دمایی	۳۵ °C که با شیب ۶۰°C/min به دمای ۲۸۰ °C می‌رسد و ۱۰ min در این دما می‌ماند.
تزریق کننده (تمرکز سرما)	۴۰ °C که با شیب ۱۲°C/s به دمای ۳۴۰ °C می‌رسد و ۱۰ min در این دما می‌ماند.

یادآوری- معکوس جهت جریان گاز حامل با عمل شستشوی برگشت اختیاری واحد واجذب حرارتی حین بازشدن کوره TDS برای تعویض لوله حاصل می‌شود که از نفوذ هوای محیط حاوی فتالات‌ها به درون سیستم تزریق جلوگیری می‌کند. بنابراین مقادیر شاهد نشات گرفته حین تزریق نمونه را می‌توان کاهش داد.

کروماتوگراف گازی (GC)	سیستم کروماتوگرافی گازی با تفکیک بالا
ستون موئینه	DB-5MS با طول ۳۰ m، قطر داخلی ۰٫۲۵ mm و ضخامت فیلم ۰٫۲۵ μm یا ستون موئینه مناسب دیگر با قطبیت کم برای مثال DB 5، HP5 MS و DB 1703
گاز حامل	هلیوم ۵٫۰
برنامه دمایی (GC)	۳۵ °C (۱ min در این دما بماند) - با شیب ۲۰°C/min به دمای ۲۰۰ °C می‌رسد - با شیب ۵°C/min به دمای ۲۶۰ °C می‌رسد - با شیب

۲۰°C/min به دمای ۳۴۰ °C می‌رسد (۴ min) در

این دما می‌ماند). زمان کل برنامه ۲۹ min است.

طیف‌سنج جرمی چهارقطبی

۳۲۰ °C

طیف سنج جرمی (MS)

خط انتقال (MS)

پیوست چ

(آگاهی دهنده)

مثال عملی برای کروماتوگرافی گازی به دنبال استخراج با حلال

سیستم کروماتوگرافی گازی با تفکیک بالا DB-5MS با طول ۳۰ m، قطر داخلی ۰٫۲۵ mm و ضخامت فیلم ۰٫۲۵ μ m یا ستون مویینه مناسب دیگر با قطبیت کم برای مثال HP5 MS، DB 5 و DB 1703	گاز کروماتوگراف ستون مویینه
تقسیمی/بدون تقسیم با سر تزریق بدون غشای لاستیکی ۲۸۰ °C	تزریق کننده دما
۱ μ l، تزریق بدون تقسیم ۹۰ °C (۱ min) در این دما بماند)- با شیب ۶°C/min به دمای ۲۸۰ °C می رسد (۷ min) در این دما می ماند). زمان کل برنامه ۴۰ min است.	حجم تزریق برنامه دمایی
هلیم ۵٫۰ طیفسنج جرمی چهارقطبی انتقالی ۲۹۰ °C	گاز حامل طیفسنج جرمی (MS) خط انتقال (MS)

پیوست ح

(آگاهی دهنده)

مشکلات مربوط به مقادیر شاهد

ح-۱ مثال عملی برای روش Tenax®TA

جدول ۵ مقادیر متوسط شاهد آزمایشگاهی را به همراه مقادیر زمینه نشان می‌دهد. چنانچه هیچ مقدار شاهدی قابل اندازه‌گیری نباشد، جدول ۵ همیشه حد کمی‌سازی (نسبت سیگنال به نویز ۹ به ۱ برای اثر جرمی مورد استفاده برای کمی‌سازی LOQ <) را مشخص می‌کند. برای تعیین مقادیر شاهد آزمایشگاهی، هشت لوله Tenax®TA تثبیت شرایط شده با ۱ µl محلول استاندارد داخلی برای هر یک از لوله‌ها اسپایک شده و سپس آنالیز شدند. برای تعیین مقدار زمینه حین دوره نمونه‌برداری ۲۴ ساعته هوای داخلی (حجم نمونه‌برداری ۷۰ l)، هوای داخلی یک‌بار به طور هم‌زمان و در جریان حجم‌سنجی مساوی (۵۰ ml/min) از میان دو لوله Tenax®TA متصل شده به یکدیگر به صورت سری، مکش شد.

ح-۲ مثال عملی برای روش Florisil®

به دلیل استفاده از Florisil® گرم شده برای نمونه‌برداری (به زیربند ۴-۳-۲ مراجعه شود)، لوله‌های جاذب پر شده با Florisil® چنانچه یک روش کار دقیق به کار رود، تا حد زیادی بدون فتالات هستند. بنابراین باید توجه ویژه‌ای به خلوص حلال استفاده شده برای استخراج در این روش داشت. بهتر است در نظر داشت حین فرآیند نمونه‌برداری، افزایش غلظت محصول استخراج نمونه، با ضریب ۲۵ اتفاق می‌افتد. از این رو، ضروری است پیش از کاربرد، حلال تامین‌شده برای استخراج Florisil® با توجه به مقدار فتالات آن بررسی شود. از آنجا که حد پایینی گستره کاری ۰/۰۵ mg/l (به زیربند ۴-۳-۴ مراجعه شود) است، مقدار فتالات‌های بررسی شده در حلال که غلظتشان با ضریب ۲۵ افزایش می‌یابد، باید حداقل پایین‌تر از این غلظت باشد. به عبارتی، غلظت فتالات‌های بررسی شده جداگانه در حلالی که هنوز غلیظ نشده، نباید از حدود ۱ µg/l تا ۲ µg/l بیشتر شود.

بر طبق تجربه، مقدار فتالات در حلال‌های موجود تجاری، اغلب به طور قابل ملاحظه‌ای بالاتر است. تمیز کردن حلال به وسیله تقطیر چندگانه (در صورت نیاز) مطلوب است. از این رو، چنانچه روش کاری دقیقی به کار می‌رود، دستیابی به غلظت‌های مقدار شاهد که به طور واضحی در محصول استخراج غلیظ‌شده پایین‌تر از غلظت ۰/۰۵ mg/l می‌باشند، ممکن است. برای مقایسه، بهتر است به طیف مقدار شاهد آزمایشگاهی در شکل الف شکل ۵ مراجعه شود. سیگنال‌های قابل شناسایی DiBP، DBP و DEHP به‌علاوه پیک استاندارد داخلی در اینجا با غلظت حدود ۰/۰۲ mg/l در محصول استخراج غلیظ شده، متناظر است. برای حجم نمونه‌برداری ۱ m³، مقدار شاهد آزمایشگاهی ۰/۰۲ mg/l DEHP متناظر با ۰/۰۴ µg/m³ است.

پیوست خ

(آگاهی دهنده)

مثالی از یک پروتکل نمونه برداری

تاریخ نمونه:	ساختمان:		شماره نمونه:	
	کف:			
	اتاق:			
	موقعیت:			
<input type="checkbox"/> نمونه اخذ شده با دستمال: <input type="checkbox"/>	غبار: <input type="checkbox"/>	نوع نمونه: <input type="checkbox"/> هوا- استخراج با حلال		
		شماره لوله: <input type="checkbox"/> شماره پمپ:	شبیه سازی استفاده: <input type="checkbox"/> قرائت شمارنده در آغاز:	قرائت شمارنده در پایان:
----cm×----cm +----cm×----cm =-----cm ² مکان نمونه برداری:	<input type="checkbox"/> کیسه جاروبرقی <input type="checkbox"/> صافی تخت نوع نمونه بردار: شماره صافی: وزن خالی: g مکان نمونه برداری:	جریان حجم: l/min حجم: l	هوا- واجذب حرارتی:	
تعداد نمونه بردارهای منفرد در هر نمونه ترکیبی: مواد سطح: شرایط سطح:	تعداد نمونه بردارهای منفرد در هر نمونه ترکیبی: مواد سطح: شرایط سطح:	حجم بر حسب l زمان بر حسب دقیقه	جریان حجمی بر حسب l/min	شماره لوله: / شماره پمپ شماره باقی مانده نمونه R <input type="checkbox"/> R <input type="checkbox"/> R
<input type="checkbox"/> متفرقه:		<input type="checkbox"/> عکس های قرار گرفته در پیوست: <input type="checkbox"/> نمونه باقی مانده در شماره کارت:		
فشار هوای مطلق: hPa	رطوبت هوای نسبی: %	دمای هوا: °C	آب و هوا	

<input type="checkbox"/> ۱ بسیار ضعیف <input type="checkbox"/> ۳ بوی مشخص <input type="checkbox"/> ۵ بسیار قوی		<input type="checkbox"/> ۰ بدون بو <input type="checkbox"/> ۲ ضعیف <input type="checkbox"/> ۴ قوی <input type="checkbox"/> ۶ بی نهایت قوی		نوع:	شدت بو
<input type="checkbox"/> احساس کاربر: ضعیف تر <input type="checkbox"/> یکسان <input type="checkbox"/> قوی تر از امروز <input type="checkbox"/>		توضیحات/مخصوص نمونه برداری			
امضای نمونه گیر		نام		تاریخ	

کتابنامه

- [1] ISO 16000-1, Indoor air — Part 1: General aspects of sampling strategy
یادآوری- استاندارد ملی ایران شماره ۱-۱۰۸۴۷: سال ۱۳۹۳، هوای داخلی -قسمت ۱: جنبه‌های عمومی راهبرد نمونه برداری، با استفاده از استاندارد ISO 16000-1:2004 تدوین شده است.
- [2] ISO 16000-5, Indoor air — Part 5: Sampling strategy for volatile organic compounds (VOCs)
یادآوری- استاندارد ملی ایران شماره ۵-۱۰۸۴۷: سال ۱۳۹۳، هوای درونی- قسمت ۵: راهبرد نمونه برداری برای ترکیبات الی فرار، با استفاده از استاندارد ISO 16000-5:2007 تدوین شده است.
- [3] ISO 18856:2004, Water quality — Determination of selected phthalates using gas chromatography/mass spectrometry
- [4] Körner W., Walker G., Horn W., Woppowa L., Gruber L., Hansen D., Haring C., Hartmann R., Heitmann D., Karn C., Uhde E., Winkens A. Messen von Phthalaten in der Innenraumluft mit GC-MS; Vorstellung von zwei Methoden und Überprüfung mit einem Ringversuch. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 70 (2010) Nr. 3, S. 89–92
- [5] Chang L.W., Atlas E., Giam C.S. Chromatographic separation and analysis of chlorinated hydrocarbons and phthalic acid esters from ambient air samples. Int. J. Environ. Anal. Chem. 19 (1985) Nr. 2, S. 145–153
- [6] Butte W., Hostrup O., Walker G. Phthalate im Hausstaub und in der Luft: Assoziationen und mögliche Quellen in Wohnräumen. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 68 (2008) Nr. 3, S. 79-81
- [7] Fromme H., Lahrz T., Piloty M., Gebhart H., Oddoy A., Rüden H. Occurrence of phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens in Berlin (Germany). Indoor Air. 2004, 14 pp. 188–195
- [8] Butte W., Hoffmann W., Hostrup O., Schmidt A., Walker G. Endokrin wirksame Substanzen im Hausstaub: Ergebnisse eines repräsentativen Monitorings. Gefahrst. Reinh. Luft 61 (2001) Nr. 1/2, S. 19–23
- [9] Döpke A., Leutert D., Mavromati F., Pfeifer T. Phthalate – die nützlichen Weichmacher mit den unerwünschten Eigenschaften. UBA-Hintergrundpapier (2007) [https:// www .umweltbundesamt .de/ publikationen/ phtalates -useful -plasticisers -undesired -properties](https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/phthalates-useful-plasticisers-undesired-properties)
- [10] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung: GESTIS-Stoffdatenbank. Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. [http:// www .dguv .de/ ifa/ gestis/ gestis -stoffdatenbank/ index .jsp](http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp)
- [11] Fromme H., Körner W., Gruber L., Heitmann D., Schlummer M., Völkel B., Bolte G. Exposition der Bevölkerung gegenüber Phthalaten – Ergebnisse der INES-Studie. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 70 (2010) Nr. 3, S. 77–81
- [12] Mull B., Horn W., Jann O. Methode zur Bestimmung von flüchtigen Estern der Phthalsäure im Innenraum und in Emissionsmesskammern. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 70 (2010) Nr. 3, S. 93–97
- [13] Gabrio T., Hildenbrand R., Volland G. Abschlußbericht – Untersuchung zur Belastungssituation der Allgemeinbevölkerung mit Phthalat-Weichmachern und Ermittlung relevanter Belastungspfade. Projekt P-LS-E2/19 Landesstiftung Baden Württemberg GmbH (2008)
- [14] Wormuth M. Consumer exposure to chemical substances with diverse applications. Dissertation No. 16252: Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2006 [http://e -collection .ethbib .ethz .ch/ cgi -bin/ show .pl ?type = diss & nr = 16252](http://e-collection.ethbib.ethz.ch/cgi-bin/show.pl?type=diss&nr=16252)

- [15] Greim H. ed. Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Band 1: Luftanalysen, Analytische Methoden (DFG). „Chlorierte Biphenyle“ Methode 1. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 1980, 2. Lieferung
- [16] Nagorka R., Ullrich D., Scheller C., Süßenbach B. GC-MS-Analysis versus LC/MS-Analysis of long chain phthalic acid-based plasticizers. Chromatographia (in preparation)
- [17] Heise S., & Litz N. Deskstudy Phthalates. German Federal Environmental Agency, 2004 www.ecn.nl/docs/society/horizontal/hor14_phthalates.pdf
- [18] Litz N., Heise S., Heinrich C. Final Report on the project “Phthalate” in the framework of the EU-Project Horizontal-Org (Horizontal standards on organic micro-pollutants for implementation of EU Directives on sludge, soil and treated bio-waste). Contract: SSPI-CT-2003-502411 Project Horizontal-Org, March 2007,
- [19] Sachs L. Angewandte Statistik. 7. Springer Verlag, Berlin, 1992, pp. 552.
- [20] Butte W., & Walker G. Sinn und Unsinn von Hausstaubuntersuchungen – das Für und Wider. Hausstaub als Meßparameter zum Erkennen einer Innenraumbelastung mit Permethrin, Pentachlotphenol und Lindan. VDI Berichte Nr. 1122, S. 535/546. VDI Verlag, Düsseldorf, 1994