

1941-78

46

Цена 80 коп.

МИНИСТЕРСТВО ЗАЩИТЫ И ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПИТАНИЯ

ГЛАВНОЕ САНИТАРНО-ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ

МЕТОДЫ САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ
ДЛЯ КОНТАКТА С ПИЩЕВЫМИ ПРОДУКТАМИ

СБОРНИК МЕТОДИЧЕСКИХ РЕКОМЕНДАЦИЙ

ТОМ I

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОНОМЕРОВ И ОТВЕРДИТЕЛЕЙ
ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Киев - 1982

КОНТРОЛЬНЫЙ
ЭКЗЕМПЛЯР
ФБУЗ
ФЦГиЭ РОСПОТРЕБНАДЗОРА

ФБУЗ ФЦГиЭ РОСПОТРЕБНАДЗОРА
Информационный ресурс

4

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ХЛОРИСТОГО ВИНИЛА В ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ЕГО ОСНОВЕ, В МОДЕЛЬНЫХ СРЕДАХ, ИМИТИРУЮЩИХ ПИЩЕВЫЕ ПРОДУКТЫ, В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ¹.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МОНОМЕРА.

Хлористый винил (ХВ) $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$, мол. вес 62,5, бесцветный газ, $T_{\text{кип.}} = 13,8^\circ\text{C}$, $d_{20}^{20} = 0,9121$, показатель преломления $n_D^{20} = 1,4066$. Хорошо растворим в хлороформе, четыреххлористом углероде, бензоле, дихлорэтане, этиловом эфире, этиловом спирте, мало растворим в воде (0,1 % вес. при 26°C). При смешивании с воздухом в интервале объемных концентраций 3,7 - 26,6 % образует взрывоопасные смеси. ПДК хлористого винила составляет 0,1 мг/м³ воздуха производственных помещений, в ПВХ смоле - 10 мг/кг, в изделиях - 1 мг/кг. ДКМ хлористого винила 0,01 мг/л.

1. Утверждено заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР, В.Е. КОВШЕЮ.
7 декабря 1978 г. № 1941 - 78 г.

ПРИНЦИП МЕТОДА

Принцип используемого метода заключается в газохроматографическом определении ХВ в смолах, композициях, полимерных материалах на основе ПВХ, а также в модельных средах и продуктах питания путем измерения последующего отклика до установления равновесия в системе твердое (жидкое) вещество - пар с последующим хроматографированием проанализируемой смеси.

Методика и условия хроматографирования приведены соответственно с ХВ определить в винилхлориде (Х).

РЕАКТИВЫ

1. Винилхлорид, ОСТ 6-01-23-75;
2. Винилденхлорид, ОСТ 6-01-28-76
3. Жидкая фаза - Анизон C_6H_6 , прилителенгиль W 1500, 4000, карбовакс 20М;
4. Твердый носитель - хромосорб W (60 - меш); кеза-сорб, хроматон;
5. Азот ГОСТ 9233-74;
6. Водород ГОСТ 3022-70, марка А;
7. Воздух сжатый ГОСТ 11882-73 или подаваемый компрессором с устройством для его обезвоживания.

ПРИБОРЫ

1. Газовый хроматограф, оснащенный пламенным фотоэлектрическим детектором с чувствительностью по пропану не ниже $2,5 \cdot 10^{-8}$ мг/л; колонка стеклянная длиной 3 м, внутренним диаметром 0,4 см;

3. Термокаф с автоматической регулировкой, обеспечивающей температуру до $200 \pm 2^\circ\text{C}$;
4. Стеклянные емкости на 50 и 500 мл с навешивающейся крышкой и отверстием в крышке (рис. 1);
5. Микроширинц типа ММ-10 и ММ-1;
6. Медицинский шприц на 1 см^3 , обеспечивающий при отборе пробы герметичность.

Условия проведения анализа

Газ-носитель — азот,
 скорость газа-носителя на выходе из колонки — 30 мл/мин. ;
 температура колонки — 80°C ;
 температура испарителя — 120°C ;
 скорость водорода — 30 мл/мин. ;
 скорость воздуха — 300 мл/мин. ;
 объем газовой пробы — 1 см^3 ;

Все навески по ходу анализа берутся с погрешностью не более $0,0002\text{ г.}$

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНОГО КОЛИЧЕСТВА ЕХ В ПВХ — ПОРОШКЕ ГРАДУЛАХ, ШЛЕКЕ И ДРУГИХ ИЗДЕЛИИХ.

1.1. Анализ парю — воздушной фазы над нагретым образцом. Образец разрезает на мелкие кусочки и помещает в емкость объемом 50 мл (рис. 1). Газовый термометр закрывают и выдерживают в термокафе. Прогрев образца необходим для ускорения

реакции создания равновесия между содержанием ЕХ в полимере и газовой фазой. Максимум по температуре отгонки достигается комплексом среди летучих компонентов смеси. Температуру определяют анализировав вещества в течение 10 мин и усредняют. По соотношению термометрической кривой с образцом вычисляют из термокафы, основываясь на температурном и процентном соотношении в смеси. Пробы вводят в хромограф. Отбор пробы из емкости производят только один раз, при этом анализируют не менее 2 пар отдельных образцов. После анализа каждой пробы производят вакуумирование или азотирование. Идеальнее всего анализировать образцы, высушенные в вакууме. Для определения содержания ЕХ в полимере используют стандартную смесь. Анализ проводят путем облучения образцов ускорителем. Для определения содержания ЕХ в полимере используют стандартную смесь. Анализ проводят путем облучения образцов ускорителем. Для определения содержания ЕХ в полимере используют стандартную смесь. Анализ проводят путем облучения образцов ускорителем.

1.2. Подготовка калибровочных смесей

В случае калибровки по газовой фазе ЕХ в полимере образцы из газовой фазы получают ампулы, залитые раствором ЕХ в растворителе. Ампулы сложены металлической гильзой с резинчатой мембраной. Отбор пробы можно производить путем прокалки ампулы в термокафе. Для анализа калибровочных смесей в 5 емкостях, заложенных в термокафу, вводят микроширинцем $2, 3, 4, 5, 6, 7\text{ см}^3$ по 10 мг газовой фазы, отобранной из ампулы. Кали-

ном в емкости), см³ ;

Г) - навеска образца, г.

Предел обнаружения анализируемых веществ составляет 0,001 мг/кг полимера, минимально детектируемый уровень 0,0002 мг в 1 см³ паровоздушной смеси.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДНОГО ВЫИЕЛА В МАСЛЯНЫХ ВОСЛНХ И СИПРТОНЫХ ПАУЧЕНАХ ИЗ ПВХ - МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ.

10 мл вытески помещают в герметическую емкость на 50 мл, нагревают при выделной температуре в резины (см. таблицу) и отбирают шприцем пробу паров - воздушной смеси в количестве 1 см³. Пробу выводят в хроматограф. Отбор пробы из емкости производят только один раз, при этом анализируют не менее 2 параллельных образцов.

Анализ твердого продукта, находящегося в контакте с ПВХ - пленкой или тарой, производят аналогичным образом.

Для количественного расчета концентрации выдел - и винилхлорида проводят калибровку по ряду стандартных образцов в соответствующей модельной среде.

Для этого в емкость объемом 500 см³ выдают такое количество жидкости, чтобы емкость была полностью заполнена (объем выделной жидкости замеряют). Ампулу с точно взвешанной навеской хлористого выдела (0,1 - 0,2 г), закрывающую, погружают в охлаждающую смесь (напрямую, смесь выделка твердой углеводородной с ацетионом или этиловым спиртом) и выдерживают 15 минут. Ампулу быстро опустошают в емкость с жидкостью, емкость герметично закрывают. Для полного и с точного распре-

броничные смеси прогревают в герметикаду при 100°C в течение 10 - 15 минут. Затем отбирают миллилитрами шприцем 1 см³ паров - воздушной смеси из каждой емкости в порядке возрастания концентрации и вводят в детектор хроматографа. Калибровочный график строят в координатах:

S_и - концентрация мономера в хроматографической пробе, выделной из калибровочной смеси, мг/мл (см³), где S_и - хроматографического пика, мл².

$$C_{и} = \frac{F_{и} \cdot M \cdot V_{пр} \cdot 10^3}{V \cdot T \cdot K} \cdot \text{где}$$

C_и - концентрация мономера в хроматографической пробе

при калибровке, мг/см³ ;

F_и - атмосферное давление, мм.рт.ст. ;

M - молекулярная масса НК ;

V - газовой постоянной (82100 мл·мм.рт.ст.) ;

T - температура отбора пробы мономера, К ;

K - объем калибровочной емкости, мл ;

V_и - объем пробы мономера мл.

Количественный расчет производят, используя калибровочную таблицу, по площади пика мономера, умножая высоту пика на его ширину на половине высоты.

$$C_{и} = \frac{S_{и}}{V_{и}} \cdot 10^3 \cdot \text{где}$$

C_и - концентрация мономера в хроматографической пробе,

определяемая по калибровочному графику, мг/см³ ;

V_и - объем паровоздушной пробы, см³ ;

S_и - площадь (объем емкости между выделом, занимаемый образ -

цели хлористого винила в жидкости использует магнитную мешалку. Полученный таким образом основной раствор мономера хранят в холодильнике.

Из основного раствора, содержащего 0,2 - 0,5 мг/мл ВХ, отбирают 5 калибровочных растворов путем отбора микропипеткой, прокаливая прокладку в крышке, от 2 до 10 мкл раствора хлористого винила в определенное количество 50 мкл. Предварительно в указанные емкости вносят 10 мкл анализируемой среды, не выходящей в контакт с ПЭХ флаконной, плотно закрывают крышку и вводят микропипеткой через отверстие в крышке отобранные пробы основного раствора в порядке возрастания концентрации.

В случае однократного определения с ВХ винилденхлорида в каждой из калибровочных растворов вносят при помощи микропипетки МШ-1 (1 мкл), прокаливая прокладку в крышке, от 0,2 до 1,0 мкл ВДХ.

Сосуды с калибровочными растворами термостатируют перед анализом при 100° в течение 15 - 20 минут. Отбирают газовую пробу в количестве 1 см³ и вводят в хроматограф.

Концентрацию хлористого винила (С_{ВХ}) в калибровочном растворе рассчитывают по формуле:

$$C_{ВХ} = \frac{M_{ВХ} \cdot V_{тл}}{V_{осн} \cdot V_{к}}$$

M - навеска мономера в ампуле, мг;

V_{ВХ} - объем раствора мономера, вносимого в калибровочную

V_{тл} - емкость, мл;

V_{осн} - объем основного раствора мономера, мл;

V_к - объем модельной среды, вносимой в калибровочную емкость, л.

Концентрацию винилденхлорида (С_{ВДХ}) в калибровочном растворе рассчитывают по формуле:

$$C_{ВДХ} = \frac{V_{ВДХ} \cdot d \cdot 10^3}{V_{к}}$$

V_{ВДХ} - объем жидкого ВДХ, вносимого в калибровочную емкость, мл;

d - плотность ВДХ (1,14 г/см³)

V_к - объем модельной среды, вносимой в калибровочную емкость, л.

Для каждого из мономеров строят калибровочный график в координатах: S (h) - площадь или высота пика в мм² (мм) : С_{ВХ} (ВДХ) - мг/л.

Расчет площади пиков хроматограмм производят, умножая высоту пика на его ширину на половине высоты или в случае узкого пика рассчитывают только высоту пика. Концентрацию хлористого винила и винилденхлорида в выдыхаемых и мг/л определяют непосредственно по калибровочным графикам, поскольку калибровка и анализ производятся в идентичных условиях.

При расчете концентрации мономеров необходимо учитывать масштаб шкалы хроматограмм. За конечный результат берут среднее из двух или более параллельных определений. Пускаемое различие между повторами при контрольной пробе не более 10%. Не должно превышать 10%.

Предел обнаружения анализаторских веществ составляет для растительного масла и водосодержащих сред 0,001 мг/л, для спирта соевого -- 0,01 мг/л.

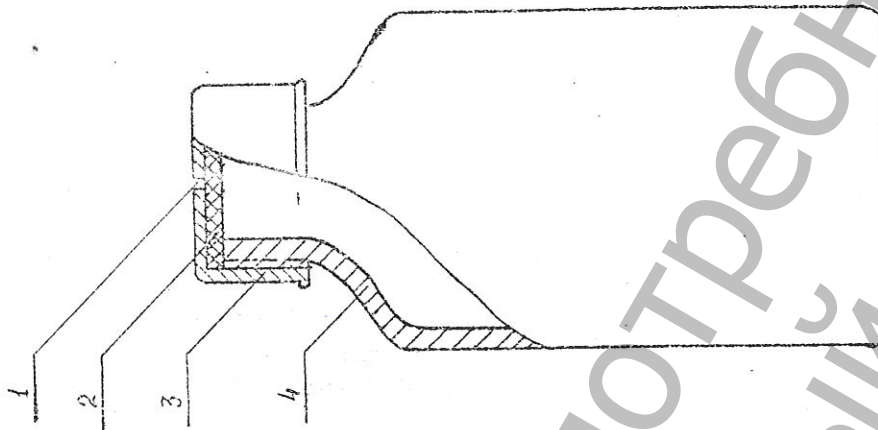


Рис. 1. Емкость для построения калориметрических кривых.

- 1 - отверстие для ввода газа;
 2 - прокладка из самобаттующейся резины;
 3 - крышка;
 4 - стеклянный сосуд.

ТАБЛИЦА 1.

ПРИМЕРЫ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИНИЛХЛОРИДА

№ п/п	Анализируемый объект	Навеска образца в г.	Т-ра нагрева, °С.	Время нагрева мин.	Условия хроматографирования
1.	Смола, композиция на основе ПВХ	1	120	60	Газовый хроматограф "Цвет 152" Колонка стеклянная $d = 4\text{мм}$, $l = 3\text{м}$
2.	Пленка, тара, толщина менее 100 мкм	3	120	60	Набивка: апиезон на хромосорбе (10 %)
3.	Пленка, тара, толщина более 100 мкм	1	120	60	Расход водорода - 30 мл/мин Расход газа-носителя (азота)-30 мл/мин
4.	Водная дисперсия на основе ПВХ	1	100	20	Температура колонки - 80°C
5.	Водная вытяжка	10 мл	100	30	Температура детектора - 120°C
6.	Масляная вытяжка	10 мл	100	30	Температура испарителя - 120 °С
7.	С и р	3 - 5	100	40	Время удерживания ВХ - 67 сек ВДХ - 102 сек, Детектируемый уровень $-2 \cdot 10^{-3}\text{мг}$ ВХ в 1 см ³ газовой пробы