

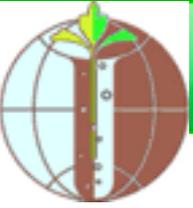


**ОСОБЕННОСТИ СОВМЕСТНОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ
МЕТИЛАКРИЛАТА, МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА,
ВИНИЛАЦЕТАТА В ВОДНЫХ ВЫТЯЖКАХ ИЗ
ТОВАРОВ НАРОДНОГО ПОТРЕБЛЕНИЯ
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

***Т.П. Крымская** - заведующий лаборатории
хроматографических исследований*

***Соавторы:** А.А. Кузовкова, О.Н. Вашкова*

*Республиканское унитарное предприятие
«Научно-практический центра гигиены»,
Минск, Беларусь*



Винилацетат, метилакрилат, метилметакрилат

Пластиковые изделия

Медицинские инструменты
и материалы



Упаковка



Акриловые зубные и
ортопедические
протезы



Товары народного потребления

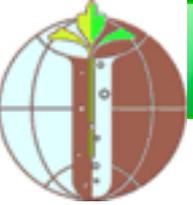


Детские игрушки



Аппретированные ткани





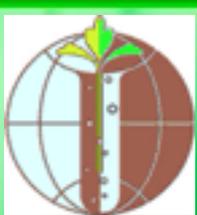
Опасность для человека

Винилацетат, метилакрилат и метиметакрилат **способны мигрировать из полимеров в окружающую среду** (воздушную, жидкую, твердую).

Винилацетат в растворе кислот или щелочей, а также в крови, **превращается в** уксусную кислоту и опасный для здоровья человека **ацетальдегид**.

Метилметакрилат в высоких концентрациях 7–51 г/кг **был найден в жировых компонентах костного мозга** пациентов после стоматологического или ортопедического хирургического вмешательства с применением «костного цемента». Также был обнаружен **в слюне** людей, которым поставили дентальные самополимеризующиеся акриловые аппликанты: сразу же после установки — в концентрации 180 мкг/мл у поверхности аппликантов и 40 мкг/мл в целом, через 3 часа — 1 мкг/мл. Метилметакрилат может высвободиться из пломбировочного материала даже через 6 дней после полимеризации.

Винилацетат, метилакрилат и метиметакрилат опасны для человека. Они проявляют **политропный характер действия на организм**, включающий **общетоксический** (влияние на нервную систему, обменные процессы, на функцию печени и периферический состав крови), **наркотический** и **эмбриотоксический** эффекты (последний — только для метакриловых соединений).



Цель исследований

Применяемая в Беларуси методика определения концентраций **винилацетата в водных вытяжках основана на использовании токсичной ртути** [ГОСТ 22648-77 Пластмассы. Метод определения гигиенических показателей. 3.6 Меркуриметрический метод определения винилацетата в водных вытяжках, 2011, с.12–13], а **метилакрилата и метилметакрилата — на газохроматографическом измерении веществ**, извлеченных газовой экстракцией и уловленных на твердый сорбент [МУК 4.1.656-96 Методические указания по газохроматографическому определению метилакрилата и метилметакрилата в воде, 1996], что представляет собой сложный и длительный процесс и сказывается на погрешности определения.

Цель исследований - разработать метрологически аттестованную методику выполнения измерений концентраций метилакрилата, метилметакрилата, винилацетата в водных вытяжках из товаров народного потребления на основе метода газовой хроматографии

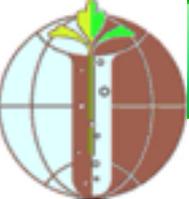


Сущность МВИ

МВИ.МН 6152-2019 «Массовая концентрация метилакрилата, метилметакрилата и винилацетата в водных вытяжках. Методика выполнения измерений методом газовой хроматографии»

МВИ основана на **извлечении из водной вытяжки** метилакрилата, метилметакрилата, винилацетата газовой **экстракцией при нагревании пробы в замкнутом объеме, анализе равновесной паровой фазы методом газовой хроматографии** на двух параллельных кварцевых капиллярных колонках, идентификации веществ на двух каналах пламенно-ионизационных детекторов (ПИД) по времени удерживания и их **количественном определении методом абсолютной градуировки.**

Определяемое вещество	Диапазон массовой концентрации, мг/л	Предел повторяемости г, %	Предел промежуточной прецизионности $r I(TO)$, %	Относительная расширенная неопределенность U, %
Метилакрилат	от 0,01 до 0,05	28	28	21
Метилметакрилат	от 0,1 до 0,5	36	36	23
Винилацетат	от 0,1 до 0,5	34	34	22



Нормативы миграции

Санитарно-гигиенические показатели безопасности и нормативы веществ, выделяющихся из упаковки (упупорочных средств), контактирующих с пищевой продукцией

Таблица 1

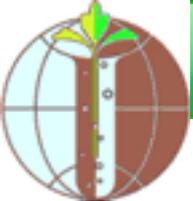


ТЕХНИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ
ТАМОЖЕННОГО СОЮЗА

ТР ТС 005/2011

О безопасности упаковки

Наименование материала изделия	Контролируемые показатели	ДКМ, мг/л	ПДК, в питьевой воде, мг/л	Класс опасности *****	ПДК с.с., мг/м ³ в атм. воздухе	Класс опасности *****
	2	3	4	5	6	7
1. Полимерные материалы и пластические массы на их основе						
1.4. Полимеры на основе винилацетата и его производных: поливинилацетат, поливиниловый спирт, сополимерная дисперсия винилацетата с дибутилмалеинатом	Винилацетат	--	0,200	2	0,150	3
	Формальдегид	0,100	--	2	0,003	2
	Ацетальдегид	--	0,200	4	0,010	3
	Гексан	0,100	--	4	--	--
	Гептан	0,100	--	4	--	--
1.5. Полиакрилаты	Гексан	0,100	--	4	--	--
	Гептан	0,100	--	4	--	--
	Акрилонитрил	0,020	--	2	0,030	2
	Метилакрилат	--	0,020	4	0,010	4
	Метилметакрилат	0,250	--	2	0,010	3
Бутилакрилат	--	0,010	4	0,0075	2	



Нормативы миграции

Приложение № 10
к техническому регламенту
Таможенного союза «О безопасности продукции,
предназначенной для детей и подростков»

Требования
химической безопасности, предъявляемые к текстильным материалам

	Наименование выделяющихся веществ	Норматив	
		Водная среда (не более)	Воздушная среда ($\text{мг}/\text{м}^3$), не более
Полиакрилонитрильные	формальдегид <1>		0,003
	акрилонитрил	0,02 $\text{мг}/\text{дм}^3$	0,03
	диметилформамид	10 $\text{мг}/\text{дм}^3$	0,03
	винилацетат	0,2 $\text{мг}/\text{дм}^3$	0,15



ТЕХНИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ
ТАМОЖЕННОГО СОЮЗА

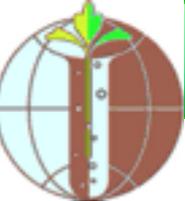
ТР ТС 007/2011

О безопасности продукции,
предназначенной для детей и подростков

Приложение № 11
к техническому регламенту
Таможенного союза «О безопасности продукции,
предназначенной для детей и подростков»

Дополнительные требования химической безопасности к текстильным материалам,
обработанным аппретами <1>

Наименование выделяющихся веществ	Водная среда ($\text{мг}/\text{дм}^3$, не более)
Ксилолы (смесь изомеров)	0,05
Метилакрилат	0,02
Метилметакрилат	0,25
Стирол	0,02
Спирт метиловый	0,2
Спирт бутиловый	0,5



Нормативы миграции

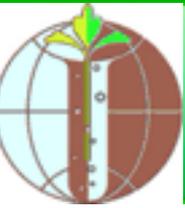


ТЕХНИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ
ТАМОЖЕННОГО СОЮЗА

ТР ТС 008/2011

О безопасности игрушек

Наименование материалов, изделий	Наименование определяемого вредного вещества	Уровень миграции	
		водная среда (мг/дм ³), не более	воздушная среда (мг/м ³), не более
Полистирол и сополимеры стирола	акрилонитрил	0,02	0,03
	ацетальдегид	0,2	0,01
	ацетон	0,1	0,35
	бензальдегид	0,003	0,04
	бензол	0,01	0,1
	бутадиен	0,05	1,0
	кислолы (смесь изомеров)	0,05	0,2
	кумол (изопропилбензол)	0,1	0,014
	метилметакрилат	0,25	0,01
	спирт бутиловый	0,5	0,1
	спирт метиловый	0,2	0,5
	стирол	0,01	0,002
	толуол	0,5	0,6
	формальдегид	0,1	0,003*
этилбензол	0,01	0,02	
Полиакрилат	акрилонитрил	0,02	0,03
	гексан	0,1	-
	гептан	0,1	-
	метилметакрилат	0,25	0,01
Полимеры на основе винилацетата	ацетальдегид	0,2	0,01
	винилацетат	0,2	0,15
	гексан	0,1	-
	гептан	0,1	-
	формальдегид	0,1	0,003*
Мех искусственный, текстильные материалы	акрилонитрил	0,02	0,03
	ацетон	0,1	0,35
	бензол	0,01	0,1
	винилацетат	0,2	0,15
	спирт метиловый	0,2	0,5
	толуол	0,5	0,6
	фенол***	0,05	0,003
	сумма общих фенолов***	0,1	-
	формальдегид	50 мкг/г	0,003*

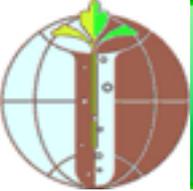


Парофазный газохроматографический анализ :

В основу данного способа положен парофазный газохроматографический анализ. Он сочетает в себе **газовую экстракцию и хроматографию**. В настоящее время парофазный хроматографический анализ является общепризнанным методом определения летучих веществ в самых разнообразных объектах любого агрегатного состояния.

В данном способе отбор пробы проводится из замкнутого пространства в статических условиях и используется одна из разновидностей парофазного анализа — так называемый **«анализ равновесного пара»**. В данном случае **обеспечивается равновесное распределение вещества между конденсированной (вода) и газовой (водяной пар) фазами**.

В ДРП производства ЗАО СКБ «Хроматэк» (Россия) реализован автоматический отбор и ввод пробы по принципу «клапан и петля». Этот принцип достаточно прост конструктивно и позволяет получать воспроизводимые результаты измерений по сравнению с другими способами ввода паровой пробы.



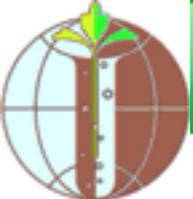
Парофазный газохроматографический анализ :

Водные вытяжки из товаров народного потребления готовят по соответствующим нормативным документам. Аликвоту водной вытяжки объемом 10 см³ переносят в **отдельную виалу для парофазного анализа, содержащую 1 г безводного сульфата натрия.**



Виалы с пробами термостатируют в **дозаторе равновесного пара (ДРП)** при 80 °С в течение 40 минут. Используется **хроматограф газовый Кристалл 5000.2 (ЗАО СКБ «Хроматэк» Россия), оснащенный ДРП.**

Использование ДРП существенно облегчает пробоподготовку в части получения равновесного пара, добавление безводного сульфата натрия к водной вытяжке обеспечивает лучший переход веществ из воды в газообразную фазу, все это позволяет практически полностью перенести вещества из водной фракции в газообразную, что повышает степень извлечения и обеспечивает высокую воспроизводимость.



Анализ равновесного пара

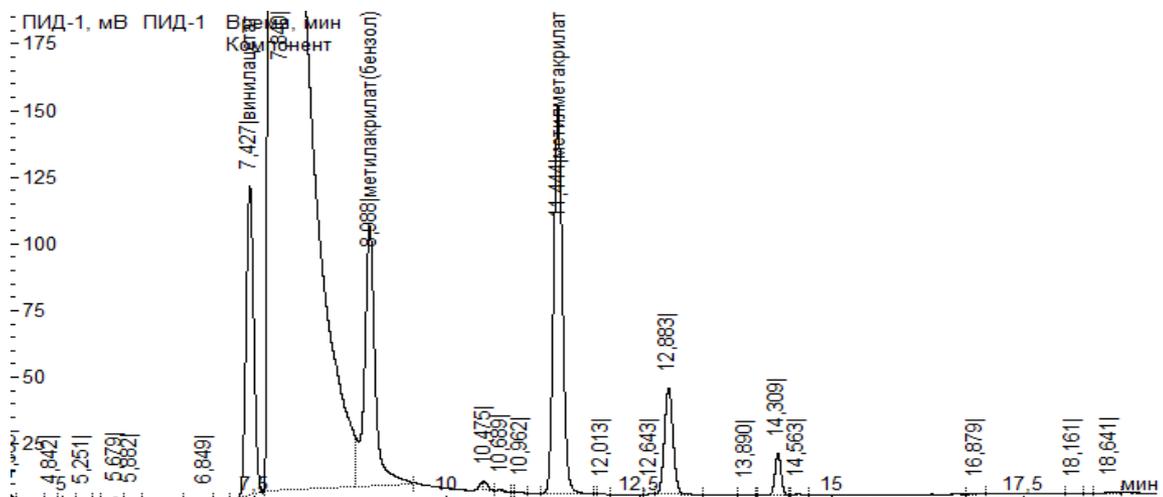
Анализ равновесного пара, содержащего винилацетат, метилакрилат, метилметакрилат, проводят на газовом хроматографе **Кристалл 5000.2 (ЗАО СКБ «Хроматэк» Россия), оснащенном, помимо ДРП, двумя капиллярными колонками и двумя пламенно-ионизационными детекторами (ПИД).**

Хроматэк - Кристалл 5000.2

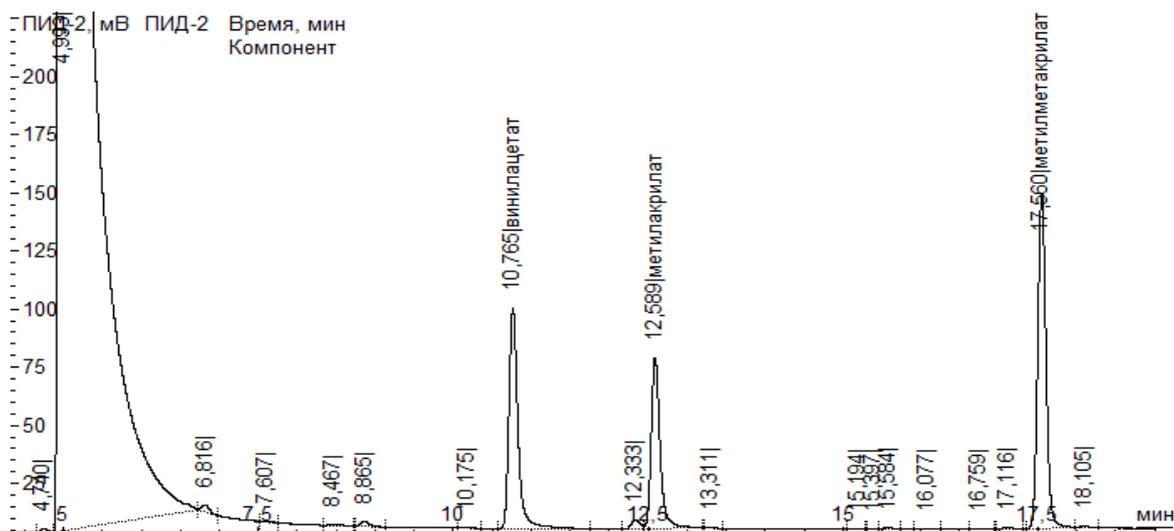


2 кварцевые капиллярные колонки:

- полярная колонка **ZB-Wax** (Phenomenex) длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, со слоем неподвижной жидкой фазы карбовакс 20 М, толщиной 1,0 мкм **(основная)**;
- слабополярная колонка **DB-624** (Agilent) длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, со слоем неподвижной жидкой фазы из 6% цианопропил-фенила и 94% диметилполисилоксана толщиной 3,0 мкм **(подтверждающая).**

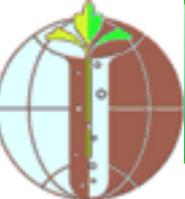


ZB-Wax



DB-624

Хроматограммы градуировочных стандартных растворов винилацетата, метилакрилата, метилметакрилата в концентрации 1,0 мкг/см³, полученные на 2-х колонках



Выводы:

Анализ равновесного пара, содержащего винилацетат, метилакрилат, метилметакрилат, одновременно на двух капиллярных колонках (основной и подтверждающей) с использованием двух детекторов позволяет со 100%-ной точностью идентифицировать данные соединения в присутствии других летучих веществ, имеющих близкие времена удерживания.

Подобранные условия хроматографического анализа позволяют определять винилацетат, метилакрилат, метилметакрилат в водных вытяжках одновременно с 22-мя показателями согласно **МУК 4.1.3166-14 (МР 01.024-07)**



**Спасибо за
внимание**

*www.rspch.by
www.certificate.by*