МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР

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

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР ГИГИЕНЫ И ЭПИДЕМИОЛОГИИ РОСПОТРЕБНАДЗОРА
117105, МОСКВА, ВАРШАВСКОЕ Ш., Д. 19-А

Киев - 1982

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЭПИХЛОРГИДРИНА В ВОДНЫХ ВЫТЯЖКАХ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ [1].

Эпихлоргидрин $CH_2 - CH - CH_2 - Cl$ (O) – прозрачная жидкость

Т. кип. 117°С, М.М. 92,5 d_4^{20} 1,185

Хорошо растворим в спирте, эфире, гексане, в воде – меньше 5 % (весовых). Эпихлоргидрин является ценным материалом для получения эпоксидных смол, основным достоинством которых являются : высокая адгезия, эластичность, твёрдость, малая усадка при отражении, устойчивость к щелочам и атмосферным воздействиям и высокие электроизоляционные свойства.

ПДК эпихлоргидрина 0,01 кг/л, ДУ – 01 мг/л.

Для определения малых количеств эпихлоргидрина (ЭХГ) необходимо предварительно концентрировать исследуемые растворы

Литературные данные таблицы азеотропных смесей.

(Л. Хорсли, Москва, 1951 г. Издательство иностранной литературы) и работы нашей лаборатории 1969 – 70 гг, показали невозможность

---

1. Утверждено Заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР В.Е. КОНШИЛО. 15 июля 1981 г. № 2413 – 81

извлечения ЭХГ из воды и водных вытяжек органическими растворителями, т.к. он образует с водой всеми доступными экстрагентами азеотропные смеси. Перегон с водным паром также не дает желаемого результата, т.к. количество перегоняемого ЭХГ составляет лишь 40 – 50 %.

Поэтому мы предложили метод в основе которого лежит химическое превращение ЭХГ в дихлоргидринглицерина (ДХГ), анализ которого не связан с вышеперечисленными трудностями

Настоящие методические рекомендации предназначены для определения эпихлоргидрина в воде и водных вытяжках из полимерных материалов.

ПРИНЦИП МЕТОДА

Метод основан реакционно – хроматографическом определении эпихлоргидрина (ЭХГ). Это достигается путем раскрытия эпоксидного кольца ЭХГ соляной кислотой в присутствии хлористого натрия, дальнейшим извлечением продукта реакции (I,3 – дихлоргидрина глицерина) из водной вытяжки диэтиловым эфиром, концентрированием полученных экстрактов и определением I,3 – дихлоргидрина глицерина на газо – жидкостном хроматографе с пламенно – ионизационным детектором.

Чувствительность метода 0,010 мг/л или $1,10^{-6}$ % ЭПХГ. Минимально детектируемое количество I,3 – дихлоргидрина глицерина $1 \cdot 10^{-5}$ мг.

РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

1. Диэтиловый эфир для наркоза, ГОСТ 6265-74
2. Гексан очищенный, х.ч. ТУ 6-09-3375-78
3. Соляная кислота, ч. ГОСТ 3118-77
4. Натрия хлористый, х.ч., ГОСТ 4233-77
5. Стандартный раствор ЭПХГ в гексане (100 мкг/мл, годен 1 месяц)
6. Стандартный раствор ДХГ в эфире (100 мкг/мл годен 1 месяц)
7. Дистиллированная вода, ТУ 6-09-2502-72
8. Натрий сернокислый безводный, чда, ГОСТ 4166-76

ОЧИСТКА ГЕКСАНА

Очистку гексана проводят для удаления примесей, мешающих определению. Для этого гексан перемешивают при нагревании на водяной бане (Т 70°) с серной кислотой (2 % от количества гексана) в колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником в течении двух часов. После охлаждения органическую фазу отделяют и повторяют нагрев с перемешиванием с новой порцией кислоты. Процесс повторяют 3 - 4 раза (пока свежая порция кислоты не перестанет окрашиваться). Очищенный гексан перегоняют при Т. 69-70°С.

Приготовление стандартного раствора ДХГ

В пикнометр, закрывающийся притертой пробкой, емкостью 25 см, вносят 15 - 20 мл гексана, взвешивают с точностью до

0,0002 г. После прибавления I – 2 капель ЭХГ, пикнометр снова взвешивают и доводят объем растворителя до метки. Концентрацию (мг/мл) находят путем деления разности двух взвешиваний на объем пикнометра. Для работы проводят дальнейшее разбавление.

ПРИБОРЫ И ПОСУДА

I. Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором
2. Микрошприц МШ-IO
3. Весы аналитические, ВЛА – 200 М
4. Весы химические, ВЛК 500 г/IO
5. Колбы плоскодонные емкостью I 000 мл, НШ, IOO мл, ГОСТ IO394-72
6. Делительные воронки емкостью 500 мл, ГОСТ 9313-75
7. Шариковый холодильник, НШ, ГОСТ 9499-70
8. Колбы для упаривания (рис. стр 13).
9. Плитки электрические, ГОСТ 306-69
IO. Бани водяные, ТУ 64-I-2850-76
II. Мерные пипетки, ГОСТ I770-74
I2. Азот особой чистоты, ГОСТ 9293-74
I3. Водород технический, марки А, ГОСТ 3082-
I4. Воздух сжатый или подаваемый компрессор с устройством для его обезвоживания.

УСЛОВИЯ ХРОМАТОГРАФИРОВАНИЯ I,3 – ДИХЛОРГИДРИНА ГЛИЦЕРИНА

Колонка длиной I20 см, внутренним диаметром ,3 см
Неподвижная фаза – I5 % карбовакс 20 М
Твердый носитель Хромосорб W (0,I17 – 0,. мм)

Температура колонки - 150°

Температура испарителя - 160°

Скорость газа-носителя 40 мл/мин.

При этих условиях удерживания 1,3 - дихлоргидрина глицерина 6'0".

Чувствительность усилителя $2 \cdot 10^{-11}$ А.

ПРОВЕДЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Для проведения анализа готовят стандартные растворы, содержащие по 4, 3, 2, 1 мкг/мл ЭХГ.

В 200 мл дистиллированной воды, вносят 1 мл стандартного раствора. Прибавляют 5 мл соляной кислоты, 25 г хлористого натрия, кипятят в колбе, снабженной шариковым холодильником 60 мин. После охлаждения продукт реакции 1,3-дихлоргидрина глицерина трижды экстрагируют диэтиловым эфиром (30, 15, 15 мл) в течении 10 мин. на [illegible] рат. Экстракты объединяют и прибавляют безводный натрий сернокислый для удаления остатков влаги, упаривают на водяной бане (40°) до объема 0,2 мл. 2 мл полученного концентрата вводят в хроматограф шприцом, предварительно промытым диэтиловым эфиром.

На основании полученных данных строят калибровочный график, выражающий зависимость высоты пика ДХГ на хроматограмме от концентрации ЭХГ в растворе.

Для определения ЭПХГ в водных вытяжках поступают также, как и при построении калибровочной кривой. Содержание ЭХГ определяют по калибровочной кривой. Для достоверности результатов делают 2 параллельных опыта. В случае расхождения сделать третий.