

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ БУТИЛОВОГО ЭФИРА МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ
В ВОДНЫХ ВЫТЯЖКАХ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.

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

Бутиловый эфир метакриловой кислоты – $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\text{COOC}_2\text{H}_9$

Прозрачная жидкость с неприятным запахом Т. кип – 169°C, мол. масса – 142,19. П₂₀ – 1.427, ρ_{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 азотно-кислым серебром.

Для определения бутилакрилата (БА) проводят реакцию с

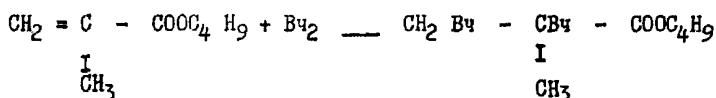
I. Утверждено Заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР В.Е. КОВШИЛО.

14 сентября 1981 г. № 2445 - 81.

15.

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 пластинах "СИЛУФОЛ").

Реакция проходит по схеме:

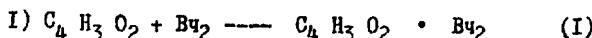


Зависимость количества эфира от окраски и размера пятен дибромопроизводного БМА наблюдается в интервале 10-30 мкг бутилметакрилата в пробе.

Чувствительность метода по БМА - 0,02 мг/л

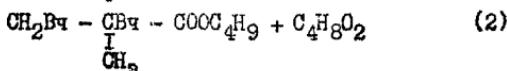
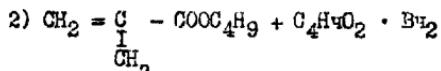
Следующие вещества: как стирол, эпихлоргидрин, метанол не мешают определению БМА.

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:



К 20,0 мл свежепергнанного диоксана (I. кип. 101,1°C, мол. масс 83,10; $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2$ - I,033), находящегося в стакане, при перемешивании быстро прибавляют 35,6 г (II,1 мл) брома. Затем в этот стакан быстро вливают 35,0 мл ледяной воды.

Сразу же выпадает желтый осадок. Его отфильтровывают.



К 0,116 и (16,5 г) свежеперегнанного ЕМА, находящемуся в небольшом стаканчике, прибавляли медленно небольшими порциями 0,116М (28,8 г) диксандибромида при перемешивании. По мере растворения диксандибромида жидкость приобретала красновато-оранжевый цвет, на поверхности образовывался маслянистый слой. Реакционную смесь оставляли до следующего дня. Она обесцвекилась. Затем реакционную смесь трижды экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки соединяли, сушили хлористым кальцием, эфир отгоняли. Остаток перегоняли в вакууме. (Т. кип. - 35 - 40 мм.рт. ст. - 130⁰С).

РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

1. Калий бромистый, ГОСТ 4160-75
2. Гексан, ТУ 6-09-3375-78, свежеперегнанный при 68,7⁰С
3. Бром, ГОСТ 4109-78
4. Уксусная кислота, ГОСТ 18290-77
5. Углерод четыреххлористый, ГОСТ 5827-78
6. Серебро азотнокислое, ГОСТ 1277-79
7. Силикагель КСК, ГОСТ 3956-76, размолотый и просеянный через сито 100 меш.
8. Крахмал нерастворимый, ГОСТ 101163-76
9. Аммиак, ГОСТ 3760-75

- І0. Ацетон, ГОСТ 2603-81
- ІІ. Дистиллированная вода
- І2. Натрий сернокислый б/в, ГОСТ 4166-76
- І3. Дигексан, ГОСТ 10455-76
- І4. Стандартный раствор ЕМА в уксусной кислоте (100мкг/мл 10 мкг/мл).
- І5. Стандартный раствор брома (1000 мкг/мл) в уксусной кислоте годен 10 дней
- І6. Стандартный раствор ЕМ в гексане (10 мкг/мл) годен 1 месяц (хранится в холодильнике)
- І7. Проявляющий раствор : 0,5 г азотнокислого - серебра растворяют в 5 мл дистиллированной воды, прибавляют 5 мл концентрированного аммиака и доводят объем раствора до 100 мл ацетоном. Раствор годен 1 - 2 дня

АППАРАТУРА, ПОСУДА И МАТЕРИАЛЫ

- І. Колбки стеклянные с притертой пробкой, емкостью 250 мл, ГОСТ 10594-72
- ІІ. Грушевинные колбы для хроматографии емкостью 50 - 100 мл, ГОСТ 10594 - 72
- ІІІ. Насадка Вюрца, ГОСТ 9425-60
- ІV. Холодильник Либиха, 5459-70
- ІV. Аллонж, ГОСТ 9425-61
- ІV. Делительные воронки на 250 мл, ГОСТ 6619-75
- ІV. Воронки стеклянные диаметром 75 мл, ГОСТ 8613-75
- ІV. Камера для хроматографирования (цилиндрический сосуд диаметром 10 или более см, ГОСТ 10565-75 с притертой крышкой)

9. Пипетки мерные с ценой деления 0,01 мл на 0,1мл, ГОСТ 1770-64
10. Пластинки для хроматографии. Стеклянные пластинки (9x12 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 1000 мкг/мл, то для проведения бромирования бутилакрилата берут соответственно меньшее или большее количество миллилитров стандартного раствора.

- II. Камера для опрыскивания пластинок (стеклянный колпак диаметром 200 - 250 см, СТУ 30-6192)
12. Пульверизаторы стеклянные (см. "Химический анализ микроколичества ядохимикатов" М.А. Кличенко, Т.А. Лебедева, З.Ф. Юркова, стр. 291, рис. 24, изд. "Медицина" Москва 1972 г.)
13. Баня водяная, ТУ 64-1-2850-76
14. Пластинки "СИЛУФОЛ" (15 x 15см)
15. Весы аналитические ВЛА-200М
16. Сито капроновое 100 мес (1600 отверстий на 1 см², ГОСТ 4408-67)
17. Облучатель ртутно-кварцевый настольный СКЛ-II, ГОСТ 20790-75, ТУ 64-1-1618-77
18. Фильтры безсолевые белая и красная лента, ТУ 6-09-1678-72

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПЛАСТИНОК

40 г тщательно растертого и просеянного оликагеля и 1 г крахмала смешивают с 125 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 10-15 пластинок. Пластинки сушат в течение суток при комнатной температуре. Хранят в экскаторе в течение 1-2 месяцев

ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В 500 мл вытяжки, находящейся в колбе с притертой пробкой, растворяют 5 г бромистого калия. В полученный раствор вносят 1000 мкг брома в ледяной уксусной кислоте. Вытяжку выдерживают в течение 1,5 часа при температуре 20-40°C в темном месте. Образующийся дигромид БМА извлекают гексаном: для экстракции берут по 15 мл гексана и экстрагируют в течение 10 минут трижды, используя при этом свежие порции гексана. Полученные экстракты объединяют, сушат безводным сорбционным натрием и концентрируют, упаривая растворитель в выпарительных колбочках на водяной бане до объема 0,1 - 0,2 мл. Остаток после отгонки растворителя количественно переносят при помощи градуированной пипетки на пластинку, оттенки колбы еще 3-4 раза смывают небольшими порциями растворителя, каждый раз наносят раствор в центр первого пятна, так чтобы диаметр его превышал 1 см

Слева и справа на расстоянии 1 - 1,5 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 $Ag NO_3$, 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 :

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

P - содержание бутилметакрилата, мг/л ;

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

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

V - объем раствора, взятого для анализа, мл.