

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР
ГЛАВНОЕ ЦЕНТРАЛЬНО-ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ

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
РОСВОТРЕБНАДЗОРА**
117105, МОСКВА, ВАРШАВСКОЕ Ш., Д. 19-А

Киев - 1982

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЭПИХЛОРИДРИНА В ВОДНЫХ ВЫТЯЖКАХ
ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ I.

Эпихлоридрин: $\text{CH}_2 = \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{Cl}$ -- прозрачная жидкость

т. кип. 117°C , М.М. 92,5 л $\frac{20}{\text{---}}$ I,185

Хорошо растворим в спирте, эфире, гексане, в воде -- меньше 5 % (весовых). Эпихлоридрин 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 эпихлоридрина 0,01 кг/л, ДУ -- 01 мг/л.

Для определения малых количеств эпихлоридрина (ЭКГ) необходимо предварительно концентрировать исследуемые растворы

Литературные данные таблицы азеотропных смесей.

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

- I. Утверждено Заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР В.В. КОШИЦЮ.
15 июля 1981 г. № 2413 -- 81

извлечения ЭХГ из воды и водных вытяжек органическими растворителями, т.к. он образует с водой всеми доступными экстрагентами азетропные 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 дихлоргидрин глицина (ДХГ), в аналит которого не связана с водой через сложные и 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 эпиксидного кольца ЭХГ щелочной кислотой в присутствии хлористого натрия, дальнейшим извлечением продукта реакции (1,3 - дихлоргидрина глицидина) из водной вытяжки диэтиловым эфиром, концентрированием полученной экстракции и определением 1,3 - дихлоргидрина глицидина с помощью газожидкостном хроматографе с пламенно - ионизационным детектором.

Чувствительность метода 0,010 мг/л или $1 \cdot 10^{-6}$ % ЭХГ. Минимально детектируемое количество 1,3 - дихлоргидрина глицидина $1 \cdot 10^{-5}$ 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. Натрий хлористый, х.ч., ГОСТ 4233-77
5. Стандартный раствор ЭПХ в гексане (100 мкг/мл, годен 1 месяц)
6. Стандартный раствор ДХ в эфире (100 мкг/мл годен 1 месяц)
7. Дистиллированная вода, ТУ 6-09-2502-72
8. Натрий серноокислый безводный, чда, ГОСТ 4166-76

ОЧИСТКА ГЕКСАНА

Очистку гексана проводят для удаления примесей, мешающих определению. Для этого гексан перемешивают при нагревании на водяной бане ($T 70^{\circ}$) 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 окрашивать - оя). Очищенный гексан перегоняют при $T. 69-70^{\circ}C$.

Приготовление стандартного раствора ДХ

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

0,0002 г. После прибавления 1 - 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

1. Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором
2. Микрошприц МШ-10
3. Весы аналитические, ВЛА - 200 М
4. Весы химические, ВЛК 500 г/10
5. Колбы плоскодонные емкостью 1 000 мл, НШ, 100 мл, ГОСТ 10394-72
6. Делительные воронки емкостью 500 мл, ГОСТ 9013-75
7. Шариковый холодильник, НШ, ГОСТ 9499-70
8. Колбы для упаривания (рис. стр 13).
9. Плитки электрические, ГОСТ 306-69
10. Бани водяные, ТУ 64-1-2850-76
11. Мерные пипетки, ГОСТ 1770-74
12. Азот особой чистоты, ГОСТ 9293-74
13. Водород технический, марки А, ГОСТ 3082-
14. Воздух сжатый или подаваемый компрессор с устройством для его обезвоживания.

УСЛОВИЯ ХРОМАТОГРАФИРОВАНИЯ 1.3 -

ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ПРОБЫ

Колонка длиной 120 см, внутренним диаметром 3 мм
 неподвижная фаза - 15 % карборакс 20 М
 Численный показатель $\frac{D \cdot 10^4}{V \cdot 10^3} (0,17 - 0,2)$ мм

Температура колонки - 150°

160.

Температура испарителя - 150°

СКОРОСТЬ ВОЗДУХА 40 мл/мин.

В вытяжках вливают удельнозначенный 1,3-дихлоргидрил глицерина 60^{II}.
Чувствительность усилителя 2 - 10^{-11} А.

ПРАВИЛА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Для проведения анализа готовят стандартные растворы, концентрация которых 4, 3, 2, 1 мг/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 шариковыми холодильником 60 мин. После охлаждения продукт реакции 1,3-дихлоргидрил глицерина трижды экстрагируют диэтиловым эфиром (30, 15, 15 мл) в течение 10 мин. на каждой порции. Экстракты объединяют и приевают безводный натрий сернистый для удаления остатков влаги, упаривают на водяной бане (40°) до остатка 0,2 мл. 2 мл полученного концентрата вводят в хроматограф и смываем, предварительно промытым диэтиловым эфиром.

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

Для определения ЭХГ 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.