УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный
санитарный врач
Республики Беларусь
А.И.Филонов
"3" июня 1996 г.
№ 11-12-25-96

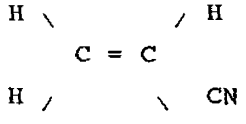
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ НИТРИЛА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ВЫТЯЖКАХ (ПОТОВАЯ ЖИДКОСТЬ) ИЗ ВОЛОКНА "НИТРОН Д" МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Настоящие методические указания предназначены для учреждений санэпиднадзора Министерства здравоохранения Республики Беларусь и заводских лабораторий.

1. Краткая характеристика препарата

1.1. Физико-химическая характеристика препарата

Химическое название по номенклатуре:
ИСО - нитрил акриловой кислоты, акрилонитрил, цианистый винил.
ИЮПАК - пропен-2-нитрил.
Брутто-формула - CH_2= CHCN.
Структурная формула:



Молекулярная масса - 53,06. Бесцветная жидкость со специфическим запахом, напоминающим пиридин. Температура кипения - 77,3 ^{0}C, Температура плавления - -84,5 ^{0}C. Растворим в воде (7,3%), эфире, этаноле. При соединении с водой образует амид акриловой кислоты; при

gost.e-ecolog.ru

полном гидролизе дает акриловую кислоту. Наиболее легко гидролиз идет в щелочной среде; в нейтральных и слабокислых растворах не гидролизуется (Ривкин). В техническом продукте содержание акрилонитрила не менее 98,5%, допускается содержание HCN не более 0,00002, дивинилацетилена 0,0015, ацетонитрила 0,01, ацетальдегида 0,01, NH_3 (ингибитора) 0,01 и метилвинилкетона 0,2%.

Применяется в производстве синтетических волокон (нитрона и др.), синтетического каучука и полимеризационных пластмасс; в синтезе красителей, лекарственных препаратов, акриловой кислоты; как инсекцицид (вентокс) и для окуривания зерна.

1.2. Гигиенические нормативы нитрила акриловой кислоты

ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ нитрила акриловой кислоты в воде хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения составляет 2,0 мг/л.

ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ нитрила акриловой кислоты в атмосферном воздухе среднесуточная составляет 0,02 мг/м^3.

ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ нитрила акриловой кислоты в воздухе рабочей зоны составляет 0,5 мг/м^3.

ДОПУСТИМОЕ КОЛИЧЕСТВО МИГРАЦИИ нитрила акриловой кислоты из полимерных материалов в водные вытяжки и модельные среды, имитирующие пищевые продукты - 0,02 мг/л.

2. Основные положения

2.1. Принцип метода

Метод заключается в превращении нитрила акриловой кислоты (после его окисления до цианид-иона) в бромциан (BrCN) с дальнейшим измерением последнего хроматографически на приборе с детектором по электронному захвату.

2.2. Метрологическая характеристика метода

Нижний предел обнаружения, нг	0,02
Диапазон определяемых концентраций, мг/л....	0,01-0,6
Среднее значение определения, %.....	92,0
Доверительный интервал среднего значения	

определения при p=0.95 и n=6,..... 11,23
Стандартное отклонение, S..... 4,23
Относительное стандартное отклонение, %..... 4,60

Измерению не мешают ацетонитрил, аммиак, предельные и непредельные углеводороды, ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы), фенол, окислы азота, серы и компонентов модельной среды.

3. Реактивы и растворы

Нитрил акриловой кислоты, ч, МРТУ 6-09-2487-65
Полисорб -1, ТУ 6-09-10-567-76
Азот газообразный, осч, ГОСТ 9293-74
Бромистоводородная кислота, чда, ГОСТ 2062-67, 40%-ный водный раствор
Натрия гидроокись, чда, ГОСТ 4328-77, 0,05 н водный раствор
Калий марганцевокислый, хч, ГОСТ 20490-75, 0,1 н водный раствор
Толуол, чда, ГОСТ 5789-78
Натрий салициловокислый, чда, ГОСТ 17628-72, 3%-ый водный раствор
Аммоний хлористый, хч, ГОСТ 3773-72
Натрий хлористый, чда, ГОСТ 4233-77
Натрий сернокислый, безводный, ч, ГОСТ 4166-76
Калий хлористый, чда, ГОСТ 4234-77
Молочная кислота, чда, ТУ 6-09-135-75
Мочевина, чда, ГОСТ 6691-77
Гидразинсульфат, чда, ГОСТ 5841-74

3.1 Приборы, аппаратура, посуда

Газовый хроматограф с детектором по электронному захвату или постоянной скорости рекомбинации
Колонка хроматографическая стеклянная (200 х 0,3 см)
Микрошприц, МШ-10, ТУ 2.833.106
Пробирки вместимостью 5 и 10 $см^3$ с пришлифованными пробками, ГОСТ 1770-74
Пипетки, вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$, ГОСТ 20292-74
Колбы мерные, вместимостью 50 и 100 $см^3$, ГОСТ 1770-74

Вакуумный водоструйный насос, ГОСТ 25336-82

4. Отбор проб

Для исследования отбирается средняя проба волокна, из которой берется не менее трех навесок. Порядок составления этой пробы зависит от величины партии волокна. На основании результатов исследования средней пробы делается вывод о всей партии волокна.

Под партией волокна понимается любое количество его одной категории, оформленное одним техническим регламентом.

Для составления средней пробы отбираются отдельные выемки волокна весом 10 г в нескольких (3-4) местах его хранения, помещаются в полиэтиленовый мешок, который завязывается. По мере возможности проба перемешивается, путем перетирания в пакете. Из полученной средней пробы берутся навески для лабораторных исследований. Для взвешивания и анализа пробы волокна нарезается ножницами на более мелкие частицы.

5. Подготовка к определению

5.1 Приготовление хроматографической колонки

Стеклянную колонку (200 х 0,3 см) заполняют под вакуумом готовой хроматографической насадкой (Полисорб-1) и кондиционируют при 100^0С в течение 12 часов в токе азота, не подсоединяя к детектору. По окончании кондиционирования колонку подключают к детектору хроматографа и готовят прибор к работе согласно инструкции по его эксплуатации.

5.2 Приготовление стандартных и градуировочных растворов

Для приготовления основного стандартного раствора нитрила акриловой кислоты берут взвешенную мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, содержащую 10 $см^3$ дистиллированной воды и вносят 1-2 капли нитрила акриловой кислоты. Колбу повторно взвешивают, доводят объем до мет-

ки водой и рассчитывают содержание нитрила акриловой кислоты в 1 $см^3$ полученного раствора. Стандартный раствор устойчив при хранении в холодильнике в течение 2 недель.

Стандартный раствор с содержанием нитрила акриловой кислоты 10,0 $мкг/см^3$ готовят соответствующим разбавлением основного стандартного раствора. Стандартный раствор при хранении в холодильнике устойчивы в течение 3 дней.

Градуировочные растворы нитрила акриловой кислоты с концентрациями от 0,1 до 1,0 $мкг/см^3$ готовят разбавлением стандартных растворов дистиллированной водой.

5.3. Приготовление щелочного раствора KMn04

Для приготовления щелочного раствора $KMnO_4$ 1,75 $см^3$ 0,1 н $KMnO_4$ доводят до 100 $см^3$ 0,05 н NaOH.

5.4. Приготовление модельной среды

Для приготовления модельной среды, имитирующей потовую жидкость, в мерную колбу (1000 $см^3$) вносят 4,5 г хлорида натрия; 0,3 г хлорида калия; 0,3 г сульфата натрия; 0,4 г хлорида аммония; 0,2 г мочевины и 3,0 г молочной кислоты и 500 $см^3$ дистиллированной воды. Встряхиванием растворяют смесь реактивов, а затем доводят дистиллированной водой до метки.

5.6. Приготовление вытяжки волокна в модельную среду

5,0 г пробы волокна помещают в стеклянную емкость на 100 $см^3$, заливают модельной средой (потовая жидкость) в количестве 50,0 $см^3$ (в соотношении 1:10) и выдерживают при температуре 37^0С в течение 6 часов. После чего пробу отфильтровывают через бумажный фильтр в другую емкость на 100 $см^3$. Проба может храниться в холодильнике 3-4 дня.

6. Проведение определения

Для определения нитрила акриловой кислоты вытяжку пробы волокна (1 $см^3$) вносят в пробирку с пришлифованной пробкой, прибавляют 1 $см^3$ щелочного раствора KMO_4 , закрывают пробкой, встряхивают до

равномерного окрашивания и прибавляют 0,1 $см^3$ бромистоводородной кислоты, встряхивают и прибавляют 0,1 $см^3$ 3%-го раствора салицилата натрия или 0,1$см^3$ 2% раствора гидразинсульфата до обесцвечивания жидкости. В пробирку добавляют 1 $см^3$ толуола и экстрагируют в течение 3-х минут. После расслаивания фаз 2-5 мкл толуольного экстракта вводят в испаритель хроматографа.

В качестве контроля используется модельная среда, 1 $см^3$ которой обрабатывается аналогично исследуемым пробам.

Хроматографический анализ экстрактов осуществляют на газовом хроматографе с использованием детектора постоянной скорости рекомбинации или электронно-захватного детектора при следующих условиях:

Колонка - стеклянная, длиной 2 м и внутренним диаметром 3 мм.
Насадка - Полисорб-1 (зернение 0,3-0,5 мм)

Температура колонки	120 ^0C
Температура испарителя	150 ^0C
Температура детектора	100 ^0C
Скорость потока газа-носителя, азота, осч	120 мл/мин
Скорость диаграммной ленты	600 мм/час
Объем вводимой пробы	2 мкл
Время удерживания BrCN	40 сек
Линейный динамический диапазон	200

В этих же условиях хроматографируют аликвоты градуировочных стандартных растворов. Хроматографирование экстрактов и стандартных растворов проводят дважды и вычисляют среднее значение высот пиков. На основании полученных данных строят графическую зависимость высоты пика (после вычета контроля) от концентрации определяемого вещества в пробе (мкг/$см^3$).

Для последующих анализов построение градуировочного графика не обязательно. Достаточно использовать один стандартный раствор с концентрацией близкой к определяемой в пробе.

7. Обработка результатов

Концентрация нитрила акриловой кислоты в исследуемой пробе, модельной среде (X) в мкг/мл (мг/$дм^3$) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \times H_2}{H_1 \times V \times R}, \text{ где}$$

C - концентрация НАК в стандартном растворе, мкг/см^3;

H_1 - высота пика стандартного раствора, мм;

H_2 - высота пика анализируемого раствора, мм;

V - объем исследуемого раствора, взятый для анализа, см^3.

R - процент определения, равный 92,0.

8. Требования безопасности

Необходимо соблюдать все требования безопасности при работе в химических лабораториях с органическими растворителями и токсическими веществами, а также "Правила устройства, техники безопасности, производственной санитарии, противоэпидемического режима и личной гигиены в лабораториях, отделениях санитарно-эпидемиологических учреждений системы МЗ СССР" No 2455-81 от 20.10.1981 г.

9. Разработчики

Присмотров Ю.А., Цай Т.В. Белорусский научно-исследовательский санитарно-гигиенический институт. 220012, г.Минск, ул. Ф.Скорины, 8/47, тел. 684375.

gost.e-ecolog.ru