МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ БУТИЛОВОГО ЭФИРА МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНЫХ ВЫТЯЖКАХ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ[I].

Настоящие рекомендации предназначены для определения бутилового эфира метакриловой кислоты в водных вытяжках.

Бутиловый эфир метакриловой кислоты – $CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-COOC_4H_9$

Прозрачная жидкость с неприятным запахом Т. кип – I69°С, мол. масса – I42,I9. $П^{д}_{20}$ – I.427, d^{20}_{D} 0,895. Растворим в воде, эфире, этиловом спирте и др. органических растворителях.

ПРИНЦИП МЕТОДА

В связи с тем, что для эфиров акриловых кислот невозможно подобрать систему для проявления в тонком слое сорбента с высокой чувствительностью применено бромирование и проявление полученных продуктов азотнокислым серебром.

Для определения бутилакрилата (БА) проводят реакцию с

I. Утверждено Заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР В.Е. КОВШИЛО.
I4 сентября I98I г. № 2445 – 8I.

gost.e-ecolog.ru

бромом. Продукт взаимодействия - дибромид БМА (бутиловый эфир I,2 - дибром - 2, метилпропиновой кислоты ББМ) экстрагируют из водных растворов гексаном, концентрируют полученные экстракты и хроматографируют в тонком слое сорбента (силикагель КСК - крахмал или пластинках "СИЛУФОЛ").

Реакция проходит по схеме:

$$CH_2 = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} - COOC_4H_9 + Br_2 \longrightarrow CH_2Br - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CBr} - COOC_4H_9$$

Зависимость количества эфира от окраски и размера пятен дибромпроизводного БМА наблюдается в интервале 10-30 мкг бутилметакрилата в пробе.

Чувствительность метода по БМА - 0,02 мг/л

Следующие вещества: как стирол, эпихлоргидрин, метанол не мешают определению БМА.

В ходе определения можно проводить калибровку бромированием определенной концентрации БМА. Однако это может привести к неточностям и занимать лишнее время. В связи с этим, рекомендуется пользоваться стандартным раствором дибромида бутилметакрилата, получение которого описано ниже:

$$I)\ C_4H_3O_2 + Br_2 \longrightarrow C_4H_3O_2 \cdot Br_2 \qquad (I)$$

К 20,0 мл свежеперегнанного диоксана (I. кип. 101,1^{0}C, мол. масс 83,10; C_4^{20} - 1,033), находящегося в стакане, при перемешивании быстро прибавляют 35,6 г (11,1 мл) брома. Затем в этот стакан быстро вливают 35,0 мл ледяной воды.

Сразу же выпадает желтый осадок. Его отфильтровывают.

2) $CH_2 = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} - COOC_4H_9 + C_4H_4O_2 \cdot Br_2$

$CH_2Br - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CBr} - COOC_4H_9 + C_4H_8O_2$ (2)

К 0,116 и (16,5 г) свежеперегнанного ЕМА, находяще - гося в небольшом стаканчике, прибавляли медленно небольши- ми порциями 0,116М (28,8 г) диоксандибромида при перемешивании По мере растворения диксандибромида жидкость приобретала красновато - оранжевый цвет, на поверхности образовывался масляниотый слой. Реакционную смесь оставляли до следующе- го дня. Она обесцветилась. Затем реакционную смесь трижды экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки соединяли, сушили хлористым кальцием, эфир отгоняли. Остаток перегоняли в ваку уме. (Т. кип. - 35 - 40 мм.рт. ст. - 130°С).

РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

1. Калий бромистый, ГОСТ 4160-75
2. Гексан, ТУ 6-09-3375-78, свежеперегнанный при 68,7°С
3. Бром, ГОСТ 4109-78
4. Уксусная кислота, ГОСТ 18290-77
5. Углерод четыреххлористый, ГОСТ 5827-76
6. Серебро азотнокислое, ГОСТ 1277-79
7. Силикагель КСК, ГОСТ 3956-76, размолотый и просеян- ный через сито 100 мен.
8. Крахмал нерастворимый, ГОСТ 10163-76
9. Аммиак, ГОСТ 3760-75

I0. Ацетон, ГОСТ 2603-8I

II. Дистиллированная вода

I2. Натрий сернокислый б/в, ГОСТ 4I66-76

I3. Диоксан, ГОСТ I0455-76

I4. Стандартный раствор БМА в уксусной кислоте (I00мкг/мл I0 мкг/мл).

I5. Стандартный раствор брома (I000 мкг/мл) в уксусной кислоте годен I0 дней

I6. Стандартный раствор БМ в гексане (I0 мкг/мл) годен I месяц (хранится в холодильнике)

I7. Проявляющий раствор : 0,5 г азотнокислого – серебра растворяют в 5 мл дистиллированной воды, прибавляют 5 мл концентрированного аммиака и доводят объем раствора до I00 мл ацетоном. Раствор годен I – 2 дня

АППАРАТУРА, ПОСУДА И МАТЕРИАЛЫ

I. Колбы [illegible] с притертыми пробками, емкостью 250 мл, [illegible]

2. Грушевидные колбы для [illegible] емкостью 50 – I00 мл, ГОСТ I0394 – 72

3. Насадка Вюрца, ГОСТ 9425-60

4. Холодильник Либиха, 9409-70

5. Аллонж, ГОСТ 9425-6I

6. Делительные воронки на 250 мл, ГОСТ 66I9-75

7. Воронки стеклянные диаметром 75 мл, ГОСТ 86I3-75

8. Камера для хроматографирования (цилиндрический сосуд диаметром I0 или более см, ГОСТ I0565-75 с притертой крышкой)

9. Пипетки мерные с ценой деления 0,0I мл на 0,Iмл, ГОСТ I770-64

I0. Пластинки для хроматографии. Стеклянные пластинки (9хI2 см) тщательно промывают водой, содовым раствором, хромовой смесью, дистиллированной водой и сушат в вертикальном положении.

Примечание : Если стандартный раствор брома имеет концентрацию, большую или меньшую, чем I000 мкг/мл, то для проведения бромирования бутил акрилата берут соответственно меньшее или большее количество миллилитров стандартного раствора.

II. Камера для опрыскивания пластинок (стеклянный колпак диаметром 200 - 250 см, СТУ 30-6I92)

I2. Пульверизаторы стеклянные (см. "Химический анализ микроколичества ядохимикатов" М.А. Клименко, Т.А.Лебедева, З.Ф. Юркова, стр. 29I, рис. 24, изд. "Медицина Москва I972 г.)

I3. Баня водяная, ТУ 64-I-2850-76

I4. Пластинки "СИЛУФОЛ" (I5 х I5см)

I5. Весы аналитические ВЛА-200М

I6. Сито капроновое I00 мем (I600 отверстий на I $см^2$, ГОСТ 4408-67)

I7. Облучатель ртутно-кварцевый настольный СКП-II, ГОСТ 20790-75, ТУ 64-I-I6I8-77

I8. Фильтры безсолевые белая и красная лента, ТУ 6-09-I678-72

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПЛАСТИНОК

40 г тщательно растертого и просеянного силикагеля и I г крахмала смешивают с I25 мл дистиллированной воды. Смесь растирают до получения сметанообразной массы и равномерно наносят на сухую поверхность пластинок для хроматографирования. Из указанного выше количества сорбционной массы может быть приготовлено I0-I5 пластинок. Пластинки сушат в течение суток при комнатной температуре. Хранят в эксикаторе в течении I-2 месяцев

ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В 500 мл вытяжки, находящейся в колбе с притертой пробкой, растворяют 5 г бромистого калия. В полученный раствор вносят I000 мкг брома в ледяной уксусной кислоте. Вытяжку выдерживают в течении I,5часа при температуре 20-40°С в темном месте. Образующийся дибромид БМА извлекают гексаном: для экстракции берут по I5 мл гексана и экстрагируют в течение I0 минут трижды, используя при этом свежие порции гексана. Полученные экстракты объединяют, сушат безводным сернокислым натрием и концентрируют, упаривая растворитель в выпарительных колбочках на водяной бане до объема 0,I - 0,2 мл. Остаток после отгонки растворителя количественно переносят при помощи градуированной пипетки на пластинку, стенки колбы еще 3-4 раза смывают небольшими порциями растворителя, каждый раз наносят раствор в центр первого пятна, так чтобы диаметр его превышал I см

Слева и справа на расстоянии I - I,5 см от края пятна

пробы наносят стандартные растворы дибромида бутилметакрилата в количестве 10- 20 мкг (по ББА).

Пластинку с нанесенными пробами помещают в хроматографическую камеру с четыреххлористым углеродом.

Высота слоя растворителя на дне камеры не должна превышать 0,5 см. Когда высота подъема растворителя на пластинке достигает 10 см, пластинку вынимают, отмечают линию, до которой поднялся растворитель.

Пластинку для удаления растворителя сушат на воздухе, ББМ проявляют раствором $AgNO_3$, а затем 15 минут облучают УФ-лучами кварцевой лампы.

ББМ обнаруживается в виде черных пятен на белом фоне R_f - 0,8. Количественное определение препарата производится путем визуального сравнения размера и интенсивности краски пятен дибромида бутилметакрилата в пробе с интенсивностью и размерами пятен стандартных растворов.

Содержание препарата в мг/л вычисляют по формуле :

$$P = \frac{C \cdot 1000}{V \cdot 2{,}13 \cdot 1000}$$, мг/л, где

P - содержание бутилметакрилата, мг/л ;

C - количество дибромида бутилметакрилата, найденное на пластинке, мкг ;

2,13- фактор пересчета от дибромида бутилметакрилата к бутилметакрилату.

V - объем раствора, взятого для анализа, мл.

gost.e-ecolog.ru