МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

ПО СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ВОДНЫХ И СОЛЕВЫХ ВЫТЯЖКАХ [1].

ВВЕДЕНИЕ

Сополимеры стирола с метилметакрилатом выделяют в окружающую среду значительно меньше стирола, чем полистиролы общего назначения, ударопрочные и вспенивающиеся и имеют перспективу применения для длительного контакта с пищевыми продуктами. Однако, метилметакрилат, находясь в сополимерах в незаполимеризовавшемся виде, может также, как и стирол, переходить из изделий в контактирующие с ними среды и оказывать неблагоприятное влияние на человека. Поэтому токсичность сополимеров стирола с метилметакрилатом может быть обусловлена и миграцией сомономера, что вызывает необходимость его определения при гигиенической оценке этого вида пластиков.

Допустимое количество миграции (ДКМ) стирола в модельные среды и пищевые продукты составляют 0,01 мг/л. Для его

---

1. Утверждено Заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР А.И. Заиченко. 30 июня 1978. № 1863 - 78

gost.e-ecolog.ru

определения имеются достаточно чувствительные методы.

Применяемые для определения метилметакрилата методы бромирования и йодхлорметрирования, основанные на присоединении по месту кратной связи брома или йода, неспецифичны и малочувствительны. Предпринятая нами попытка применить полярографический метод для определения метилметакрилата показала, что он также обладает недостаточной чувствительностью не позволяющей определить концентрации мономера в жидких средах на уровне его ДКМ (0,25мг/л). Минимальная концентрация метилметакрилата, дающая заметную полу - волну при прямом полярографировании сконцентрированной вытяжки на фоне иодистого тетраметиламмония, равна 2,0 мг/л. Кроме того, стирол и акрилонитрил восстанавливаются в том же интервале потенциалов, что и метилметакрилат (- I,6 ... ... - 2,0 в), что делает не возможным определение этих веществ при совместном присутствии в вытяжках .

Нами разработан высокочувствительный метод определения стирола и метилметакрилата в вытяжках из сополимеров стирола для бинарных смесей "стирол + метилметакрилат".

Для повышения чувствительности определения было предпринято концентрирование вытяжки путем отгонки из нее летучей части.

Дистилляция позволила изолировать вещества от других более высококипящих добавок, используемых при синтезе сополимеров стирола, которые могут мешать определению мономеров в УФ - области (пластификаторы, стабилизаторы и т.п.).

Преимуществом данного метода перед другими является

его экспрессность. Время определения концентраций двух мономеров вместе с операцией концентрирования вытяжки составляет 15 - 20 мин.

С помощью предлагаемого метода проводилось определение миграции мономеров из сополимеров стирола марок МС, МСП и др.

Метод включен в ГОСТ "Пластмассы. Методы гигиенических испытаний полимеризационных пластмасс".

Принцип метода

Метод основан на дистилляции летучей части вытяжек, измерении оптической плотности полученного дистиллята на спектрофотометре при λ = 203 и 247 нм и расчете концентраций мономеров в бинарных смесях по методу Фирордта. Пригоден для определения мономиров в водных и солевых вытяжках.

Чувствительность метода : 0,005 мг/л по стиролу и 0,01 мг/л по метилметакрилату.

Относительная ошибка определения не превышает 20 %.

Пластификаторы, отабилизаторы и этилбензол до 5 мг/л не мешают определению.

Реактивы и растворы

1. Стирол по ГОСТ 10003 - 76, перегнанный
2. Метилметакрилат по ГОСТ 20370 - 74, перегнанный
3. Спирт этиловый, по ГОСТ 18300-72, 96 %-ный, перегнанный
4. Основные стандартные растворы : стирола в этиловом спирте и метилметакрилата в воде.

Для приготовления раствора в пикнометры емкостью 25 мл вносят 10 – 15 мл этилового спирта или воды и взвешивают с точностью 0,0002 г. После добавления 4 – 5 капель мономера пикнометры вновь взвешивают и доводят объем раствора до метки этиловым спиртом или водой. Концентрацию веществ в растворе (мг/мл) находят путем деления разности двух взвешиваний на объем пикнометра.

5. Рабочие стандартные растворы стирола и метилметакрилата в тех же растворителях концентраций 0,10 и 0,01 мг/мл Готовят перед определением путем разбавления основных растворов соответственно этиловым спиртом и водой.

Приборы и посуда

1. Колбы мерные по ГОСТ 1770-74, емкостью 25 мл
2. Пипетки по ГОСТ 20292-74, вместимостью 10, 5, 2 и 1 мл
3. Цилиндры мерные по ГОСТ 1770-74 емкостью 100 и 200 мл
4. Перегонная установка на шлифах.
5. Спектрофотометр СФ-16 или другой марки с областью измерения от 190 нм.

Ход определения и расчета

В круглодонную колбу емкостью 500 мл вносят 200 мл вытяжки (водной или солевой) из сополимеров с метилметакрилатом.

Соединяют колбу с помощью съемной насадки Вюрца с прямым холодильником и отгоняют 24 мл дистиллята на песочной бане. Дистиллят поглощают в мерный цилиндр емкостью 25 мл, содержащий 1 мл дистиллированной воды, применяя для более

полного поглощения алонж специальной конструкции с вытянутым капиллярным концом диаметром 3 – 4 мм, подходящим до дна цилиндра.

Затем измеряют оптическую плотность дистиллята на спектрофотометре СФ–16 в цилиндрических кюветах длиной 50мм при λ = 203 и 247 нм ($Д_{см}^{203}$ и $Д_{см}^{247}$). В качестве контроля используют дистиллят, отогнанный из 300 мл дистиллированной воды или 5 %-ного раствора хлористого натрия, выдержанных в тех же температурно – временных условиях, что и вытяжки из ТС и МСП – пластиков.

Согласно методу Фирордта, концентрации компонентов в бинарной смеси определяются уравнениями :

$$C_I = \frac{Д_{см}^{203} - E_2^{203} \cdot C_2 \cdot d}{E_I^{203} \cdot d} \qquad /1/$$

$$C_2 = \frac{Д_{см}^{247}}{E_2^{247} \cdot d} \qquad /2/$$

где C_I и C_2 – концентрации метилметакрилата и стирола, мг/л ;

$Д_{см}^{203}$ и $Д_{см}^{247}$ – оптические плотности их смесей при длинах волн 203 и 247 нм ;

E_I^{203} – коэффициент экстинкции метилметакрилата при длине волны 203 нм, л/мг • см ;

E_2^{203} и E_2^{247} – коэффициенты экстинкции стирола при длинах волн 203 и 247 нм, л/мг • см ;

d – длина кюветы, см.

Для решения системы двух уравнений необходимо определить коэффициенты экстинкции стирола и метилметакрилата в дистиллятах их растворов, отогнанных аналогично вытяжке.

Для этого в круглодонную колбу емкостью 500 мл вносят 200 мл дистиллированной воды или 5 % раствора хлористого натрия и стандартный раствор стирола концентрацией 0,1 и 0,01 мл/мл в количествах, соответствующих 0,005 ; 0,010 ; 0,050 ; 0,100 и 0,200 мг/л, или стандартный раствор метилметакрилата концентрацией 0,10 и 0,10 мг/мл . в количествах, соответствующих 0,010 ; 0,030 ; 0,050 ; 0,100 и 0,200мг/л. Затем отгоняют 24 мл дистиллята так же, как при анализе вытяжек.

Оптическую плотность дистиллятов растворов стирола измеряют в УФ – области спектра при длинах волн 203 и 247 нм, а метилметакрилата – при 203 нм на фоне дистиллятов отогнанных из 200 мл дистиллированой воды или 5 % раствора поваренной соли, не содержащих стирола и метилметакрилата.

Значения коэффициентов экстинкции находят по формуле :

$$E = \frac{Д}{c \cdot d} \qquad /3/$$

Коэффициент экстинкции стирола при λ = 203 нм и длине кюветы 5 см равен 0,93 ; при λ = 247 нм – 0,57 л/мг . см. Коэффициент экстинкции метилметакрилата при λ = 203нм равен 0,60 л/мг · см.

После подстановки значений коэффициентов экстинкции в

уравнения (I) и (2) и соответствующих преобразований уравнения приобретают вид :

$$C_I = 0{,}40\ Д_{см}^{203} - 0{,}66\ Д_{см}^{247} \qquad /4/$$

$$C_2 = 0{,}35\ Д_{см}^{247} \qquad /5/$$

Расчет концентраций метилметакрилата и стирола в дистиллятах проводят по уравнениям (4) и (5).

gost.e-ecolog.ru