Охтинское
научно-производственное объединение
«Пластполимер»

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по газохроматографическому определению остаточных мономеров и неполимеризующихся примесей, выделяющихся из полистирольных пластиков, в воде, модельных средах и пищевых продуктах

Ленинград
1989

gost.e-ecolog.ru

Разработаны Сотрудниками лаборатории токсикологических и санитарно-химических исследований пластмасс ОНПО „Пластполимер"

канд. хим. наук **Л. И. Петровой, М. Н. Киселевой, З. К. Бойковой**

Утверждены Заместителем Главного государственного санитарного врача СССР **А. И. Заиченко**

№ 4628-88 от 04.07.88

М-33596. 05.04.89 г. тип. ОНПО «Пластполимер" з. 279 т. 250

Охтинское
научно-производственное объединение
«Пластполимер»

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по газохроматографическому определению остаточных мономеров и неполимеризующихся примесей, выделяющихся из полистирольных пластиков, в воде, модельных средах и пищевых продуктах

Ленинград
1989

УДК 678.746.222.064 : 543.544

Указания предназначены для работников СЭС, научно-исследовательских учреждений химического профиля, центрально-заводских лабораторий.

© ОНПО «Пластполимер», 1989

Основным вредным фактором применения полистирольных пластиков является выделение в окружающую среду мономера стирола. Токсичность сополимеров стирола может быть обусловлена также выделением сомономеров — акрилонитрила и метилметакрилата. Неблагоприятным фактором, с гигиенической точки зрения, может быть также выделение из полистирольных пластиков в окружающую среду неполимеризующихся примесей исходного сырья. Это обусловливает необходимость гигиенического контроля миграции вредных веществ из полистирольных пластиков, предназначенных для изготовления внутренней облицовки и деталей холодильников и изделий, контактирующих с пищевыми продуктами.

Настоящая методика предназначена для определения мономеров (стирола, акрилонитрила, метилметакрилата) и неполимеризующихся примесей с температурой кипения до 180 °С (бензола, толуола, этилбензола и т. п.) в воде, модельных средах и пищевых продуктах, контактировавших с полистирольными пластиками различного состава.

Класс опасности и предельно допустимые нормы выделения мономеров и некоторых примесей в различные среды представлены в табл. 1.

Таблица 1. **Предельно допустимые концентрации мономеров и примесей в воздухе, воде водоемов, в модельных средах и пищевых продуктах**

Название вещества	Класс опасности	ПДК в воздухе рабочей зоны, мг/м³	ПДК в воде водоемов, мг/дм³	ДКМ в модельных средах, мг/дм²
Стирол	III	10	0,1	0,01
Акрилонитрил	II	0,5	2,0	0,02
Метилметакрилат	III	10	0,01	0,25
Этилбензол	IV	50	0,01	—
Бензол	II	5	—	—
Толуол	III	50	0,5	—
О-, м-, п-ксилол	III	50	0,05	—
Изопропилбензол	IV	50	0,1	—
α-метилстирол	III	5	0,1	—
Бензальдегид	III	5	0,66	60*

*) ДК — допустимое количество химических веществ, мигрирующих в пищевых продуктах (европейский норматив).

В табл. 2 приведены нормы точности измерений определяемых веществ: относительная ошибка и допустимые расхождения измерений пиков на хроматограммах в соответствующих интервалах измерений при доверительной вероятности $P=0,95$.

Таблица 2. Нормы точности измерений

Название вещества	Интервал измерения, мг/дм³	Относительная ошибка, %	Допустимое расхождение высоты пика, мм
Стирол	0,002÷0,02 0,02÷0,06 0,06÷0,15	1,53÷6,3 0,68÷1,53 0,45÷0,68	2,3÷9,7
Акрилонитрил	0,002÷0,02 0,02÷0,06	3,15÷15 1,9÷3,15	3,9÷10,9
Метилметакрилат	0,002÷0,074 0,074÷0,164	1,2÷5,0 0,85÷2,1	4,2÷20,4
Этилбензол	0,001÷0,082 0,082÷0,328	1,5÷4,0 0,33÷1,5	1,6÷12,9

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ МОНОМЕРОВ И ПРИМЕСЕЙ В ВОДНЫХ ВЫТЯЖКАХ

Сущность метода

Сущность метода заключается в термостатировании 10 см³ дистиллированной воды, бывшей в непосредственном или опосредованном контакте с образцами полистирольного пластика, в стеклянной герметично закрытой емкости до установления равновесия между жидкой и газовой фазами с последующим анализом паровой фазы.

Предел обнаружения стирола акрилонитрила и метилметакрилата в водных вытяжках — 0,002, этилбензола — 0,001 мг/дм³.

Относительная ошибка определения не превышает 15%.

Реактивы, посуда и приборы

Стирол (ГОСТ 10003-81).
Этилбензол технический (ГОСТ 9385-77).
Нитрил акриловой кислоты технический (ГОСТ 11097-86).

Эфир метиловый метакриловой кислоты (метилметакрилат) (ГОСТ 20370-74).

Спирт этиловый ректификованный технический (ГОСТ 18300-87), 96%-ный, перегнанный.

Стандартный раствор стирола (этилбензола) в этаноле концентрацией от 0,3 до 0,5 мг/см^3. Для его приготовления в пикнометр вместимостью 25 см^3 вносят 10—15 см^3 перегнанного этанола, взвешивают с точностью до 0,0002 г. После добавления 8—14 мм^3 стирола (этилбензола) пикнометр вновь взвешивают и доводят объем до метки этанолом. Концентрацию вещества в растворе находят путем деления разности двух взвешиваний на объем пикнометра.

Стандартный раствор акрилонитрила (метилметакрилата) в воде концентрацией от 0,3 до 0,5 мг/см^3 приготавливают аналогичным образом.

Твердый носитель диатомитовый, динохром-Н (ТУ 6-09-3958-75) или другие подходящие носители с частицами размером 0,2 — 0,315 мм (допускается использовать носитель с более мелким зерненим).

Неподвижная фаза—полиэтиленгликольадипинат (ПЭГА), ч. д. а. или полиэтиленгликольсукцинат (ПЭГС), ч. д. а.

Аргон (ГОСТ 10157-79) высшего сорта или азот (ГОСТ 9293-74) газообразные.

Воздух сжатый (ГОСТ 17433-80).

Водород технический (ГОСТ 3022-80), марок А или Б.

Шприцы медицинские типа «Рекорд» вместимостью 5 и 10 см^3 и микрошприцы МШ-1 и МШ-10 вместимостью 1 и 10 мм^3.

Склянки вместимостью 40 см^3 (можно использовать аптечные пузырьки вместимостью 40 см^3), закрывающиеся навинчивающейся крышкой, в которой просверлено отверстие для взятия проб шприцем. Для уплотнения в крышку вставляется прокладка из инертной термостойкой резины на основе силиконового каучука марки СКТ. Под резиновую прокладку помещают снизу фторопластовую пленку или алюминиевую фольгу для предотвращения процессов сорбции — десорбции между резиной и испытуемой пробой и снижения «фона».

Ультратермостат, водяная баня с контактным термометром или термостат колонок хроматографа.

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором (цвет-102, -110 и т. п.).

Стекловолокно из стеклоткани (ГОСТ 10146-74).

Ацетон (ГОСТ 2603-79).

Требования к технике безопасности

К работе на хроматографах допускаются лица, прошедшие соответствующий инструктаж и допущенные к работе со сжатыми газами.

Перечень документов, в соответствии с которыми проходят инструктаж операторы:

общая инструкция по работе, технике безопасности и промсанитарии;

инструкция по работе и технике безопасности на хроматографах;

инструкция по работе и технике безопасности с баллонами для сжатых газов, работающих под давлением;

инструкция по работе и технике безопасности при хранении, выдаче и применении сильнодействующих ядовитых веществ, на которые распространяется инструкция о порядке сбыта, приобретения, хранения, учета и перевозки СДЯВ.

Требования к квалификации оператора

К работе допускаются лица со средним специальным и высшим образованием по профессиям: химик-техник, инженер, химик-технолог, прошедшие инструктаж по технике безопасности и допущенные к работе.

Подготовка к анализу

Приготовление насадки для колонки хроматографа

Твердый носитель высушивают в термостате при (200+2) °С в течение 1,5—2,0 ч, после чего его пропитывают ПЭГА или ПЭГС из расчета 15 г неподвижной фазы на 85 г твердого носителя. ПЭГА или ПЭГС растворяют в ацетоне. В полученный раствор помещают твердый носитель и оставляют на 1,0—1,5 ч. Растворитель берут в таком объеме, чтобы твердый носитель находился под слоем жидкости. После пропитки твердого носителя растворитель удаляют выпариванием при температуре 40—60 °С, периодически перемешивая насадку, или с помощью вакуума.

Заполнение колонки хроматографа насадкой и вывод хроматографа на рабочий режим

Приготовленной насадкой заполняют чистую и сухую колонку хроматографа, закрывают ее концы тампоном из стекловолокна и присоединяют к газовой линии хроматографа. Для стабилизации продувают ее инертным газом в течение 48 ч при 150 °С, не соединяя колонку с детектором.

Подготовка лабораторной посуды к анализу

После продувки колонку соединяют с детектором, устанавливают рабочий режим хроматографа введением 0,1 — 0,5 мм^3 различных растворителей (ацетона, этанола и т. п.) до получения стабильной нулевой линии.

Перед проведением анализа всю лабораторную посуду необходимо тщательно вымыть с соблюдением требований, предъявляемых к микроанализу: обработать хромовой смесью не менее, чем на 2 ч, многократно промыть водопроводной и 4—5-кратно дистиллированной водой. Высушить.

Медицинские шприцы перед анализом следует разобрать, промыть проточной водой и 2—3 раза прокипятить в дистиллированной воде, сливая и заменяя ее на свежую.

Микрошприцы промывают многократным (20—25 раз) прокачиванием растворителя, с которым предстоит работать (этанолом, водой и т. п.).

Построение градуировочного графика.

Для построения градуировочного графика в склянку вместимостью 40 см^3 вносят 10 см^3 дистиллированной воды и плотно завинчивают ее крышкой, снабженной резиновой и тефлоновой прокладками. Вместо тефлоновой прокладки можно использовать алюминиевую фольгу. С помощью микрошприцев МШ-1 и МШ-10 путем прокалывания прокладок последовательно вводят в склянку стандартный раствор стирола (акрилонитрила, метилметакрилата, этилбензола) в количествах 0,2; 0,6; 1,0; 3,0 и 5,0 мм^3, приблизительно соответствующих содержанию этих веществ в растворах 0,005 – 0,15 мг/дм^3. Перед дозированием каждого нового раствора микрошприц многократно промывают им. При вводе стандартного раствора стирола (этилбензола и т. п.) в герметическую склянку конец иглы микрошприца МШ-1 или МШ-10 погружают в дистиллированную воду и, во избежание барботирования смеси, медленно опускают поршень и перемешивают. Затем склянку помещают в ультратермостат и термостатируют в течение 15 мин при 95 ± 2 °С. Заранее подогретым шприцем типа «Рекорд» (для этого в промежутках между анализами шприц в разобранном виде кладут на ультратермостат или испаритель хроматографа) набирают 5 см^3 воздуха и вводят в склянку и, не вынимая иглы из склянки, отбирают 5 см^3 паровоздушной смеси и хроматографируют. Перед отбором каждой последующей пробы баллон шприца

многократно прокачивают сначала воздухом, а затем анализируемым паром внутри склянки. После отбора пробы пара ее необходимо сразу ввести в испаритель хроматографа, не допуская конденсации на стенках шприца. Измеряют высоты (H, мм) или площади (S, мм^2) зарегистрированных детектором пиков стирола (акрилонитрила, метилметакрилата, этилбензола) и строят градуировочные графики зависимости $H=f(C)$ или $S=f(C)$, где C — концентрация искомого вещества в мг/дм^3. Площадь пика рассчитывают как произведение высоты пика на ширину, измеренную на половине его высоты.

При хроматографировании более высоких концентраций анализируемых веществ регистратор чувствительности переключают на более низкую чувствительность.

Условия хроматографирования

Колонка металлическая 3000×3 мм, заполняется твердым носителем с нанесенным на него ПЭГА или ПЭГС в качестве неподвижной фазы.

Температура колонки — 100, испарителя — 150 °С.

Скорость газа-носителя (аргона или азота) 30 см^3/мин,
« потока водорода 30 см^3/мин,
« потока воздуха 300 см^3/мин.

Скорость движения диаграммной ленты — 4 мм/мин.
4 мм/мин.

Чувствительность по шкале регистратора — 10^{-11} А.

Время удерживания:
для акрилонитрила 3 мин 40 с,
« метилметакрилата 4 мин 15 с,
« этилбензола 6 мин,
« стирола 13 мин.

Допускается корректировка условий анализа при использовании различных видов хроматографов при условии полного разделения пиков компонентов смеси на хроматограммах (рис. 3, 4, 5).

Проведение анализа

Пипеткой отбирают 10 см^3 дистиллированной воды, бывшей в непосредственном или опосредованном контакте с полистирольными образцами, переносят в склянку вместимостью 40 см^3 и плотно завинчивают крышкой с прокладками. Затем склянку помещают в ультратермостат и далее поступают так же, как описано выше.

Таким же образом проводят анализ контрольной дистиллированной воды, не бывшей в контакте с полистирольным пластиком, используя для этого чистый шприц. В случае наличия посторонних пиков в контроле опыт повторяют, используя свежеперегнанную дистиллированную воду, до получения стабильных результатов.

Концентрацию стирола (акрилонитрила, метилметакрилата, этилбензола) находят по предварительно построенным градуировочным графикам.

Обработка результатов

Количественный расчет содержания мономеров и примесей в водных вытяжках проводят методом абсолютной калибровки по предварительно построенным градуировочным графикам, как описано выше.

При наличии в вытяжках из полистирольных пластиков других примесей для их определения строят градуировочные графики аналогично тому, как описано выше. Порядок выхода компонентов на хроматограмме и время удерживания должны соответствовать представленным на рис. 1, 2.

Если в водных вытяжках одновременно присутствуют акрилонитрил и метилметакрилат (например, в случае тройных сополимеров стирола с акрилонитрилом и метилметакрилатом), то для лучшего разделения их пиков устанавливают температуру колонки 70 °С при сохранении всех остальных параметров анализа. В этом случае время удерживания мономеров и примесей увеличивается (см. рис. 3).

Контроль точности измерений

Градуировка и оценка точности хроматографических измерений производится в соответствии с рекомендациями, приведенными в «Методике по нормированию метрологических характеристик, градуировке, проверке хроматографических приборов универсального назначения и оценке точности результатов хроматографических измерений МИ-137-77», утвержденной НТС ВНИИМС 19.05.77 г., М., Стандарты, 1978.

Проверка хроматографов в условиях эксплуатации проводится в сроки, в условиях и по методикам, установленным «Методическими указаниями по проверке лабораторных газовых хроматографов «Цвет-100», входящими в комплект документации, прилагающейся к хроматографу.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТИРОЛА И ЭТИЛБЕНЗОЛА В МОДЕЛЬНЫХ СРЕДАХ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Для определения стирола и этилбензола в модельных средах и пищевых продуктах берут 10 см³ модельной среды (2%-ная уксусная кислота или 5%-ный раствор NaCl) или 10 г (10 см³) пищевого продукта (молоко, простокваша, сметана, творог, сахарный песок, сухари и т. п.), контактировавших с полимерной упаковкой, переносят в склянку вместимостью 40 см³ и плотно закрывают крышкой. 2%-ный раствор уксусной кислоты предварительно нейтрализуют сухим карбонатом натрия до нейтральной реакции. Температура колонки 100 °С. Дальнейшее определение веществ к построению градуировочных графиков проводят так же, как при определении остаточных мономеров и примесей в водных вытяжках. Контролем при определении служат аналогичные модельные среды и пищевые продукты, выдержанные в тех же условиях, что и пробы, но не бывшие в контакте с полистирольными образцами.

Концентрацию стирола и этилбензола в пробах находят по предварительно построенным градуировочным графикам.

Описанный метод можно применить и к другим модельным растворам и пищевым продуктам, убедившись предварительно, что место выхода стирола и этилбензола на хроматограмме контрольной пробы каждой среды свободно от пиков, принадлежащих этим продуктам.

Предел обнаружения стирола в 5%-ном растворе хлористого натрия составляет 0,002 мг/дм³, этилбензола — 0,001 мг/дм³; в 2%-ном растворе уксусной кислоты — 0,004 и 0,002 мг/дм³; молочных продуктах — 0,005—0,008 мг/дм³ и 0,003 — 0,008 мг/дм³ соответственно; в сахарном песке и сухарях — 0,004 мг/кг для обоих веществ.

Градуировочные графики для определения стирола и этилбензола в модельных средах и пищевых продуктах приведены на рис. 4—7.

Важнейшее условие успешного применения парофазного газохроматографического анализа — строгое соблюдение тождественности условий термостатирования, дозирования и всех параметров хроматографирования при калибровке и анализе проб.

Градуировочные графики для определения стирола этил-

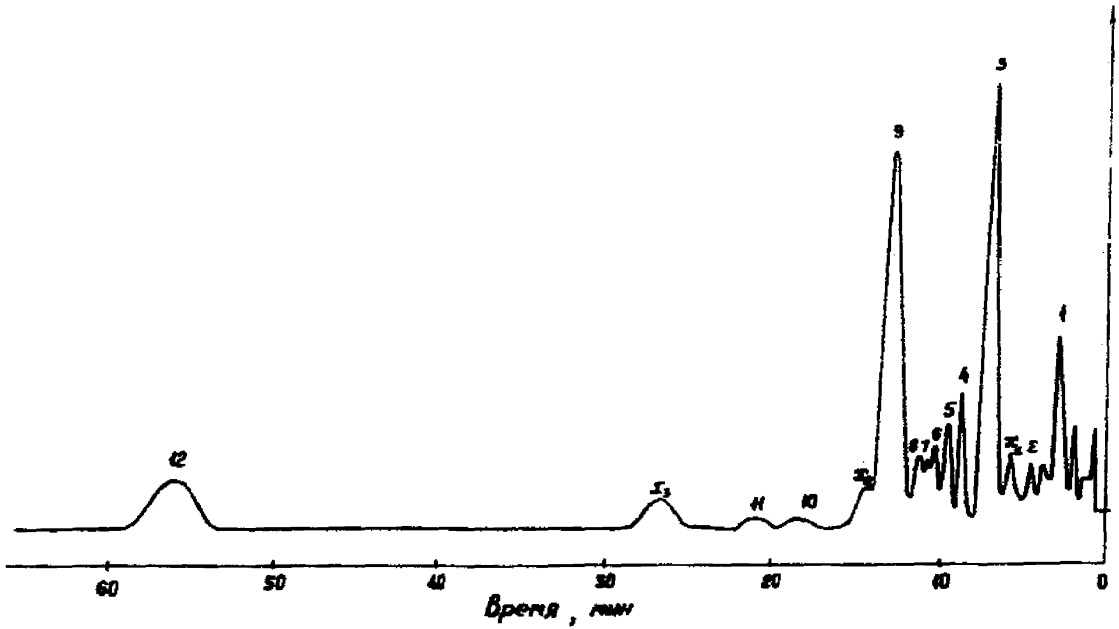


Рис.1. Типовая хроматограмма разделения остаточных мономеров и примесей в водных вытяжках из полимеров стирола:

1 – бензол; 2 – толуол; 3 – этилбензол; 4 – п-ксилол; 5 – м-ксилол; 6 – изопропилбензол; 7 – о-ксилол; 8 – н-пропилбензол; п-метилэтилбензол, м-этилтолуол; 9 – стирол; 10 – фенилацетилен; 11 – α-метилстирол; 12 – бензальдегид; X_1, X_2, X_3 – неидентифицированные компоненты.

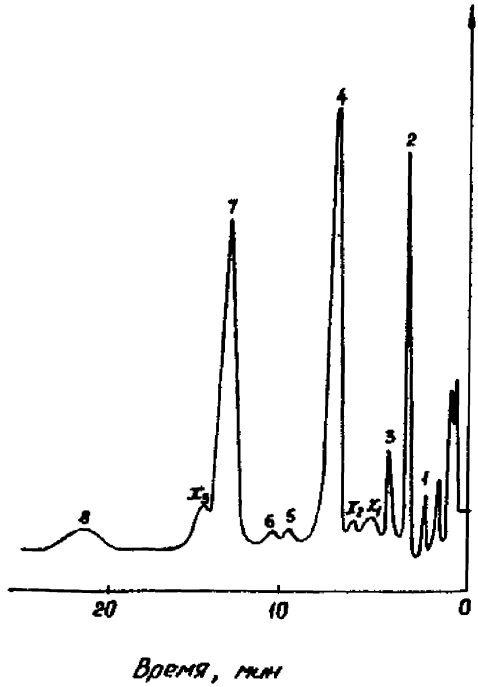


Рис. 2. Типовая хроматограмма разделения остаточных мономеров и примесей в водных вытяжках из сополимеров стирола с акрилонитрилом:

1 – бензол; 2 – акрилонитрил; 3 – толуол; 4 – этилбензол; 5 – м-ксилол; 6 – изопропилбензол; 7 – стирол; 8 – α-метилстирол; X_1, X_2, X_3-неидентифицированные компоненты.

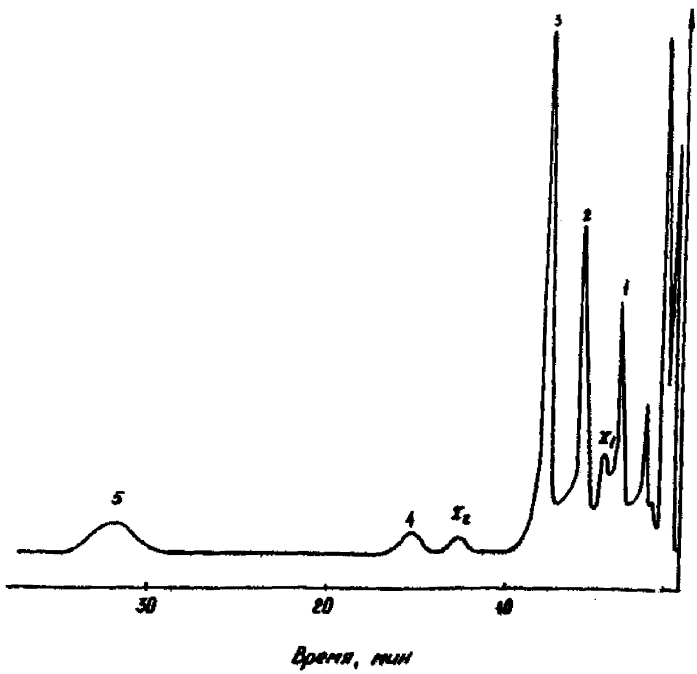


Рис. 3. Типовая хроматограмма разделения остаточных мономеров и примесей в водных вытяжках из сополимеров стирола с акрилонитрилом и метилметакрилатом:

1 – бензол; 2 – акрилонитрил; 3 – метилметакрилат; 4 – этилбензол; 5 – стирол; X_1 и X_2 – неидентифицированные компоненты.

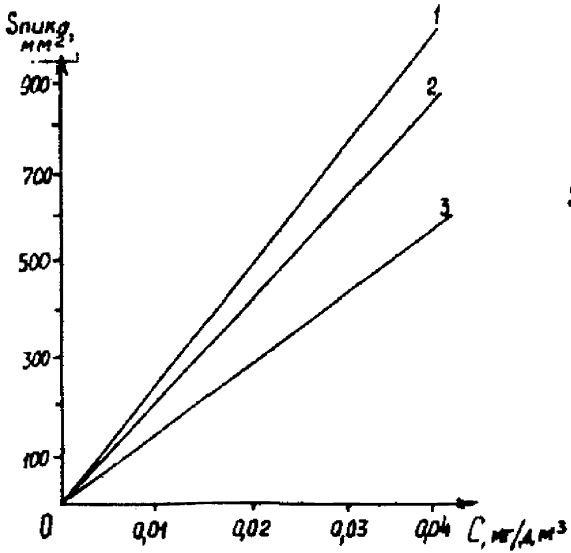


Рис. 4. Градуировочные графики для определения этилбензола в модельных средах, имитирующих пищевые продукты: 1 – дистиллированная вода, 2 – 5%-ный раствор поваренной соли, 3 – 2%-ный раствор уксусной кислоты.

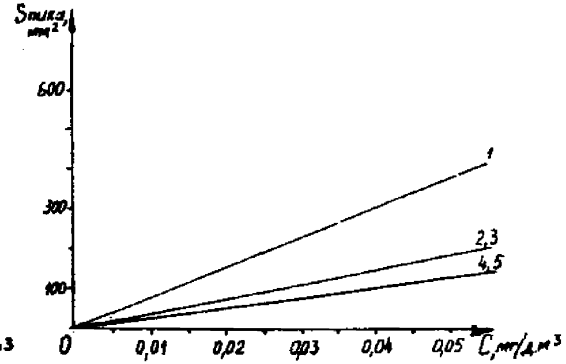


Рис. 5. Градуировочные графики для определения этилбензола в пищевых продуктах:

1 – молоко, 2 – сухари, 3 – сахарный песок, 4 – творог, 5 – простокваша.

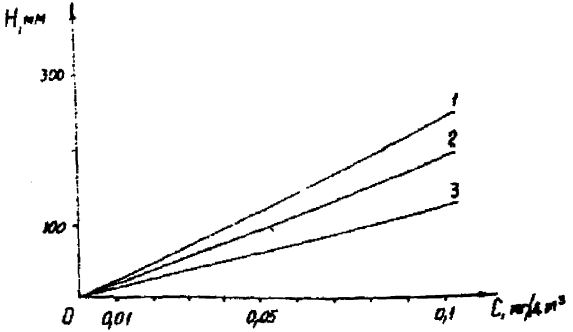


Рис. 6. Градуировочные графики для определения стирола в модельных средах, имитирующих пищевые продукты:

1 – дистиллированная вода; 2 – 5 % – ный раствор поваренной соли; 3 – 2 %–ный раствор уксусной кислоты.

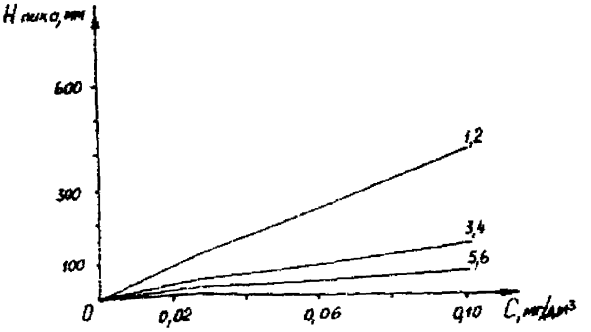


Рис. 7. Градуировочные графики определения стирола в пищевых продуктах:

1 – сахарный песок, 2 – сухари, 3 – молоко, 4 – простокваша, 5 – творог, 6 – сметана.

gost.e-ecolog.ru