

**О х т и н с к о е**  
**научно-производственное объединение**  
**«П л а с т п о л и м е р»**

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

**Ленинград**  
**1989**

**Разработаны**

Сотрудниками лаборатории токсикологических и санитарно-химических исследований пластмасс ОНПО «Пластполимер»

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

**Утверждены**

Заместителем Главного государственного санитарного врача СССР А. И. Занченко

№ 4628-88 от 04.07.88

**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.

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 непелимеризующихся примесей исходного сырья. Это обуславливает 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 непелимеризующихся 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/м <sup>3</sup> | ПДК в воде водоемов, мг/дм <sup>3</sup> | ДКМ в модельных средах, мг/дм <sup>3</sup> |
|-------------------|-----------------|---|---|--|
| 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/дм <sup>3</sup> | Относительная ошибка, %            | Допустимое расхождение высоты пика, мм |
|-------------------|--|------------------------------------|--|
| Стирол            | 0,002÷0,02<br>0,02÷0,06<br>0,06÷0,15   | 1,53÷6,3<br>0,68÷1,53<br>0,45÷0,68 | 2,3÷9,7                                |
| Акрилонитрил      | 0,002÷0,02<br>0,02÷0,06                | 3,15÷15<br>1,9÷3,15                | 3,9÷10,9                               |
| Метилметакрилат   | 0,002÷0,074<br>0,074÷0,164             | 1,2÷5,0<br>0,85÷2,1                | 4,2÷20,4                               |
| Этилбензол        | 0,001÷0,082<br>0,082÷0,328             | 1,5÷4,0<br>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 см<sup>3</sup> 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/дм<sup>3</sup>.

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<sup>3</sup>. Для его приготовления в пикнометр вместимостью 25 см<sup>3</sup> вносят 10—15 см<sup>3</sup> перегнанного этанола, взвешивают с точностью до 0,0002 г. После добавления 8—14 мм<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> готовят аналогичным образом.

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

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<sup>3</sup> и микрошприцы МШ-1 и МШ-10 вместимостью 1 и 10 мм<sup>3</sup>.

Склянки вместимостью 40 см<sup>3</sup> (можно использовать аптечные пузырьки вместимостью 40 см<sup>3</sup>), 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 промышленной санитарии;

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  $(200 \pm 2)^\circ\text{C}$  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  $0,1 \text{---} 0,5 \text{ мм}^3$  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  $40 \text{ см}^3$  вносят  $10 \text{ см}^3$  дистиллированной воды и плотно закрывают 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  $5,0 \text{ мм}^3$ , приблизительно соответствующих содержанию этих веществ в растворах  $0,005 \text{---} 0,15 \text{ мг/дм}^3$ . 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  $95 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Заранее подогретым шприцем типа «Рекорд» (для этого в промежутках между анализами шприц в разобранном виде кладут на ультратермостат или испаритель хроматографа) набирают  $5 \text{ см}^3$  воздуха и вводят в склянку и, не вынимая иглы из склянки, отбирают  $5 \text{ см}^3$  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<sup>2</sup>) 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<sup>3</sup>. 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<sup>3</sup>/мин,

« потока водорода 30 см<sup>3</sup>/мин,

« - потока воздуха 300 см<sup>3</sup>/мин.

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

Чувствительность по шкале регистратора — 10<sup>-11</sup> 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<sup>3</sup> дистиллированной воды, бывшей в непосредственном или опосредованном контакте с полистирольными образцами, переносят в склянку вместимостью 40 см<sup>3</sup> и плотно закрывают крышкой с прокладками. Затем склянку помещают в ультрагерметостат 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 ИГС 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 см<sup>3</sup> модельной среды (2%-ная уксусная кислота или 5%-ный раствор NaCl) или 10 г (10 см<sup>3</sup>) пищевого продукта (молоко, простокваша, сметана, творог, сахарный песок, сухари и т. п.), контактировавших с полимерной упаковкой, переносят в склянку вместимостью 40 см<sup>3</sup> 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/дм<sup>3</sup>, этилбензола — 0,001 мг/дм<sup>3</sup>; в 2%-ном растворе уксусной кислоты — 0,004 и 0,002 мг/дм<sup>3</sup>; молочных продуктах — 0,005—0,008 мг/дм<sup>3</sup> и 0,003—0,008 мг/дм<sup>3</sup> 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

градуировочные графики для определения стирола этилбензола газохроматографического анализа — строгое соблюдение точности условий термостатирования, дозирования и всех параметров хроматографирования при калибровке и анализе проб.

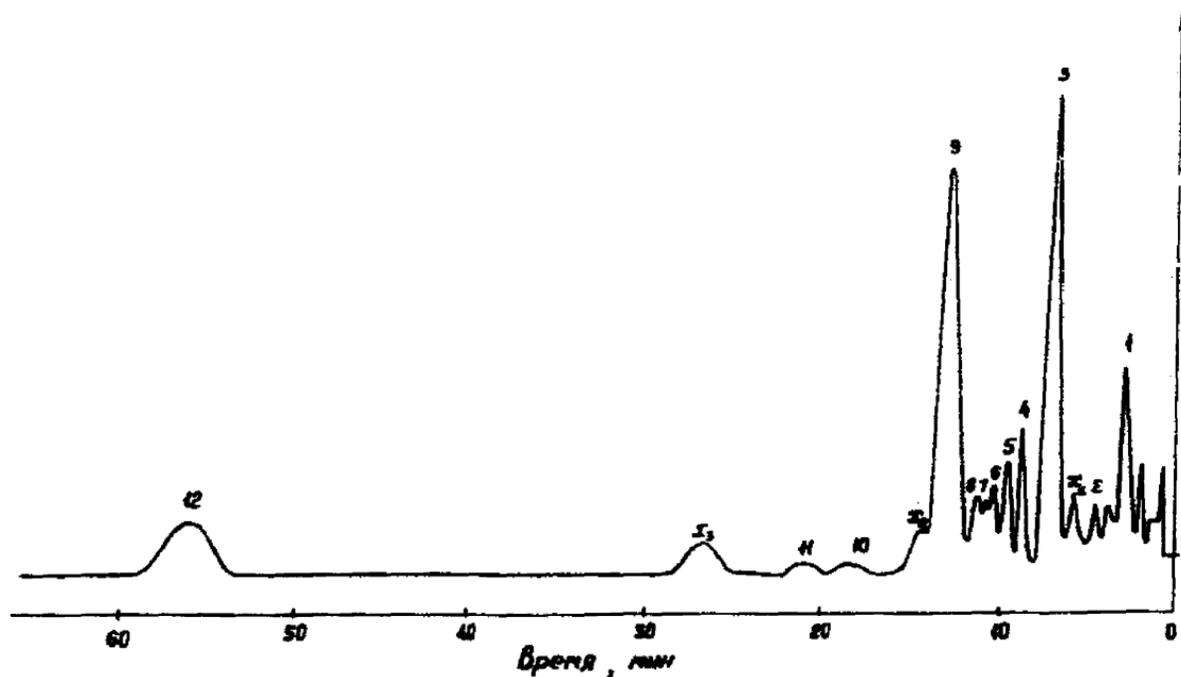


Рис.1. Типовая хроматограмма разделения остаточных мономеров и примесей в водных вытяжках из полимеров стирола:

1 - бензол; 2 - толуол; 3 - этилбензол; 4 - п-ксилол; 5 - м-ксилол; 6 - изопропилбензол; 7 - оксилол; 8 - н-пропилбензол; 9 - п-метилэтилбензол; 10 - м-этилтолуол; 11 - фенолацетилен; 12 -  $\alpha$ -метилстирол;  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  - неидентифицированные компоненты.

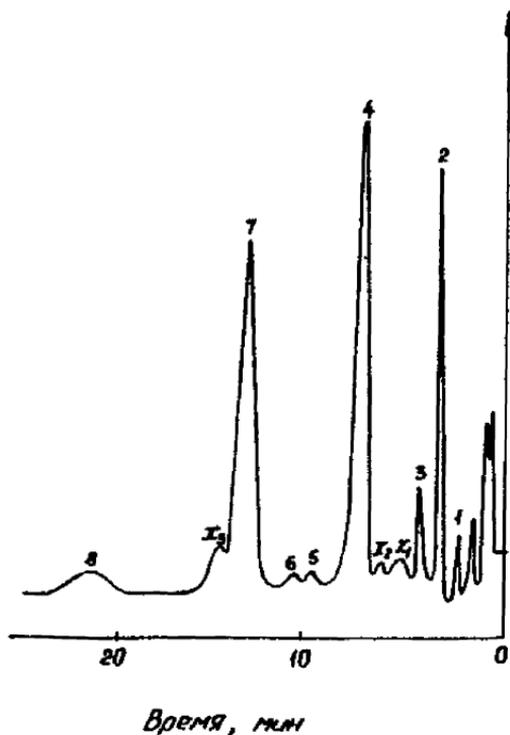


Рис. 2. Типовая хроматограмма разделения остаточных мономеров и примесей в водных вытяжках из сополимеров стирола с акрилонитрилом:

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

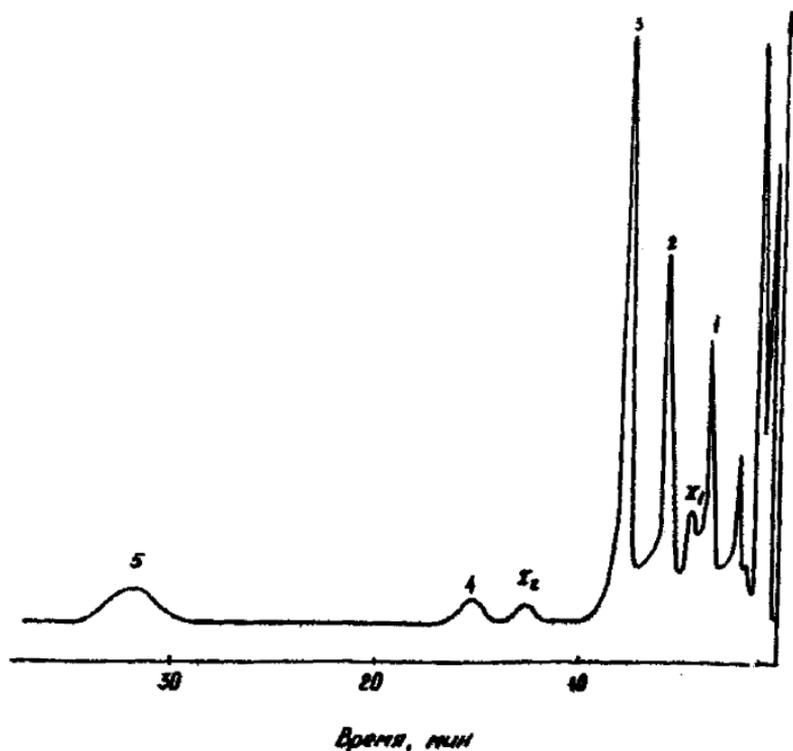


Рис. 3. Типовая хроматограмма разделения остаточных мономеров и примесей в водных вытяжках из сополимеров стирола с акрилонитрилом и метилметакрилатом:

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

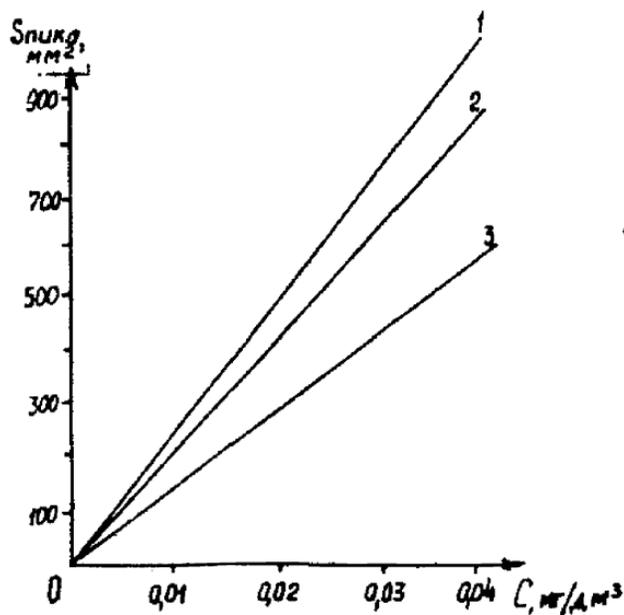


Рис. 4. Градуировочные графики для определения этилбензола в модельных средах; имитирующих пищевые продукты: 1 — дистиллированная вода, 2 — 5%-ный раствор поваренной соли, 3 — 2%-ный раствор уксусной кислоты.

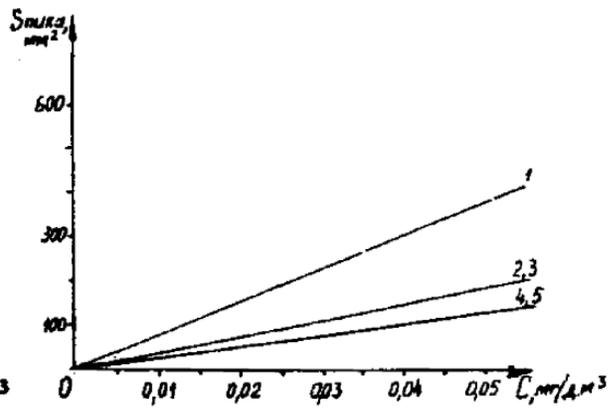
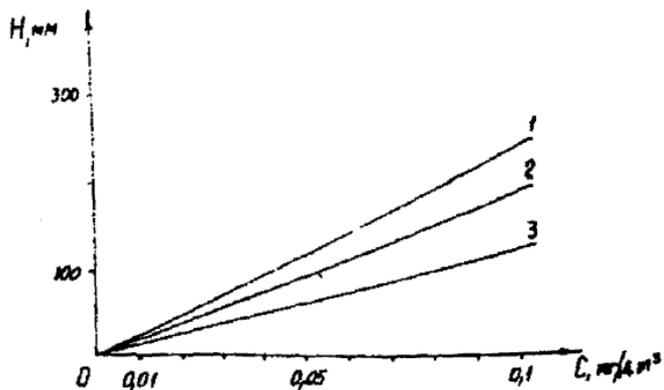


Рис. 5. Градуировочные графики для определения этилбензола в пищевых продуктах: 1 — молоко, 2 — сухари, 3 — сахарный песок, 4 — творог, 5 — простокваша.



**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.

