

Министерство здравоохранения Республики Беларусь

РЕСПУБЛИКАНСКОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ГИГИЕНЫ»
(ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ «НПЦГ»)

УДК 543.6:661.741.143-049.5
Рег. № НИОКТР 20221234

УТВЕРЖДАЮ
Директор государственного
предприятия «НПЦГ»
канд. мед. наук, доцент
_____ С. И. Сычик

«__» ноября 2022 г.

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖДУНАРОДНОГО ОПЫТА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
В ОБЛАСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ
ВИНИЛАЦЕТАТА В ВОДНЫХ И ВОЗДУШНОЙ СРЕДАХ И РАЗРАБОТКА НА
ЭТОЙ ОСНОВЕ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРОВНЯ МИГРАЦИИ,
ВЫРАЖЕННОГО В ЕДИНИЦАХ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ, В ВОДНЫЕ И
ВОЗДУШНУЮ СРЕДЫ ВИНИЛАЦЕТАТА, СОДЕРЖАЩЕГОСЯ В ИЗДЕЛИЯХ
ИЗ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ
ВИНИЛАЦЕТАТА, В ЦЕЛЯХ ПРИМЕНЕНИЯ И ИСПОЛНЕНИЯ ТРЕБОВАНИЙ
ТЕХНИЧЕСКИХ РЕГЛАМЕНТОВ ЕВРАЗИЙСКОГО ЭКОНОМИЧЕСКОГО
СОЮЗА И ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ОЦЕНКИ СООТВЕТСТВИЯ ОБЪЕКТОВ
ТЕХНИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ТРЕБОВАНИЯМ, УСТАНОВЛЕННЫМ К
ДАННОМУ ПОКАЗАТЕЛЮ ТЕХНИЧЕСКИМИ РЕГЛАМЕНТАМИ
ЕВРАЗИЙСКОГО ЭКОНОМИЧЕСКОГО СОЮЗА

(промежуточный, этап 1)
Договор № Н-16/288

Заместитель директора по научной работе
канд. мед. наук, доцент

_____ Е. В. Дроздова
«__» ноября 2022 г.

Руководитель НИР,
заместитель директора по
сопровождению практического
санитарно-эпидемиологического
надзора и работе с ЕЭК
канд. мед. наук, доцент

_____ Е. В. Федоренко
«__» ноября 2022 г.

Заведующий лабораторией
хроматографических исследований

_____ Т. П. Крымская
«__» ноября 2022 г.

Минск 2022

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель НИР, заместитель директора по сопровождению практического санитарно-эпидемиологического надзора и работе с ЕЭК канд. мед. наук, доцент Ответственный исполнитель, заведующий лабораторией хроматографических исследований	<hr/> подпись, дата	Е. В. Федоренко (введение, разделы 2, 3, заключение)
Исполнители: Химик лаборатории хроматографических исследований	<hr/> подпись, дата	Т. П. Крымская (разделы 3, 4, 5)
Химик лаборатории хроматографических исследований	<hr/> подпись, дата	И. М. Капелько (раздел 2, 3)
Химик лаборатории хроматографических исследований	<hr/> подпись, дата	Д. В. Чеботкова (разделы 1, 4)
Ведущий лаборант лаборатории хроматографических исследований	<hr/> подпись, дата	К. С. Лебединская (раздел 1, 3, 4)
Нормоконтроль	<hr/> подпись, дата	Н. С. Иванова

Соисполнители:

Федеральное бюджетное учреждение науки «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения»

Заслуженный деятель науки РФ,
академик РАН, д-р мед. наук,
профессор

(подпись, дата) Н. В. Зайцева
(раздел 1, 2, 4)

Заведующий отделом химико-аналитических методов исследования, д-р биол. наук

(подпись, дата) Т. С. Уланова
(раздел 3, 4)

Заведующий лабораторией методов газовой хроматографии, д-р биол. наук

(подпись, дата) Т. В. Нурисламова
(раздел 1, 4)

Научный сотрудник
лаборатории методов газовой хроматографии,
канд. биол. наук

(подпись, дата) О. А. Мальцева
(раздел 2, 4)

Химик лаборатории методов газовой хроматографии

(подпись, дата) Д. Ю. Субботина
(раздел 1, 2)

РЕФЕРАТ

Отчет 74 с., 1 кн., 23 рис., 2 табл., 75 источников, 2 прил.

ВИНИЛАЦЕТАТ, ВОЗДУШНЫЕ ВЫТЯЖКИ, ВОДНЫЕ ВЫТЯЖКИ, ТОВАРЫ НАРОДНОГО ПОТРЕБЛЕНИЯ, МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ, ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ, АНАЛИЗ РАВНОВЕСНОЙ ПАРОВОЙ ФАЗЫ, МЕТОД ТЕРМОДЕСОРБЦИИ

Объекты исследований — базы данных патентов Республики Беларусь, Российской федерации, Евразийской патентно-информационной системы, Европейского патентного ведомства, база данных «Orbit», интернет-источников «elibrary.ru», «sciencedirect.com», <https://link.springer.com>; <https://www.elsevier.com>; <https://www.scopus.com>; <http://www.normacs.ru>; <https://files.stroyinf.ru>. «PubChem», «Toxnet», «EUR-LextoEuropeanUnionlaw».

Цель НИР – разработка методики определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушную среды винилацетата, содержащегося в изделиях из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, на основе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации винилацетата в водных и воздушной средах.

Проведен анализ международного опыта, научно-информационных источников и результатов теоретических и экспериментальных исследований в части применяемых методов и методик определения массовой концентрации винилацетата, содержащегося в изделиях из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, в водных и воздушной средах. Временные границы анализируемого периода составили 60 лет (с 1956 г. по 2017 г.).

Показано, что основные методы определения винилацетата основаны на газовой хроматографии с применением пламенно-ионизационного детектора и масс-спектрометрического детектора.

Приведено описание методов пробоподготовки для приготовления водных и воздушных вытяжек из товаров народного потребления.

На основании проведенных исследований разработан проект технического задания на разработку методики определения винилацетата, содержащегося в изделиях из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата в водных и воздушных средах, предложено для разработки методики использовать метод газожидкостной хроматографии с применением пламенно-ионизационного детектора с анализом равновесного пара (парофазный анализ) для водных вытяжек, с предварительной адсорбцией/термической десорбцией вещества (термодесорбция) для воздушных вытяжек.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1 Физико-химические свойства и токсичность винилацетата.....	10
2 Способы приготовления водных и воздушных вытяжек из товаров народного потребления для определения миграции винилацетата.....	18
3 Историография по исследуемой проблематике определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушную среды винилацетата, содержащегося в текстильных материалах и полимерах на основе винилацетата, на основе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации винилацетата в водной и воздушной среде.....	23
4 Анализ международных стандартов (правил, директив, рекомендаций и иных документов, принятых международными организациями по стандартизации), региональных документов (регламентов, директив, решений, стандартов, правил и иных документов), а также законодательства экономически развитых государств (США, Великобритания, Германия, Китай, Япония), научно-информационных источников и результатов теоретических и экспериментальных исследований в части применяемых методов и методик определения массовой концентрации, в водные и воздушную среды винилацетата, содержащегося в изделиях из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, и результатов теоретических и экспериментальных исследований в указанной области.....	28
5 Проект технического задания для проведения исследований по разработке методики определения винилацетата в водных и воздушной средах из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата.....	59
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	60
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	61
ПРИЛОЖЕНИЕ А Методы определения винилацетата в водных, воздушных средах и твёрдых образцах.....	68
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Техническое задание на разработку методики измерений «Массовая концентрация винилацетата, выделяемого из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, в водных и воздушной средах. Методика измерений методом газовой хроматографии»	72

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящем отчете о НИР применяют следующие сокращения и обозначения:

ГХ – газовая хроматография

ГХ-ПИД – газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектированием

ГХ-МС – газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием

ЛОС – летучие органические соединения

МР – методические рекомендации

МС – масс-спектрометр

ГОСТ – межгосударственный стандарт

ТР ТС – технический регламент Таможенного союза

МУК, МУ – методические указания

ТУ – технические условия

ПДК – предельно допустимая концентрация

ДИМ – допустимое количество миграции

ПИД – пламенно-ионизационный детектор

ФИД – фото-ионизационный детектор

ДЭЗ – детектор электронного захвата

ДТП – детектор по теплопроводности

ПГХ – пиролитическая газовая хроматография

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

ТГА – термогравиметрический анализ

ЖХ – жидкостная хроматография

УФ- детектор – ультрафиолетовый детектор

ЕРА (Environmental Protection Agency) – Агентство по охране окружающей среды, США

OSHA (Occupational Safety and Health Administration) – Федеральное агентство по охране труда и здоровья, США

ВВЕДЕНИЕ

Одним из самых важных мономеров промышленного органического синтеза является винилацетат. Данное вещество представляет собой бесцветную, летучую, легко воспламеняющуюся жидкость с эфирным запахом. Пары винилацетата ядовиты и воздействуют на центральную нервную систему, раздражают слизистые оболочки и вызывают слезотечение.

Под действием света или веществ-инициаторов по радикальному механизму винилацетат склонен к полимеризации. При этом образуется полимер поливинилацетат. В случае сополимеризации винилацетата с мономерами, включающими виниловую группу, образуются различные сополимеры винилацетата. К группе сополимеров на основе винилацетата относятся поливиниловый спирт и поливинилацетали.

Полимеры и сополимеры винилацетата имеют хорошие адгезионные, оптические, электроизоляционные и волокнообразующие свойства, поэтому широко применяются в различных областях промышленности.

Наибольшее промышленное значение имеют поливинилацетаты, благодаря высоким адгезионным свойствам и эластичности они обладают высокой клеящей способностью.

Поливинилацетатные клеи используются для склеивания пластмасс друг с другом или с деревом, бумагой, кожей, стеклопластами и для склеивания древесины. Они применяются в деревообрабатывающей и мебельной промышленности, в карандашном производстве и других областях. Сополимеры винилацетата применяются в текстильной промышленности для модификации волокон из поливинилхлорида и акрилонитрила, для отделки тканей, улучшения их внешнего вида и придания им большей прочности и устойчивости к истиранию, повышения крепости в мокром состоянии и уменьшения усадки. Кроме этого, поливиниловый спирт – составное сырье в изготовлении упаковочной пленки и ламинированного стекла.

Данные материалы и изделия широко используются для нужд всех отраслей промышленности, товаров бытового назначения, канцтоваров, игрушек.

Существенным недостатком полимеров на основе винилацетата является то, что они сравнительно легко разрушаются под влиянием тепла, при переработке полимера и эксплуатации изделий, действуя отдельно или в совокупности, вызывая в полимерах развитие необратимых химических реакций.

Основными разновидностями химических превращений полимеров являются реакции, приводящие к уменьшению степени полимеризации и разрыву молекулярной цепи полимеров – деструкция полимеров. Этот процесс сопровождается изменением внешнего

вида, свойств полимеров, увеличением вероятности миграции в окружающую среду и в продукцию токсичных соединений.

Уровень миграции вредных химических веществ, в том числе винилацетата, должен соответствовать требованиям гигиенической безопасности. Указанное делает особо актуальной задачу лабораторного контроля уровней миграции мономера из изделий на основе винилацетата в водную и воздушную среды.

По степени воздействия на организм человека винилацетат относится к третьему классу опасности и его содержание в водных и воздушных вытяжках из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата регламентируется рядом технических регламентов Таможенного Союза.

Вместе с тем, перечни стандартов к техническим регламентам «О безопасности упаковки», «О безопасности продукции, предназначенной для детей и подростков», «О безопасности игрушек», «О безопасности продукции легкой промышленности», в которых нормируется содержание винилацетата, в настоящее время не содержат стандартов или аттестованных методик, позволяющих провести исследования по определению уровня миграции в водные и воздушную среды винилацетата, содержащегося в изделиях из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата. Таким образом, в целях применения и исполнения требований вышеуказанных технических регламентов и достоверной оценки соответствия объектов технического регулирования является актуальной разработка методики определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушную среды винилацетата, содержащегося в изделиях из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата.

Целью первого этапа работы являлся анализ международного опыта, научно-информационных источников и результатов теоретических и экспериментальных исследований в части применяемых методов и методик определения массовой концентрации винилацетата в водных и воздушной средах, в том числе выделяемого из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата.

Задачи работы:

- подготовить историографию по исследуемой проблематике определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушную среды винилацетата, содержащегося в текстильных материалах и полимерах на основе винилацетата, на основе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации винилацетата в водной и воздушной среде;

- провести анализ международных стандартов (правил, директив, рекомендаций и иных документов, принятых международными организациями по стандартизации),

региональных документов (регламентов, директив, решений, стандартов, правил и иных документов), а также законодательства экономически развитых государств (США, Великобритания, Германия, Китай, Япония), научно-информационных источников и результатов теоретических и экспериментальных исследований в части применяемых методов и методик определения массовой концентрации, в водные и воздушную среды винилацетата, содержащегося в изделиях из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, и результатов теоретических и экспериментальных исследований в указанной области;

- подготовить проект технического задания для проведения исследований по разработке методики определения винилацетата в водных и воздушной средах из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата.

1 Физико-химические свойства и токсичность винилацетата

Винилацетат – виниловый эфир уксусной кислоты.

Идентификаторы винилацетата в международных классификаторах: регистрационные номера CAS – 108-05-4; базы данных химических соединений – PubChem – 7904, ChEBI – CHEBI:46916, ChEMBL – ChEMBL1470323, ChemSpider — 7616. Структурная формула винилацетата представлена на рисунке 1 [1].

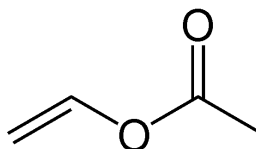


Рисунок 1 – Структурная формула

Винилацетат представляет собой бесцветную прозрачную жидкость легче воды с характерным эфирным запахом [2]. Состоит из полимеризуемой виниловой функциональной группы на одном конце и реакционноспособной ацетатной группы на другом конце [3]. В воде винилацетат растворяется плохо (2,5 % при 20 °С), однако хорошо растворяется в обычных органических растворителях, обладает относительно низкой летучестью. Его пары тяжелее воздуха. Винилацетат образует азеотропные смеси с водой, спиртами, углеводородами. Физико-химические свойства винилацетата представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические свойства винилацетата [3], [4].

Систематическое наименование	этилендианоат
Традиционное название	винилацетат
Описание	прозрачная бесцветная жидкость с характерным запахом
Молекулярная формула	C ₄ H ₆ O ₂
Молярная масса	86,09 г/моль
Плотность (при 20 °С)	0,932 г/см ³
Точка кипения	72,7 °С
Точка плавления	-93,2 °С
Температура вспышки	-8 °С
Температура самовоспламенения	385 °С
Давление пара (при 20 °С)	11,7 кПа (88 мм рт.ст.)
Растворимость в воде (при 20 °С)	2 г/100см ³
Коэффициент теплопроводности, λ	0,151 Вт/м·К

По химическим свойствам винилацетат является типичным виниловым эфиром, в растворах кислот и щелочей гидролизует с образованием уксусной кислоты и ацетальдегида [2].

Под действием солнечного света, тепла, ультрафиолетового света, рентгеновских лучей или веществ-инициаторов мономер винилацетата склонен к полимеризации по радикальному механизму. Продуктом такой полимеризации является поливинилацетат. Самопроизвольная полимеризация также может быть результатом воздействия аминов, сильных кислот, щелочей, кремнезема, оксида алюминия и окислителей (например, пероксидов, гидропероксидов, пероксида водорода) [4]. Для исключения такого процесса в него добавляют ингибиторы, например, дифениламин.

Мономер винилацетата реагирует с галогенами, водородом, уксусной кислотой, хлороводородом или бромоводородом по механизму присоединения по двойной связи. Свойственна склонность к карбонилированию, и он может принимать участие в диеновом синтезе.

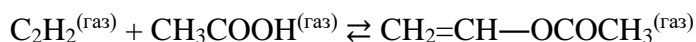
Главное применение винилацетата – промышленное. Мономер винилацетата используют исключительно в качестве промежуточного продукта в химической промышленности для производства (полимеризации) (со)полимеров винилацетата. Весь объем производства мономера винилацетата расходуется на изготовление различных (со)полимеров, в основном поливинилацетата, который используется для производства лакокрасочных материалов на водной основе, различных видов клея, пропиток, плиток для полов, акриловых волокон, бумажных покрытий и нетканых материалов. Помимо производства гомополимеров, мономер комбинируют с другими мономерами, такими как этилен, винилхлорид и сложные эфиры акриловой кислоты, с образованием различных типов сополимеров. Кроме этого, из мономера производят поливиниловый спирт – составное сырье в изготовлении упаковочной пленки и ламинированного стекла, путем гидролиза поливинилацетата [5].

Полимерные материалы, полученные на основе винилацетата, обладают рядом ценных свойств: хорошими адгезионными и связующими свойствами, светостойкостью, хорошими оптическими, электроизоляционными, волокнообразующими, механическими свойствами. Это определяет широкий спектр использования полимерных материалов на основе винилацетата в различных областях промышленности [6].

В производстве винилацетата в качестве сырья используют ацетилен, этилен, ацетальдегид и метанол. Конкурентоспособность того или иного метода в значительной степени определяется доступностью и стоимостью исходных продуктов.

Впервые в промышленности винилацетат был получен жидкофазным способом из ацетилен и уксусной кислоты. По этому методу ацетилен пропускают через уксусную кислоту, в которой растворен катализатор. В качестве катализатора используют соли ртути в присутствии минеральных и органических кислот (серная, фосфорная, сульфокислоты и др). Основная реакция протекает при температуре 60–66 °С. Винилацетат по мере его образования выводится из зоны реакции в виде паров, увлекаемых избыточным ацетиленом. Пары винилацетата конденсируют и направляют на ректификацию. Отделяемый от жидкости ацетилен возвращают в производственный цикл. В качестве побочного продукта в значительных количествах образуется этилидендиацетат. Выход винилацетата составляет за один проход всего 3–5 %. Такой способ не нашел практического применения главным образом из-за токсичности солей ртути, сильного коррозионного действия каталитической системы и низкого выхода винилацетата.

Широко распространен парофазный метод получения винилацетата из ацетилен и уксусной кислоты, основанный на реакции винилирования, заключающейся в присоединении к ацетилену уксусной кислоты, имеющей подвижный атом водорода:

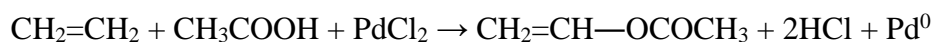


Гетерогенно-каталитический процесс заключается в пропускании паров уксусной кислоты и ацетилен через слой твердого катализатора. В качестве катализаторов процесса получили распространение ацетат цинка, кадмия или их смесь, нанесенные на различные носители (активированный уголь, силикагель, оксид алюминия, пемза и др.) Температура процесса 180–270 °С. Реакция протекает через образование поверхностных -комплексов ацетилен. Выход реакции как правило, очень высок и составляет от 95 % до 99 % по прореагировавшей уксусной кислоте и от 92 % до 95 % – по прореагировавшему ацетилену. Такой способ получения винилацетата сопровождается образованием до 60 % побочных продуктов, из которых самым значительным является ацетальдегид; его содержание в винилацетате-сырце составляет 0,5–1,8 %. Другими побочными продуктами являются кротоновый альдегид, этилидендиацетата, ацетон и др [6].

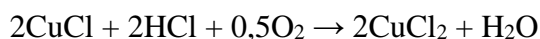
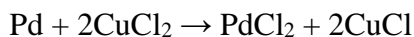
В настоящее время наиболее популярен способ, в котором в качестве сырья применяются, уксусная кислота, этилен и кислород, а катализаторами служат соли палладия и меди, образующие редокс-систему. Здесь возможны парофазный и жидкофазный процессы.

Жидкофазный способ получения винилацетата основывается на окислении этилена в присутствии уксусной кислоты в жидкой фазе. Происходит прямое окисление этилена с замещением атома водорода на комплексные катализаторы, которые содержат переходные металлы. Наибольшее промышленное применение получил катализатор, содержащий

анион хлора и катионы *Pd*, *Cu* и щелочного металла в среде уксусной кислоты. Синтез винилацетата включает следующие стехиометрические реакции:



В уксусной кислоте металлический палладий медленно окисляется кислородом и для ускорения процесса, в систему добавляют катализаторы и промоторы. Такими катализаторами служат соли меди и железа, *n*-бензохинон, а промотором – хлорид-ион, который вводится в виде *LiCl*. В системе протекают следующие реакции:



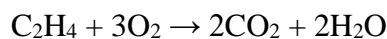
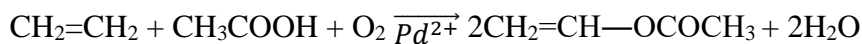
Механизм реакции включает промежуточное образование π -комплекса, изомеризации в палладийорганические соединения и гетеролитический распад последнего с образованием металлического палладия. Из промежуточно образующегося карбокатиона при отщеплении протона в уксусной кислоте получается винилацетат. Активность катализатора проявляется при температуре от 110 до 130 °С. [7].

В качестве побочных продуктов синтеза винилацетата образуются ацетальдегид, диоксид углерода, вода; в небольших количествах этилидендиацетат, моно- и диацетаты гликоля, щавелевая кислота, β -хлорацетат и ряд других соединений. Самым значительным из них является ацетальдегид, содержание которого колеблется в интервале 20–50 %, а самым нежелательным побочным продуктом – щавелевая кислота. Достоинством этого способа является невозможность образования взрывоопасных смесей в силу того, что кислород и этилен подают в катализаторный раствор в разных зонах. Конверсия по этилену приближается к 100 %. Недостаток процесса – высокая коррозионная активность катализатора (требуется аппаратура из титана).

Наиболее экономически выгодный способ производства винилацетата – парофазный метод, основанный на окислении этилена на твердом катализаторе. Сегодня этот процесс занимает доминирующее положение в производстве винилацетата, в виду дешевого сырья этилена и высоким выходом продукта.

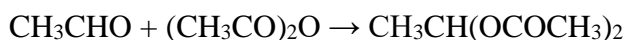
Парофазный способ осуществляют пропуская смесь через слой твердого катализатора при высоких температуре и давлении. В качестве катализатора применяют соли палладия или металлический палладий, осажденные на различных пористых носителях (оксид алюминия, силикагель или др.). В этом процессе функцию катализаторов окисления и промоторов выполняет инертный пористый носитель. В качестве сокатализаторов используют ацетаты щелочных или щелочноземельных металлов, или их

смеси в количестве от 1,0 до 20 %. Благодаря диспергированию палладия на поверхности носителя возникает непосредственный контакт кислорода с атомами палладия. Процесс проводят при 100–250 °С и давлении 0,5–1,0 МПа. В этих условиях конверсия этилена составляет 2–10 %, уксусной кислоты – 10–30 % и кислорода – 50–80 %:



Данный способ характеризуется меньшим выходом побочных продуктов и, прежде всего ацетальдегида и полимеров. Не образуются хлорорганические соединения, в виду отсутствия хлор-ионов. Основной побочной реакцией является полное окисление этилена с образованием диоксида углерода. Процесс протекает непрерывно, выход винилацетата составляет 97 % от теоретического в расчете на этилен [7].

В 1953 г. был осуществлен синтез винилацетата из уксусного ангидрида и ацетальдегида в жидкой фазе при повышенной температуре в присутствии катализатора (0,4% раствор серной кислоты). В качестве катализатора можно использовать также бензол или толуолсульфоновую кислоту. Процесс протекает через промежуточное образование этилидендиацетата и последующего его разложения с образованием винилацетата по следующей схеме:



При 110–120 °С реакция протекает с 50–60 %-ным выходом целевого продукта. Побочным продуктом является уксусная кислота. Если учесть, что исходные продукты (ацетальдегид и уксусный ангидрид) получаются из этилена и кислорода, то суммарный процесс получения винилацетата оказывается многостадийным. Именно это обстоятельство и послужило препятствием для его широкого распространения.

Известны также методы получения винилацетата из коксохимии и химии C_1 -соединений (метанола и его производных, этилендиацетата, метилацетата, этилбензола). В качестве катализаторов используют соединения родия, палладия или никеля, нанесенные на инертный носитель, например, активированный уголь. В качестве промотора применяют иодистый метил. Данный способ не нашел промышленного применения.

В мире около 66 % производимого винилацетата вырабатывают из этилена, 33 % – из ацетилен и 1 % – из ацетальдегида и уксусного ангидрида. Примерно 68 % из произведенного винилацетата используется в основном для получения поливинилацетата и, в меньшей степени, для производства сополимеров. Оставшиеся 32 % производимого винилацетата перерабатывают в поливиниловый спирт.

Винилацетат – легко воспламеняющаяся реакционноспособная бесцветная жидкость, имеющая сладкий запах, который может быть очень резким и раздражающим при более высоких уровнях. Поэтому его следует хранить в маркированных контейнерах для массовых грузов. При смешивании с воздухом при комнатной температуре образуются легко воспламеняющиеся пары. Поскольку молекулы винилацетата реактивны, они могут интенсивно полимеризоваться, если не будут соблюдены меры безопасности. Однако, если он должным образом заблокирован, все рекомендуемые условия обращения и хранения выполнены, винилацетат считается стабильным.

Винилацетат используется в качестве промежуточного продукта при производстве ряда полимерных материалов. Выбросы мономера в окружающую среду могут происходить на различных стадиях его использования и из изделий и продуктов, полученных на основе винилацетата. Представляя собой сравнительно летучее вещество испаряется в атмосферу, главным образом, с отходящими газами. Аналогичным образом могут происходить выбросы мономера в водную фазу, если вещество вступает в контакт с водой. Винилацетат быстро подвергается фотоокислению, попадая в атмосферу, и гидролизу, в поверхностных и подземных водах, давая одни и те же продукты, то есть ацетальдегид в качестве промежуточного продукта и уксусную кислоту в качестве конечного продукта. Винилацетат классифицируется, как легко биоразлагаемый [5].

Воздействие винилацетата на человека происходит на рабочих в профессиональных условиях во время производства или полимеризации винилацетата или при производстве рецептур и продуктов на его основе. Пары винилацетата раздражают верхние дыхательные пути и могут вызвать покраснение и опухоль на глазах. Основываясь на имеющейся информации для крупной химической промышленности производство винилацетата выполняется в закрытых системах с высоким уровнем защиты. Винилацетат – низкомолекулярное токсичное вещество 3 класса опасности [8].

Пары винилацетата действуют на центральную нервную систему и раздражают слизистые оболочки. Регулярное вдыхание незначительных испарений винилацетата проявляется головной болью, повышенной утомляемостью, раздражительностью, общей и половой слабостью, нарушением сна. Происходят изменения со стороны нервной системы, наблюдаются невротический синдром, астеновегетативный синдром, полиневриты. При попадании на оголенную кожу он приводит к существенным раздражениям и омертвениям кожного покрова. После вдыхания и перорального воздействия винилацетат быстро и эффективно гидролизуется карбоксилэстеразами с образованием уксусной кислоты и ацетальдегида, который далее превращается в уксусную кислоту в присутствии альдегиддегидрогеназы [5].

Население в целом может подвергаться воздействию винилацетата при любом остаточном выделении вещества из полимеров, используемых в конечных продуктах, к которым относятся краски на водной основе, печатные краски, керамика, клеи, бумажная отделка, защитные коллоиды для различных материалов и текстильных волокон. Текстильные материалы из различных целлюлозных волокон после их обработки синтетическими смолами и другими химическими соединениями отличаются химической нестабильностью, выделяя комплекс токсических веществ, одним из которых являются поливинилацетатная эмульсия. Длительный контакт человека с химически нестабильной синтетической одеждой создает неблагоприятные условия в отношении проникновения летучих веществ непосредственно через кожные покровы в организм, представляя потенциальную опасность для здоровья населения. Воздействие на потребителей может также происходить в результате миграции мономера из винилацетат-содержащих полимеров, контактирующих с пищевыми продуктами [9, 10].

В одной из работ представлены данные о краткосрочном ингаляционном воздействии винилацетата на работников, которое привело к раздражению глаз и верхних дыхательных путей. Раздражение носа, затрудненное дыхание, повреждение легких и судороги наблюдались у грызунов, подвергшихся острому воздействию высоких уровней винилацетата при вдыхании. Испытания на крысах, мышах и кроликах показали, что винилацетат обладает умеренной острой токсичностью при вдыхании, пероральном или кожном воздействии. Хроническое (долгосрочное) профессиональное воздействие не привело к каким-либо тяжелым неблагоприятным последствиям для рабочих, в некоторых случаях наблюдалось раздражение верхних дыхательных путей, кашель и/или охриплость [11, 12].

Нет информации о репродуктивной функции, развитии или канцерогенном воздействии винилацетата на человека. В одном исследовании сообщалось о снижении массы тела у крыс, подвергшихся воздействию высоких уровней винилацетата при вдыхании. Задержка роста плода происходила при самом высоком уровне воздействия, но могла быть связана с заметным снижением массы тела матери, а не с прямым воздействием винилацетата на развитие плода [13].

В работе [14] была проведена оценка риска для здоровья от воздействия винилацетата, в которой выявили, что винилацетат является назальным канцерогенным и вызывает дегенерацию обоняния у крыс. Фармакокинетическая модель, описывающая поглощение и метаболизм винилацетата в носу крыс, была проверена на основе данных о назальном отложении, собранных при трех скоростях воздушного потока. Модель также

была подтверждена наблюдениями за метаболически полученным ацетальдегидом. Исследования свидетельствуют о низкой степени злокачественности.

Ингаляционное острое воздействие винилацетата на крыс и мышей показали, что наиболее значительные гистопатологические изменения были отмечены в носовой полости, что вызвало клинические признаки, соответствующие раздражению дыхательных путей. В обонятельном эпителии крыс и мышей основные неопластические изменения включали атрофию эпителия. Онкогенные реакции были в основном ограничены носовой полостью у крыс и включали эндо- и экзофитные папилломы, карциному в обонятельных областях и эндофитная папиллома в дыхательных областях [15, 16].

Исследования на канцерогенность и хроническую токсичность у мышей и крыс, получавших винилацетатный мономер в питьевой воде показали, что клеточные опухоли были четко выражены в верхнем пищеварительном тракте, а также в гортани. Было установлено, что пероральное введение винилацетата в питьевую воду в течение двух лет вызывало образование плоскоклеточных карцином, папиллом и преднеопластических поражений в верхних отделах пищеварительного тракта мышей и крыс обоих полов. Сообщалось об индукции опухолей щитовидной железы и матки у крыс, получавших питьевую воду, содержащую винилацетат [17]. Общие сведения показывают, что винилацетат быстро превращается в ацетальдегид в крови человека и тканях животных. [18]

Предельно допустимая концентрация (ПДК) винилацетата составляет:

- в атмосферном воздухе ПДК максимально разовая – 150 мкг/м³, среднесуточная – 60 мкг/м³, среднегодовая – 15 мкг/м³, класс опасности – 3 [9];

Допустимое количество миграции (ДКМ) винилацетата установлено:

- в модельных и водных средах из упаковки – 0,2 мг/дм³ [19];
- в водных средах из продукции, предназначенной для детей и подростков и игрушек – 0,2 мг/дм³ [20, 21];
- в водных средах из продукции легкой промышленности – 0,2 мг/дм³ [22];
- в воздушных средах из упаковки – 0,15 мг/м³ [19];
- в воздушных средах из продукции, предназначенной для детей и подростков и игрушек – 0,15 мг/м³ [20, 21].
- в воздушных средах из продукции легкой промышленности – 0,15 мг/м³ [22].

2 Способы приготовления водных и воздушных вытяжек из товаров народного потребления для определения миграции винилацетата

При анализе миграции вредных веществ в водную и воздушную среды проведение пробоподготовки является одним из основных факторов, которые влияют на погрешность и достоверность полученных результатов.

Пробоподготовка продукции на соответствие ТР ТС 005/2011 «О безопасности упаковки» проводится в соответствии с Приложением 2 ТР ТС 005/2011 и [23].

Согласно Приложения 2 ТР ТС 005/2011 в зависимости от вида пищевой продукции используют следующие водные растворы, используемые в качестве модельных сред, имитирующих пищевую продукцию, для контакта с которой предназначена упаковка: дистиллированная вода, 0,3%, 0,5%, 3% раствор молочной кислоты, 5% раствор поваренной соли, 2% раствор уксусной кислоты, содержащий 2% раствор поваренной соли, 2% раствор лимонной кислоты, 20%, 40% раствор этилового спирта

Продолжительность контакта упаковки (укупорочных средств) с модельными средами устанавливается в зависимости от условий эксплуатации ее с некоторой аггравацией:

- если время предполагаемого контакта пищевой продукции с упаковкой (укупорочными средствами) не превышает 10 минут, экспозиция при исследовании – 2 часа;

- если время контакта пищевой продукции с упаковкой (укупорочными средствами) не превышает 2 часов, экспозиция при исследовании – 1 сутки;

- если время контакта пищевой продукции с упаковкой (укупорочными средствами) составляет от 2 до 48 часов, экспозиция при исследовании – 3 суток;

- если время контакта пищевой продукции с упаковкой (укупорочными средствами) свыше 2 суток, экспозиция при исследовании – 10 суток;

- металлические консервные банки, покрытые лаком, наполняют модельной средой, герметично закатывают, автоклавируют в течение часа и оставляют при комнатной температуре на 10 суток;

- упаковку (укупорочные средства), предназначенные для контакта с пищевой продукцией, подлежащей стерилизации, наполняют модельными средами, герметично закрывают и автоклавируют в течение 2 часов, а затем оставляют на 10 суток при комнатной температуре.

Температурный режим при исследовании упаковки (укупорочных средств):

- упаковка (укупорочные средства), предназначенная для контакта с пищевой продукцией при температуре окружающей среды, заливается модельными средами комнатной температуры и выдерживается в течение указанного выше времени;

- упаковка (укупорочные средства), предназначенная для контакта с горячей пищевой продукцией, заливается нагретыми до 80 °С модельными средами и затем выдерживается при комнатной температуре в течение указанного выше времени;

- упаковка (укупорочные средства), предназначенная для затаривания пищевой продукции в горячем виде (топленое масло, твердые и плавленые сыры и др.), заливается нагретыми до 80 °С модельными средами и затем выдерживается при комнатной температуре в течение указанного выше времени.

Согласно [23] пробу упаковки разрезают на квадраты размером 4 × 5 см. Для исследования необходимо не менее двух таких квадратов.

При необходимости пробу очищают от загрязнений, которые могут быть на поверхности в виде пыли, путем погружения каждого квадрата последовательно в два стакана с дистиллированной водой. Затем пробу помещают в коническую колбу со шлифом, заливают дистиллированной водой из расчета 2 см² поверхности образца (с учетом площади всех поверхностей) к 1 см³ дистиллированной воды и выдерживают при определенной экспозиции и определенном температурном режиме.

При приготовлении воздушных вытяжек пробу упаковки помещают в стеклянную емкость (эксикатор), имеющую две отводные трубки, одну – доходящую до дна, вторую – оканчивающуюся под пробкой с таким расчетом, чтобы при взятии пробы протягиваемый воздух проходил через всю емкость. Отводные трубки закрывают заглушками. Соотношение общей площади всех поверхностей образца упаковки к фактической вместимости эксикатора должно составлять 1 см² : 2,5 см³. Стеклянная емкость (эксикатор) с образцом выдерживается при комнатной температуре с продолжительностью, установленной в соответствии с ТР ТС 005/2011. Для испытания используют две параллельные пробы упаковки, которые помещены в разные эксикаторы.

После соответствующей экспозиции открывают заглушки и через емкость с образцом протягивают воздух. Воздушные вытяжки пропускают через поглотительный раствор или через фильтр в зависимости от анализируемого вещества. Количество протягиваемого воздуха должно быть в 2 раза больше фактической вместимости эксикатора.

Пробоподготовка продукции на соответствие ТР ТС 007/2011 «О безопасности продукции, предназначенной для детей и подростков» и ТР ТС 008/2011 «О безопасности игрушек» проводится согласно [24, 25].

При приготовлении водной вытяжки исследуемый образец измельчают на кусочки размером 1×1 см и помещают в стеклянный сосуд с притертой пробкой, заливают дистиллированной водой и выдерживают в течение 3 ч при температуре 37°C . Соотношение массы игрушки (г) и объема воды (см^3) должно быть 1 : 10. Исследование миграции вредных химических веществ из образцов: щетки зубные, щетки зубные электрические с питанием от химических источников тока, массажеры для десен и аналогичные изделия, заявленные изготовителем как предназначенные для детей и подростков в водную среду проводится при максимальном приближении к режимам эксплуатации с некоторой аггравацией. При этом вытяжку готовят следующим образом: исследуемый образец заливают дистиллированной водой из расчета на 2 см^2 поверхности к 1 см^3 дистиллированной воды (с учетом площади обеих поверхностей) и помещают в стеклянный сосуд с притертой пробкой, выдерживают в течение 2 ч при температуре 40°C .

Исследование миграции вредных химических веществ в воздушную среду проводится в статическом или, при необходимости, динамическом режиме.

При изучении миграции вредных химических веществ в воздушную среду в статическом режиме исследуемый образец помещают в тщательно вымытые герметически закрытые емкости (эксикатор), выдерживают в них в течение 24 часов при температуре 37°C . При отборе проб воздуха через поглотители протягивают трехкратный объем воздуха эксикатора, содержащего образец.

Соотношение веса образца к объёму воздушной среды эксикатора составляет $100 : 1 \text{ г/м}^3$. Если образец не помещается в камеру-термостат или эксикатор, допускается разборка его на составные части (из мягконабивной игрушки выделяется элемент с наполнителем при его наличии). Параллельно готовится «холостая проба»: отбирается проба воздуха на содержание того же вредного химического вещества из идентичной герметически закрытой емкости, в которой отсутствует образец. Воздушные пробы, полученные как в основном, так и в контрольных опытах, исследуют в идентичных условиях.

Исследование миграции вредных химических веществ из образцов в воздушную модельную среду в динамическом режиме проводят в камере-термостате. Камера-термостат тщательно моется, вытирается досуха, затем в камеру подается в течение 30 минут воздух. Для проверки чистоты камеры-термостата проводится контрольный опыт.

В камеру помещают исследуемый образец, устанавливают температуру $37\text{ }^{\circ}\text{C}$, воздухообмен $0,5$ объём/час и выдерживают образец при данных условиях в течение 24 часов. Соотношение веса образца к объёму воздушной среды камеры составляет $100 : 1\text{ г/м}^3$. Скорость и время отбора при исследовании в динамическом режиме определяется конкретной методикой, согласно которой определяется данное летучее вещество.

Согласно [26] при исследовании миграции вредных химических веществ 2-го и 3-го класса опасности в водную вытяжку из игрушек применяют следующие условия моделирования: $1\text{ см}^2 : 2\text{ см}^3$, 3 часа, $(37 \pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для веществ 4-го класса опасности: $1\text{ см}^2 : 5\text{ см}^3$ или $1\text{ см}^2 : 10\text{ см}^3$, 3 часа, $(37 \pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ или $(22 \pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ (для игрушек, предназначенных для игр на воде). Условия приготовления воздушной вытяжки: $100 : 1\text{ г/м}^3$ ($0,1 - 1,0\text{ м}^2/\text{м}^3$ для крупногабаритных игрушек и предметов детского творчества), насыщенность воздуха в климатической камере, $22 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, 24 ч, воздухообмен в климатической камере – $1,0$ объём/час.

Пробоподготовка продукции на соответствие ТР ТС 017/2011 «О безопасности продукции легкой промышленности» проводится в соответствии с [27, 28].

Исследования санитарно-химических показателей изделий и материалов проводят в зависимости от состава материала и используемых текстильно-вспомогательных веществ. Образцы должны быть выдержаны в лабораторных условиях 24 ч. Изделия и материалы для новорожденных и детей до 1 года, а также первого слоя подлежат обязательной предварительной стирке без моющих средств.

В зависимости от степени контакта с кожными покровами человека изделия условно подразделяются на:

- первый слой (белье, головные уборы, чулочно-носочные изделия, костюмы купальные, спортивные изделия, постельные принадлежности и т. д.);
- второй слой (изделия платьенно-блузочного и сорочечного ассортимента, костюмы, обувь и т. д.);
- третий слой (верхняя одежда, портьерная и шторная ткани и т. д.).

Для гигиенической оценки изделий первого и второго слоев используются водные вытяжки:

изделия погружают в герметически закрытую стеклянную емкость, заполненную дистиллированной водой, при соотношении массы образца (г) к объёму воды (см^3) – $1 : 10$. Фрагменты изделия перед погружением в водную среду измельчают размером $1 \times 1\text{ см}^2$, а образец обуви замачивают целиком, исходя из указанного соотношения. Замоченные изделия выдерживают в течение 6 часов при температуре $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ (основной опыт).

Одновременно при получении вытяжек из изделий обязательно в аналогичных условиях проводится получение «холостой пробы», т. е. «настаивание» воды того же объема в идентичной закрытой емкости (контрольный опыт).

При гигиенической оценке изделий третьего слоя анализируется воздушная среда:

изделия помещают в тщательно вымытые герметически закрытые емкости (эксикаторы или камеры) при соотношении площади исследуемого образца к объему используемой ёмкости $1 \text{ м}^2/\text{м}^3$ (с учетом двух поверхностей) – для верхней одежды, $0,4 \text{ м}^2/\text{м}^3$ (с учетом двух поверхностей) для портьерной и шторных тканей, выдерживают в течение 24 часов при температуре $37 \text{ }^\circ\text{C}$ (основной опыт). Для определения степени миграции летучего вещества параллельно проводят определение «холостой пробы» (контрольный опыт):

отбирается проба воздуха на содержание того же летучего вещества из идентичной герметически закрытой ёмкости, в котором отсутствует образец. Воздушные пробы, полученные как в основном, так и контрольном опытах, исследуют в идентичных условиях.

Контроль миграции вредных веществ из материалов обуви домашней, летней и пляжной, а также из материалов, контактирующих с кожей человека (внутренние слои обуви), проводится в водной среде, остальных видов обуви и материалов – в воздушной среде. Контроль выделения вредных веществ из материалов кожгалантерейных изделий проводится в воздушной среде.

3 Историография по исследуемой проблематике определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушную среды винилацетата, содержащегося в текстильных материалах и полимерах на основе винилацетата, на основе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации винилацетата в водной и воздушной среде

Существует целый ряд методик определения массовых концентраций винилацетата в водных и воздушной средах [29–43], которые могут стать основой для разработки методики определения уровней миграции винилацетата, содержащегося в изделиях из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, в водную и воздушную среды.

ГОСТ Р ИСО 1159-93 [29] устанавливает метод определения процентного содержания винилацетата в сополимерах винилхлорида с винилацетатом. Метод основан на растворении пробы в очищенном тетрагидрофуране и гидролизе ацетатных групп этанольным раствором гидроксида калия, обратным титрованием избытка гидроксида калия серной кислотой с применением тимолового синего в качестве индикатора, далее проводят аргентометрическое титрование хлористого водорода, выделившегося при гидролизе. В документе отсутствует информация о чувствительности метода и диапазоне измеряемых концентраций.

Для извлечения винилацетата из водных вытяжек по ГОСТ 22648-77 [30] (п. 3.5) используют экстрактивную дистилляцию его с этиловым спиртом. Чувствительность метода определения винилацетата в водных вытяжках – 0,05 мг/дм³. Недостатки методики заключаются в использовании токсичной ртути, в трудоёмкости процесса пробоподготовки (длительная отгонка) и отсутствии в методике метрологических характеристик.

В методических рекомендациях МР 1870-78 [31] малые количества винилацетата в воде, водно-спиртовых растворах и пищевых продуктах определяют реакцией его дериватизации с образованием окрашенного комплекса и последующим измерением оптической плотности колориметрическим методом. Чувствительность метода – 0,05 мг/дм³.

Однако использование методов колориметрического определения не удовлетворяет потребностям количественного анализа винилацетата.

В более поздних методиках для определения винилацетата используются более чувствительные и точные хроматографические методы.

Метод газохроматографического определения винилацетата в воде представлен в МР 2915-82 [32]. Согласно МР 2915-82 измерение винилацетата основано на его извлечении из водных растворов диэтиловым эфиром, упаривании полученных экстрактов и

определении винилацетата методом газо-жидкостной хроматографии. Чувствительность метода – 0,1 мг/л. Использование в методике устаревшего оборудования (стеклянная (набивная) хроматографическая колонка), длительной пробоподготовки (тройная экстракция диэтиловым эфиром) делает методику труднореализуемой на практике. Методика метрологически не аттестована (отсутствуют показатели прецизионности и расширенная неопределённость).

ГОСТ Р 57915-2017 [33] описывает метод определения содержания остаточных количеств винилацетата в водных дисперсиях полимеров и каучуковых латексах, а также в аналогичных объектах. Испытания образцов проводят методом газовой хроматографии на капиллярной колонке с использованием пламенно-ионизационного детектора. Количественное определение массовой концентрации винилацетата производится методом внутреннего стандарта. Методика носит рекомендательный характер, не содержит информации о диапазоне измерения концентраций винилацетата, отсутствуют данные о чувствительности метода и его метрологических характеристиках.

Что касается определения концентрации винилацетата в воздухе, то существуют методические указания МУ 1689-77 по колориметрическому измерению концентрации винилацетата в воздухе. Принцип определения винилацетата с гидроксиламином изложен в [34].

В ГОСТ 22648-77 [30] (п. 3.6) измерение винилацетата в воздушной вытяжке основано на реакции его меркурирования с образованием комплексных соединений и дальнейшем колориметрическом определении избытка уксуснокислой ртути с дифенилкарбазидом. Чувствительность метода определения винилацетата в воздухе составляет 0,001 мг в 5 см³ пробы.

Технические условия ТУ 1039-73 [35] описывают метод определения винилацетата в воздухе промышленных помещений с помощью тонкослойной хроматографии. Метод основан на переводе винилацетата в ртутьорганическое соединение при взаимодействии его с уксуснокислой ртутью в среде пропилового спирта с последующим выделением полученного производного на бумаге нисходящим способом в системе растворителей. Для проявления винилацетата на хроматограмме используют раствор дифенилкарбазида. Чувствительность определения – 5 мкг в анализируемом объеме раствора.

Измерение концентрации винилацетата в воздухе рабочей зоны методом газовой хроматографии описано в МУ 4472-87 [36]. Диапазон измеряемых концентраций винилацетата от 5 до 50 мг/м³. Отбор проб проводят без концентрирования в шприцы. Метод основан на использовании газо-жидкостной хроматографии со стальной колонкой с

использованием пламенно-ионизационного детектора. В методических указаниях МУ 4565-88 [37] представлен метод по определению винилацетата в воздухе рабочей зоны промышленных предприятий с использованием газо-жидкостной хроматографии. Диапазон измеряемых концентраций винилацетата от 5 до 100 мг/м³. Отбор проб проводят без концентрирования в газовые пипетки.

В работе авторы д-р хим. наук А.Л. Перцовский и Г.В. Салей для определения концентраций винилацетата в воздухе рабочей зоны и газовых выбросах использовали метод газожидкостной хроматографии, основанный на детектировании винилацетата пламенно-ионизационным детектором [38].

Отбор проб воздуха рабочей зоны или газовых выбросов с объемным расходом 0,3 дм³/мин аспирируют в течение 20 мин (рабочая зона) и 10 мин (газовые выбросы) через два поглотительных прибора с пористой пластинкой, заполненных 5 см³ этилового спирта. При отборе проб поглотительные приборы охлаждают (вода со льдом).

По окончании аспирирования растворы из двух поглотительных приборов переносят в градуировочную пробирку вместимостью 15 см³, смывая остатки 1–1,5 см³ этанола. Срок хранения отобранных проб не более 7 сут в холодильнике. Нижний предел измерения 0,006 мкг в анализируемом объеме пробы (2 мкл). Диапазон определяемых концентраций 5–100 мг/м³ при погрешности определения винилацетата 22 %.

Методика выполнения измерений массовой концентрации альфа-метилстирол, анилина, ацетальдегида, бутилакрилата, н-бутилбензола, винилацетата, изооктилового спирта, мезитилена, метилакрилата, метилацетата, метилбутилкетона, метилового спирта, пропилацетата, псевдокумола, скипидара, циклогексана, этилового эфира, этиленхлоргидрина, этилхлорида» в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны, воздухе производственных помещений, промышленных выбросах осуществляется с использованием портативных газовых хроматографов ФГХ и ПГХ [39]. Диапазон измерений концентраций винилацетата в воздухе составляет 0,08–400 мг/м³ при погрешности определения 25 %.

Принцип работы портативных хроматографов ФГХ и ПГХ основан на применении методов газо-адсорбционной и газо-жидкостной хроматографии в изотермическом режиме и режиме линейного программирования температуры колонок. Детектирование разделенных веществ осуществляется детекторами:

- фотоионизационным (ФИД), предназначенным для анализа большинства органических соединений;
- электронно-захватным (ЭЗД), предназначенным для анализа галогенсодержащих соединений;

- детектором по теплопроводности (ДТП).

Определение винилацетата в воздухе с применением газоанализатора ГАНК-4 изложено в [40]. Диапазон измеряемых концентраций винилацетата в атмосферном воздухе 0,075–5 мг/м³, в воздухе рабочей зоны 5–200 мг/м³.

Представленные выше методы определения винилацетата в воздухе [29–40] являются сильно устаревшими, не чувствительными и не имеют метрологических характеристик.

Газохроматографический метод определения винилацетата в воздухе описан в МУК 4.1.1307-03 [41] и устанавливает количественный анализ воздуха рабочей зоны на содержание винилацетата газохроматографическим методом в диапазонах массовых концентраций от 1 до 30 мг/м³. Чувствительность метода – 1 мг/м³. Метод основан на использовании газового хроматографа с пламенно-ионизационным детектором и стальной насадочной колонкой. В методике приведены основные метрологические характеристики. Использование стальной насадочной колонки неэффективно для определения винилацетата в воздухе за счет ее низкой разрешающей способности.

Метод определения винилацетата с использованием термической десорбции описан в ФР 1.31.2004.01259 [42] для определения винилацетата в промышленных выбросах и воздухе рабочей зоны в диапазоне концентрации 0,05–1000 мг/м³. Метод отбора основан на одновременном улавливании широкого круга органических соединений из газовых выбросов и воздуха рабочей зоны в сорбционные трубки-концентраторы путем аспирирования газовой пробы через концентратор. Термодесорбцию сконцентрированных органических соединений производят в испарителе хроматографа непосредственно в кварцевую капиллярную колонку либо в охлаждаемый начальный участок колонки с последующим газохроматографическим анализом десорбированных веществ на приборе с пламенно-ионизационным детектором.

Так же существует ГОСТ ISO 16000-6-2016 [43], который является аналогом европейского ISO 16000-6-2016 и устанавливает метод определения летучих органических соединений (ЛОС), в том числе и винилацетата, в воздухе замкнутых помещений, а также в воздухе, отобранном для определения выделения ЛОС строительными материалами или другими изделиями, используемыми во внутренней отделке помещений, с использованием испытательных камер и ячеек. Метод основан на улавливании винилацетата на сорбент Tenax TA® с последующей термической десорбцией и газохроматографическим анализом с использованием капиллярной колонки и пламенно-ионизационного детектора и/или масс-спектрометрического детектора. Однако в ГОСТ ISO 16000-6-2016 нет метрологических

характеристик для определения в воздухе конкретных веществ. Отсутствуют условия хроматографирования. Документ носит рекомендационный характер.

Недостатком многих их вышеперечисленных методик является отсутствие метрологических характеристик, недостаточная чувствительность, использование токсичных реактивов, некоторые из методик устарели и труднореализуемы на практике. Следует отметить, что в литературе по аналитическим методам определения, методы по определению уровня миграции винилацетата, содержащегося в изделиях из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, в водные и воздушные среды отсутствует. Большинство из вышеперечисленных методик предусматривают определение винилацетата в воздухе рабочей зоны, выбросах в атмосферу и воздухе промышленных помещений. Тем не менее, использование газохроматографического анализа в определении уровней миграции винилацетата в изделиях из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата в водную и воздушную среду является выбором, обоснованным практикой.

4 Анализ международных стандартов (правил, директив, рекомендаций и иных документов, принятых международными организациями по стандартизации), региональных документов (регламентов, директив, решений, стандартов, правил и иных документов), а также законодательства экономически развитых государств (США, Великобритания, Германия, Китай, Япония), научно-информационных источников и результатов теоретических и экспериментальных исследований в части применяемых методов и методик определения массовой концентрации, в водные и воздушную среды винилацетата, содержащегося в изделиях из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, и результатов теоретических и экспериментальных исследований в указанной области

Как видно из рассмотрения в предыдущей части результатов имеющихся методических документов по определению винилацетата в водных и воздушных средах, основными методами его определения являются газовая хроматография с пламенно-ионизационным или масс-спектроскопическим детектированием, инфракрасная спектроскопия, спектрофотометрия, колориметрия и титриметрия.

Метод измерения содержания винилацетата в продуктах из сополимера этилен-винилацетата (ЭВА) для коммерческих пищевых продуктов был исследован с помощью пиролитической газовой хроматографии (ПГХ) [44]. Метод основан на сравнении интенсивности пиков уксусной кислоты, десорбированной из винилацетата и компонента, образованного из этиленовой цепи при термическом воздействии. Обычно считается, что время, необходимое для термического разложения, составляет от 1 до 3 секунд. Изменения в количестве образующейся уксусной кислоты исследовали в ЭВА с известным содержанием винилацетата. Исследования показали, что количество полученной уксусной кислоты существенно не изменялось в зависимости от времени пиролиза, но при реальном эксперименте содержание уксусной кислоты было максимальным при термическом разложении в 2 секунды. Это условие использовалось в последующих экспериментах.

Образец ЭВА с известным содержанием винилацетата подвергали пиролизу в потоке газа носителя, а образовавшиеся летучие продукты анализировали методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором. Оптимальными условиями пиролиза были температура 500 °С и время 2 секунды.

Площадь пика уксусной кислоты, полученной при разложении винилацетата в ЭВА, была преобразована в площадь пика на единицу веса (мг), и количественный расчет производился с использованием метода абсолютной калибровки. Предел обнаружения составил 10 мкг винилацетата в качестве абсолютного количества и 1 % в качестве содержания, когда объем образца составлял 1 мг.

Известен также метод определения содержания винилацетата в сополимерах ЭВА с помощью синхронного термического анализа (СТА-МС) и пиролитической газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ПГХ-МС) [45]. Для обоих методов определение состава сомомера связано с деградацией ЭВА, а именно деацетилирование с расщеплением уксусной кислоты.

Термоаналитические исследования проводились с помощью синхронного термического анализатора STA 409/429, соединенного с системой квадрупольного масс-спектрометра QMS 403. Образцы нагревались с частотой 270 °С/мин от 10 до 500 °С в потоке гелия. Для сравнения результатов измеренные интенсивности измерялись относительно массы образца.

Количественное определение винилацетата с помощью ПГХ-МС проводилось как при 500 °С, так и при 700 °С. Пиролиз проводили с помощью пиролизера CDS Pyroprobe 2000, соединенного с газовым хроматографом HP 5890 с масс-селективным детектором HP 5971. Разделение проводилось с помощью неполярной капиллярной колонки D-217 длиной 25 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной неподвижной фазы 0,4 мкм.

Температурная градиент для разделения начинался при 50 °С со временем выдержки 3 мин, после чего колонка нагревалась до 250 °С с установлением временем выдержки при этой температуре 5 мин. Температура испарителя и детектора составляла 250 °С, температура линии передачи на МС-детектор составляла 280 °С. Деацетилирование происходило в диапазоне примерно от 250 до 390 °С. Для определения уксусной кислоты была определена потеря массы между 250 °С и температурой точки перегиба между двумя стадиями деградации. В ходе эксперимента установлена линейная зависимость между потерей массы в результате деацетилирования уксусной кислоты и указанным содержанием винилацетата.

Преимуществом СТА-МС является то, что она одновременно предоставляет информацию о потере массы, эндо- и экзотермическом нагревании и спектр фрагментов с различными массовыми числами (m/z) в зависимости от температуры.

В работе [46] представлен метод электрохимического определения винилацетата. Автор исследовал полярограмму винилацетата в метанольных растворах в присутствии нитрата натрия. Тимоловый синий использовался в качестве индикатора. Потенциал полуволны винилацетата составляет – 2,5 В и не участвует в процессе восстановления т.е. не участвует непосредственно в полярографическом измерении. Однако, ненасыщенные органические соединения (особенно ацетаты) дают ртутьсодержащие соединения в растворах солей ртути. Высота полярографической волны соединений винилацетата с

добавлением ртути прямо пропорциональна концентрации винилацетата. Эксперимент проводился на электроде в фоновом метанольном растворе, содержащем $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaNO}_3$, измерения высот пика тока солей ртути в анализируемом растворе до и после изменения концентраций винилацетата. Высоты пика тока регистрируются на полярографе. По значению величины предельного тока определяется концентрация вещества, находящегося в растворе. На высоту волны не влияют уксусная кислота, ацетальдегид и следовые количества кротоальдегида, которые обычно сосуществуют с винилацетатом. Однако, данная методика достаточно трудоемка и не отличается высокой селективностью и точностью.

В работе Shimazaki [47] представлен метод количественного определения винилацетата в сополимерах винилхлорид-ацетат после прямого омыления щелочью.

$0,3\text{--}1,3 \text{ г}$ сополимера (содержащего около 1 моль винилацетата) растворяли в 40 мл ацетона в 300 мл колбе Эрленмейера. Добавляли 15 мл $0,2 \text{ н}$ NaOH в метаноле и смесь нагревали под флюсом в течение 3 минут для алкоголизации винилацетата до винилового спирта и метилацетата. Сополимер был осажден добавлением 50 мл 50% водного раствора метанола, и смесь снова нагревалась в течение 30 минут для полного омыления метилацетата до ацетата натрия и метанола. Затем смесь титровали потенциометрически $0,1 \text{ Н}$ HCl с помощью стеклянно-каломельных электродов. Расстояние между двумя точками перегиба было эквивалентно количеству винилацетата. Кривая титрования ацетата натрия $0,1 \text{ н}$ раствором HCl представлена на рисунке 2.

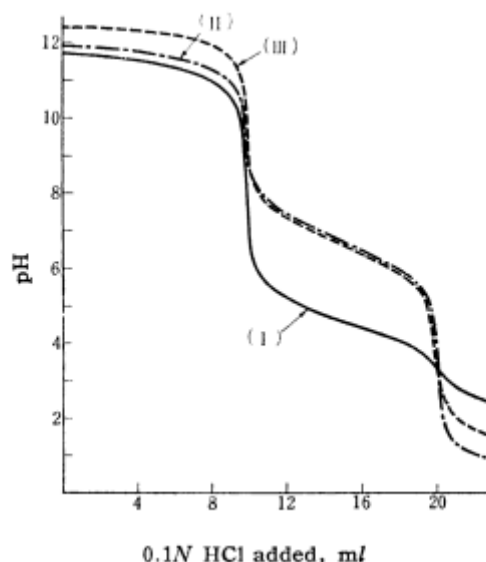


Рисунок 2 – Кривая титрования NaOAc с $0,1 \text{ н}$ HCl

Благодаря такому омылению, состоящему из двух этапов, и сохранению сополимеров, осажденных на втором этапе, дегидрохлорирование сополимеров было сдержано, а винилацетат был полностью преобразован в ацетат натрия. Метод применим

не только к сополимерам винилхлорид-ацетат, но и к терполимерам, содержащим виниловый спирт или карбоксильные группы.

В основе большинства методов определения винилацетата в коммерческих пленках и сополимерных добавках лежит метод инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопия). ИК-спектроскопические методы определения содержания связанного винилацетата в добавках, являются более быстрыми и точными, чем химический метод омыления.

Сополимеризацией этилена и винилацетата можно получать полимеры с широким спектром свойств. При низком содержании винилацетата сополимеры ЭВА являются термопластичными, а сополимеры с большим содержанием винилацетата – эластомерами. Как следствие, помимо молекулярно-массового распределения, свойства сополимеров ЭВА определяются содержанием в них винилацетата. В работе [48] разработан ИК-спектроскопический метод определения содержания винилацетата в толстых пленках сополимеров этилен-винилацетата ЭВА. На рисунке 3 представлен ИК-спектр ЭВА в тонких пленках (15–20 мм), которая была приготовлена методом литья из хлороформа.

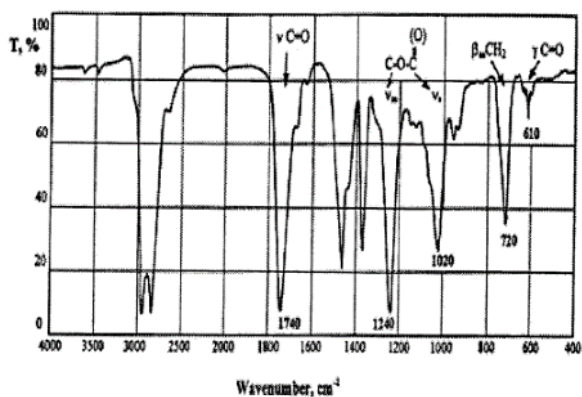


Рисунок 3 – ИК-спектр ЭВА в тонких пленках

Характерные поглощения некоторых полос относятся к единицам винилацетата 1740 см^{-1} , 1240 см^{-1} , 1020 см^{-1} , 610 см^{-1} . В случае более толстых пленок (толщина коммерческого продукта обычно составляет 90–100 мм) вышеупомянутые полосы менее пригодны для определения содержания винилацетата. Измерения проводились на ИК-спектрофотометре Perkin-Elmer 783 в диапазоне $3900\text{--}3200\text{ см}^{-1}$. Диапазон концентраций: 2–24 м/м %

Известно, что колебание при 3460 см^{-1} является характерной оберточной полосой (двойная частота карбонильной группы)

Для количественного анализа винилацетата использовалось соотношение A_{3460}/A_{610} . На рисунке 4 показан спектр коммерческой пленки толщиной 90 мм.

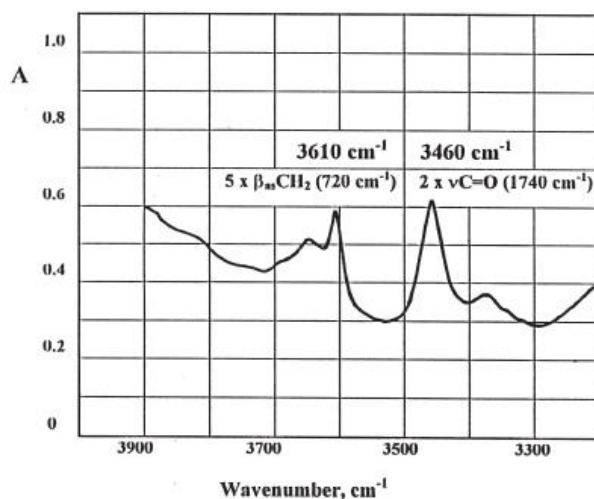


Рисунок 4 – ИК-спектр ЭВА в толстых пленках

Представленный ИК-метод очень простой, быстрый, не требует утомительных манипуляций с образцом или специального оборудования. Он подходит для измерения и контроля содержания винилацетата в коммерческих пленках.

Добавки сополимеров в углеводородных растворителях, таких как легкий каталитический газойль, дизельное топливо или п-ксилол при использовании в качестве депрессора температуры застывания и в маслах при использовании в качестве депарафинирующей присадки, с винилацетатом в составе обычно готовятся в виде раствора сополимера с 20–40 % по массе винилацетата. Количественное содержание связанного винилацетата в добавках определяли в работе [49]. Исследования проводились на инфракрасном спектрофотометре Perkin-Elmer 577. ИК-спектры легких каталитических газойлей, дизельного топлива, масла и п-ксилола снимали в чистом виде между стеклами KBr и в растворе CCl₄ (концентрация 30 г/л, кюветы NaCl, световой путь 0,28 мм). Контрольные образцы добавок были приготовлены путем растворения полимера с известным содержанием связанного винилацетата в легком каталитическом газойле с перемешиванием в течение 30 мин для полного растворения. Полоса при 1735 см⁻¹ была выбрана в качестве аналитической полосы поглощения (растягивающие колебания связи C=O в связанном винилацетате), которая наиболее чувствительна к изменениям концентрации. На рисунке 5 представлен ИК-спектр раствора добавки в области растягивающих колебаний групп связей C=O в оптимальных условиях определения.

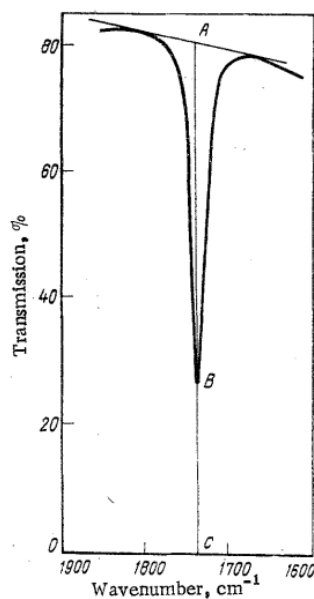


Рисунок 5 – ИК-спектр раствора добавки на основе винилацетата в области растягивающих колебаний групп связей С=О

График зависимости оптической плотности D_{1735} от концентраций винилацетата в добавках имел линейную зависимость. Концентрация винилацетата в добавках колеблется в пределах 3–18 % по массе.

Зависимость поведения при термической деструкции от содержания винилацетата в сополимерах ЭВА была изучена методом термогравиметрического анализа (ТГА) [50]. Среди исследованных параметров было обнаружено, что максимальная скорость потери веса на стадии выделения уксусной кислоты имеет линейную зависимость от содержания винилацетата и не зависит от молекулярной массы и скорости нагрева. Образцы, подвергнутые термогравиметрическому анализу, были нарезаны из гранул, предоставленных производителями, с весом от 2,0 до 2,5 мг и неправильной формы. В качестве термогравиметра использовался TGS-2 Thermal Analyzer, скорость нагрева составляла 5, 10 и 20 °С/мин. Максимальная скорость потери веса и соответствующая процентная потеря веса $W, \%$ монотонно возрастают, в то время как содержание винилацетата в сополимере продолжает увеличиваться.

График зависимости содержания винилацетата от скорости потери веса (%/мин) показал хорошую линейную зависимость. Два пика на кривой Д.Т.Г., представленной на рисунке 6, при температурах 350 и 460 °С, соответствуют десорбции уксусной кислоты из винилацетата и деградации основной цепи, соответственно, подтверждая общую теорию двухстадийного процесса термической деградации ЭВА, которая упоминалась в методах пиролиза [44, 45].

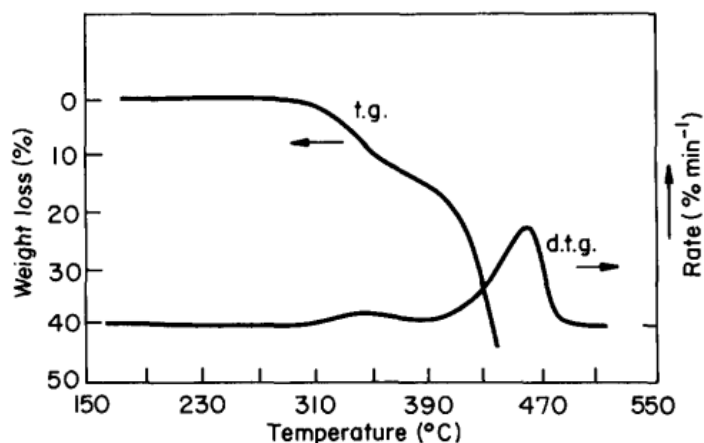


Рисунок 6 – Т.Г. и Д.Т.Д, кривые сополимера ЭВА с 14 % винилацетата (скорость нагрева: 10 °С/мин)

Методы определения винилацетата в водных средах в основном предусматривают систему продувки и улавливания «Purge and Trap System», предусматривающая концентрацию и подготовку летучих органических соединений для анализа на газовом хроматографе. Метод EPA 624 [51] описывает метод определения летучих органических соединений в городских и сточных водах. Система продувки и улавливания «Purge and Trap System» состоит из трех отдельных частей оборудования: продувочное устройство, ловушка и десорбер. Инертный газ пропускается через образец воды объемом 5 мл, находящийся в специальном продувочном устройстве, представленном на рисунке 7 при температуре окружающей среды. Очищаемые вещества эффективно переходят из водной фазы в паровую. Пар проходит через сорбентную ловушку, в которой задерживаются очищаемые вещества. После завершения очистки ловушка нагревается и снова промывается инертным газом для десорбции очищаемых веществ на газовой хроматографической колонке. Газовый хроматограф программируется по температуре для разделения очищаемых веществ, которые затем обнаруживаются с помощью масс-спектрометра.

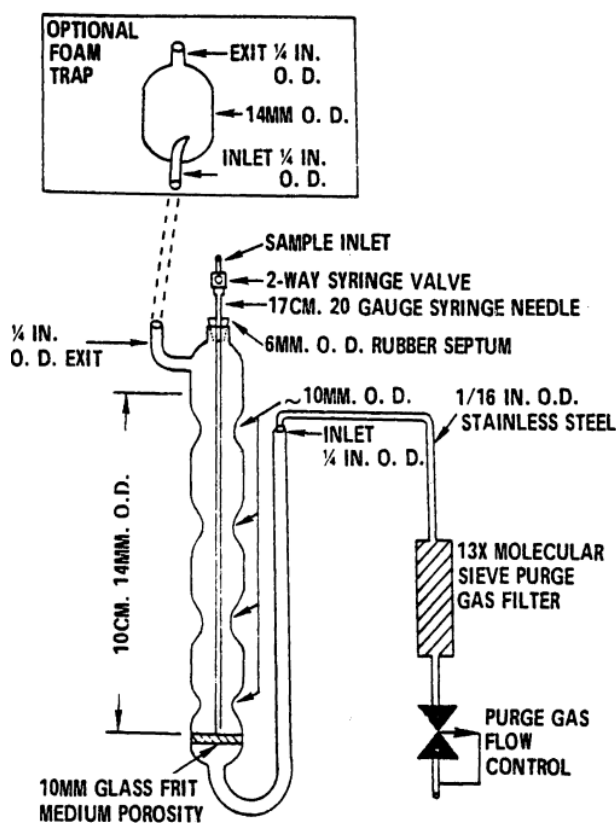


Рисунок 7 – Продувочное устройство

Spingarn, N. E. взял за основу метод EPA 624 для определения винилацетата в сточных водах, поступающих с государственных очистных сооружений [52].

В качестве система продувки и улавливания «Purge and Trap System» использовался концентратор общей органики Valco, настроенный на следующие параметры: время продувки, 12 мин; время десорбции, 4 мин; температура десорбции, 180 °С; время десорбции, 7 мин; температура клапана, 190 °С; поток азота, 40 мл/мин. Ловушка диаметром 25 см содержала 0,5 см стекловаты, 1 см 3 % OV-1, 15 см Tenax-GC, 8 см силикагеля Davison type-15, затем 0,5 см стекловаты, соответственно, от входа до выхода. Для идентификации и разделения веществ использовалась система ГХ-МС Finnigan 3200 и стеклянная колонка 2 м × 2 мм, содержащая 1 % SP 1000 на Carborack B (Supelco).

Каждое соединение сначала исследовалось методом прямого ввода для подтверждения масс-спектрального сходства. Основной ион плюс два характерных иона оценивались путем получения калибровочной кривой в диапазоне от 5 до 2000 нг, вводимых с помощью многократного ионного мониторинга.

Эффективность извлечения устройства продувки и улавливания по сравнению с прямым впрыском винилацетата составляла 78 %.

Для анализа использовали пробы воды, взятых из очистных сооружений. Образцы воды были собраны в стеклянные емкости общим объемом не менее 25 мл. Пробу воды

количественно переносили в шприц, который присоединялся к клапану шприца на продувочном устройстве. После чего образец попадал в продувочное устройство и продувался в течение $11,0 \pm 0,1$ минуты при температуре окружающей среды. После 11-минутного времени продувки газы попадали в входное отверстие ловушки, которое присоединялось к продувочному устройству и система настраивалась на режим продувки. Десорбированные газы улавливались на ловушке и попадали в колонку ГХ.

Анализ проводился по методу внутреннего стандарта и внешней калибровки.

На рисунке 8 показана типичная хроматограмма соединений, очищенных из вторичных стоков.

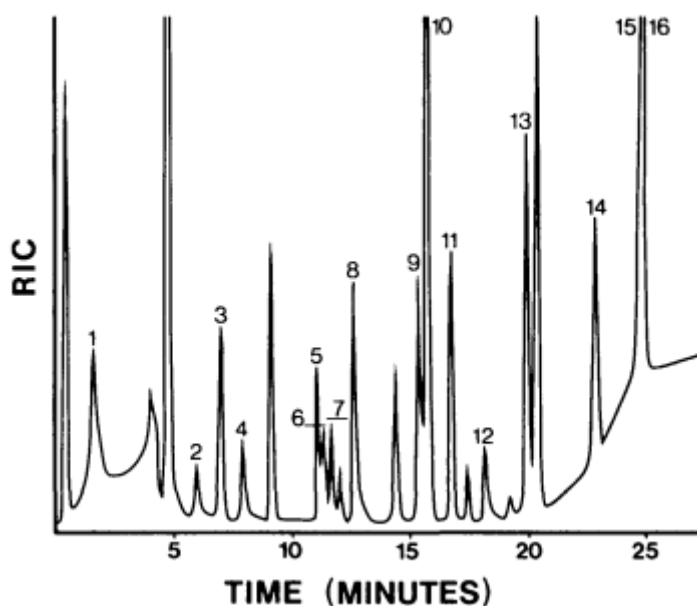


Рисунок 8 – Хроматограмма анализа летучих вредных веществ методом «Purge and Trap System». Пронумерованными пиками являются: 1) ацетальдегид, 2) дисульфид углерода, 3) аллилхлорид, 4) аллиловый спирт, 5) изопрен, 6) циклогексан, 7) винилацетат и т. д.

Большинство пиков были четко отделены от своих соседей. Уровни этих пиков в 10-20 раз превышали предел обнаружения. В методе не представлен диапазон концентраций винилацетата, однако для большинства соединений пределы обнаружения составили менее 10 ppb. Измерения показывают, что метод обеспечивает полуколичественный анализ для летучих опасных веществ.

Винилацетат в воде и жидкостях, смешивающихся с водой, также можно определить методиками, предназначенными для широкого круга аналитов, в том числе метод EPA 5030c [53].

Данный метод описывает процедуру «Purge and Trap System» для анализа летучих органических соединений (ЛОС) в водных образцах. Он также описывает анализ экстрактов образцов почвы и отходов с высокой концентрацией.

Метод EPA 8260 [54] используется для определения винилацетата в различных матрицах твердых отходов с помощью метода ГХ-МС.

Этот метод применим практически ко всем типам образцов, независимо от содержания воды: грунтовые и поверхностные воды, водные шламы, щелочные и кислотные жидкости, отработанные растворители, маслянистые отходы, смолы, полимерные эмульсии, отработанные угли, отработанные катализаторы, почвы и осадки.

Предполагаемый предел количественного определения для винилацетата в некоторой степени зависит от прибора, а также от выбора метода подготовки/введения пробы. При использовании масс-спектрометрического детектирования и метода продувки и улавливания предел приблизительно 5 мкг/кг для проб почвы/осадков, 0,5 мг/кг для отходов и 5 мкг/л для грунтовых вод.

Предложен метод двухстадийной экстракции для выделения винилацетата из жидкой смеси, содержащей кислородсодержащие соединения, парафины и олефины, винилацетат, воду, тяжелые масла и другие примеси, такие как антиоксидант [55]. На первом этапе процесса винилацетат и кислородсодержащие соединения извлекаются из жидкой смеси с помощью промывки водой. Парафины, олефины и тяжелые масла нерастворимы в промывной воде и извлекаются в виде потока отходов после промывки. На втором этапе вода, обогащенная винилацетатом, перегоняется в паровой отпарной колонне. Вода собирается в нижней части колонны, а пары верхнего погона охлаждаются конденсатором и собираются в резервуаре-сепараторе. Жидкости в баке сепаратора разделяются на водную фазу и винилацетатную фазу. Водная фаза представляет собой поток отходов. Фаза винилацетата извлекается и может использоваться в качестве исходного сырья для реакций полимеризации или сополимеризации. Газохроматографический анализ показал, что органические соединения в водной фазе содержали 99,45 % винилацетата и 0,55 % гексана.

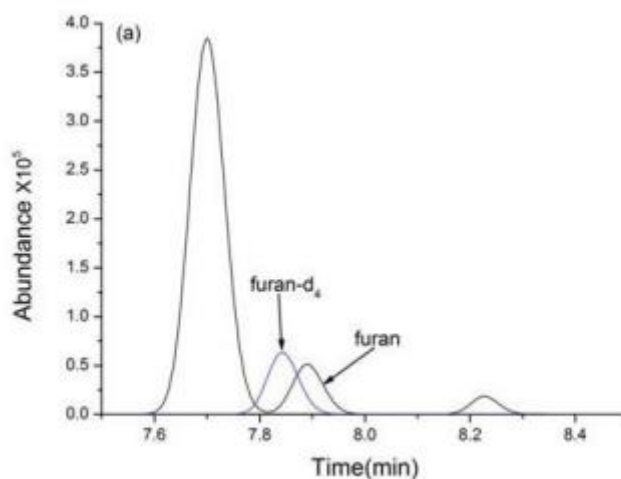
Ramón Batlle, Cristina Sánchez, and Cristina Nerín [56] представили метод определения двух основных пластиковых мономеров, терефталевой кислоты и винилацетата, которые используются в производстве пищевой упаковки и контактирующих с пищевыми продуктами. Аналиты экстрагируют из водного раствора методом твердофазной микроэкстракции с последующим количественным определением с помощью жидкостной хроматографии (ЖХ) с УФ-детектированием.

Линейные диапазоны концентраций для винилацетата составил 7,5–100 мкг/г. Предел обнаружения и количественного определения составляет 1,56 мкг/г для винилацетата.

Разработан метод одновременного определения фурана и винилацетата в паровой фазе сигаретного дыма с использованием холодной ловушки и газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием ГХ-МС [57]. Фильтрующая мембрана (CFP) была помещена перед фильтром курительной машины для удаления твердых частиц из сигаретного дыма. Сигаретный дым генерировался на автоматической, 20-портовой RM 20H ротационной дымовой машине. Фуран и винилацетат в паровой фазе основного сигаретного дыма были собраны в двух последовательно соединенных импинджерах (барботерах), заполненных 15 мл метанола при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Меченные дейтерием фуран- D_4 и винилацетат- D_6 добавляли в качестве внутренних стандартов.

Аликвота растворов импинджера была использовалась для анализа содержания фурана и винилацетата в сигаретном дыме с помощью ГХ-МС 7890/5975С, Agilent Technologies, U.S., оснащенного капиллярной колонкой Supelco VOCOL длиной 60 м, внутренним диаметром 0,32 мм и толщиной неподвижной фазы 1,8 мкм. Объем каждой инъекции составлял 2 мкл.

Пики фурана и винилацетата не перекрывались другими пиками при использовании колонка Supelco VOCOL, как показано на рисунке 9.



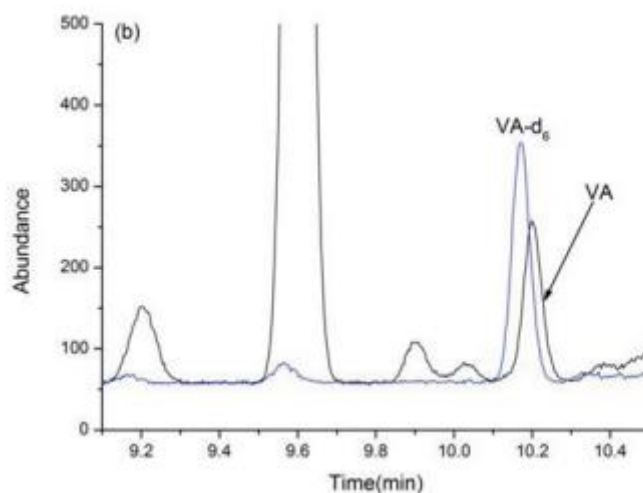


Рисунок 9 – Хроматограмма фурана ($m/z = 68$), фурана- D_4 ($m/z = 72$) (а) и винилацетата ($m/z = 86$), винилацетата- D_6 ($m/z = 92$) (b) в паровой фазе сигаретного дыма

Пределы обнаружения для винилацетата составил 1,3 нг/мл.

Большая часть исследований по определению винилацетата проводилось в воздухе на рабочих местах, особенно на заводах, где производится или используется винилацетат. Для измерения содержания винилацетата в воздухе на рабочем месте было разработано несколько методов. Они включают отбор проб воздуха на поглотители с раствором или твердые адсорбенты с последующей термической десорбцией или десорбцией с растворителем и анализ десорбированного материала с помощью методов ГХ-ПИД, ГХ-МС или колориметрические методы исследования. Проблемы, возникающие при определении винилацетата, включают летучесть образца, помехи от других органических химических веществ, деградацию винилацетата в результате гидролиза и полимеризации, а также десорбция (экстракция) образца.

Описан колориметрический метод определения паров винилацетата, формальдегида и метанола в воздухе, содержащем бутилальдегид, ацетальдегид и хлористый водород [58]. Образцы для анализа винилацетата получали, пропуская воздух со скоростью 0,3 л/мин через два последовательно расположенных поглотителя, содержащих 5 мл этанола в течение нескольких минут. После отбора добавляли достаточное количество этанола, чтобы довести общий объем до 10 мл. Два миллилитра раствора помещают в пробирку, в которую добавляют по 0,25 мл 20% раствор $NH_2OH \cdot HCl$ и 5 н раствор $NaOH$. Через 30 минут добавляют 0,25 мл 5 н раствора HCl и 0,7 мл 6% раствора $FeCl_3$. Интенсивность окраски измерялась и сравнивалась с контрольными растворами. Чувствительность метода составила для винилацетата – 1 мг / 3,5 мл. Нижний предел обнаружения для этого метода составляет 0,3 мг/мл. Недостатки методики заключаются в использовании

концентрированных кислот и оснований, в трудоёмкости процесса пробоподготовки и отсутствии в методике метрологических характеристик.

Гронсберг проводил разработку ряда методов по определению органических соединений из воздуха, путем их предварительного гидролиза, окисления перманганатом калия или иодной кислотой до формальдегида. Формальдегид отгоняют, и продукт его реакции с хромотроповой кислотой (4,5-дигидрокси-2,7-нафталиндисульфоновой кислоты) колориметрируют или оттитровывают перманганатом. Окисление ненасыщенных соединений перманганатом происходит по месту двойной связи, где присоединяются еще две гидроксильные группы и образуется гликоль

Нижний аналитический предел для винилацетата был установлен на уровне 2,5 мкг на 2 мл исходного раствора [59].

Хрусталева и Осокина определили винилацетат в присутствии 2-этилгексилакрилата и дибутилмалеата путем образования меркурированного производного винилацетата с использованием ацетата ртути и диэтиламина. Разделение производных было проведено с помощью бумажной хроматографии. Позже метод был оптимизирован [60]. При процедуре меркуризации винилацетата в качестве растворителя использовался ряд спиртов (от С-1 до С-5). После бумажной хроматографии меркурированного олефина пятна проявляли дифенилкарбазидом, вырезали и помещали в 1-бутанол. Количество присутствующего комплекса измеряли спектрометрически при 565 нм. Оптимальными растворителями для реакции меркуризации были 1-бутанол и 1-пропанол. Минимальное количество меркурированного винилацетата, обнаруживаемое на хроматографической бумаге составляло 0,3 г.

Взятие проб воздуха в Хьюстоне [61] с последующим анализом методом ГХ-ПВД или инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье показало, что винилацетат может быть обнаружен в пробах в присутствии большого количества других органических соединений при анализе методом Фурье. Недостатками этого метода являются возможная потеря образца в результате утечки или разложения в мешках для сбора и загрязнение образца компонентами мешка. Проблемы, возникшие с аппаратурой ИК-Фурье в полевых условиях, привели авторов к выводу, что этот метод лучше подходит для лабораторного использования.

Исследование, целью которого было определение среднего уровня воздействия окружающей среды на операторов химического предприятия по производству винилацетата, выявление любых хронических заболеваний у этих операторов, которые могут быть связаны с их долгосрочным воздействием, и определение субъективной реакции

человека на краткосрочное воздействие, было представлено в работе Deese, D. E., Joynes, R. E. 1969 [62].

Краткосрочные пробы воздуха объемом не менее 15 литров отбирались путем продувки воздуха через последовательно соединенные поглотители с миниатюрным импеллером из фриттованного стекла и стандартные миниатюрные поглотители. В качестве поглотительного раствора использовали толуол.

Объемы воздуха более 100 литров собирались аналогичным образом в стандартные поглотители Гринбурга-Смита.

Скорость отбора составляла 1,5 л/мин. Вакуум обеспечивался либо портативным одноструйным пробоотборником с постоянной скоростью, либо последовательным пробоотборником Гельмана.

Пробы воздуха анализировались методом ГХ-ПИД с использованием стальной колонки заполненной Porapak Q.

Средняя степень извлечения винилацетата составила 86,3 %.

Дальнейшие исследования были направлены на определения уровня токсичности на работников производственного цеха. Было установлено, что среднее долгосрочное воздействие на операторов химического завода варьировалось от 5 до 10 ppm с периодическим воздействием около 50 ppm и потенциальным острым воздействием до 300 ppm. Субъективные исследования реакции показали, что запах ощущается некоторыми людьми при уровнях до 0,4 промилле, при этом при уровнях ниже 10 промилле не наблюдается значительного раздражения глаз или верхних дыхательных путей. Уровни 21-6 ppm вызывали раздражение глаз и горла.

Несколько оценок показали, что метод был точным и надежным для концентраций в диапазоне низких промилле. Основные проблемы метода заключаются в том, что жидкость, используемая в поглотителях, подвержена испарению. Однако, на сегодняшний день существуют более герметичные установки для устройства отбора проб.

Проблемы разделения и идентификации винилацетата в воздухе рабочей зоны подробно описаны в работе Bianchi A и др [63].

Метод был разработан для одновременного определения винилацетата, метилацетата, и метанола в пробах воздуха рабочей зоны предприятия по производству полимера винилацетата.

Были использованы два типа колонок с различными неподвижными фазами, чтобы добиться единообразия результатов и подчеркнуть селективность газохроматографического разделения. Использование двух колонок при анализе дает четкое различие между тремя компонентами.

Разработанная методика характеризуется высокой скоростью и чувствительностью, как видно на рисунке 10–11, где показано четкое различие между тремя компонентами.

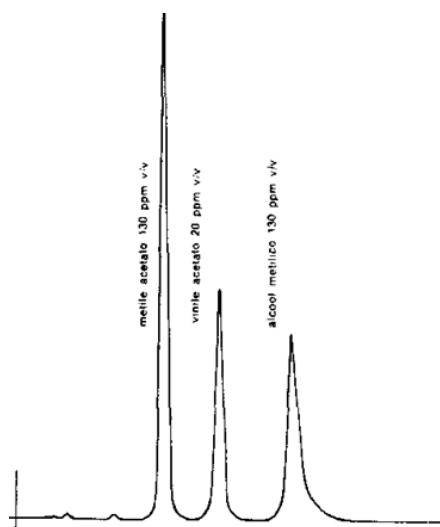


Рисунок 10 – Хроматограмма метилацетата, винилацетата и метанола с использованием колонки с неподвижной фазой Chromosorb 101

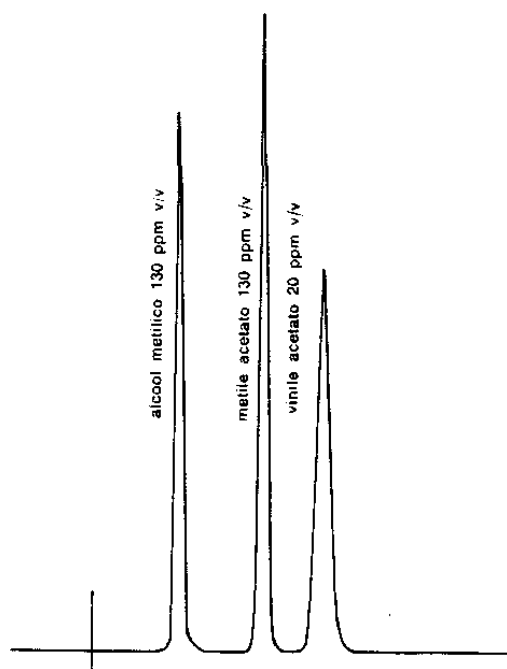


Рисунок 11 – Хроматограмма метилацетата, винилацетата и метанола с использованием колонки с неподвижной фазой Carbowax 1500

Для отбора проб использовался цилиндрический стеклянный флакон Ругех емкостью 2000 мл, оснащенный нагревательной лентой и двумя вакуумными кранами на концах, а в центральной части находилось устройство для отбора проб – шприц Гамильтона. Чтобы избежать возможного поглощения метилового спирта из стекла, пробирку обрабатывают диметилдихлорэтилом. К пробирке прикладывается вакуум. Отбор проб воздуха, содержащего винилацетат, метанол и метилацетат, если таковые имеются, осуществляется путем открытия одного из двух кранов таким образом, чтобы взять пробы

из разных точек исследуемой среды или из одной заранее установленной точки – репрезентативная проба. Давление в пробирке должно быть уравновешено с атмосферным давлением в конце отбора проб.

Перед тем как взять анализируемый образец и ввести его в хроматограф, пробирку нагревают до 45–50 °С, используя соответствующую ленту, чтобы устранить конденсацию химических компонентов на стенках стекла.

Количественное определение проводят по площади пика каждого отдельного компонента, представляя его в виде треугольника: высоту пика умножают на ширину на полувывсоте, на величину относительной чувствительности и сравнивают каждую площадь с площадью пика стандарта.

Поглотители и барботеры плохо подходят для отбора проб на рабочем месте в зоне дыхания работника. Помимо того, что эти устройства для отбора проб отягощают работника, они не защищают целостность собранных проб, так как содержимое может расплескаться, а эффективность сбора растворителя часто не является количественной. Аналитические процедуры, о которых сообщалось, не обладают специфичностью, необходимой для однозначного мониторинга винилацетата.

Твердые сорбенты являются обычными средствами сбора для индивидуальных пробоотборных трубок, они эффективны, просты в использовании и могут быть легко уменьшены до удобного размера. Твердые сорбенты также наиболее часто используются для концентрирования органики из воздуха.

Количественный отбор проб с использованием небольших слоев сорбента не только удобнее, но и более эффективен с точки зрения количественного отбора загрязняющего вещества и сохранения целостности пробы. Газохроматографический анализ проб, извлеченных из слоев сорбента, устраняет значительную часть помех, придав методам большую специфичность.

Одним из наиболее часто используемых твердых сорбентов является активированный уголь. Однако, извлечение на этом сорбенте может быть низким из-за гидролиза или полимеризации, а также в зависимости от условий влажности.

Описан метод определения мономеров винилхлорида и винилацетата в воздухе рабочей зоны, позволяющий определить эти вредные вещества при их одновременном нахождении методом газовой хроматографии после отбора на активный уголь [64].

Разработанный способ отбора образца воздуха пригоден для отбора вредных веществ на трубку или индивидуальные дозиметры. Предел обнаружения этим методом ГХ-ПИД на капиллярной колонке FFAP составляет 0,05 ммоль/дм³ (4,4 мкг/см³)

винилацетата, что при отборе 3 дм³ воздуха представляет концентрацию 5 мг/м³ винилацетата в воздухе.

Вещества концентрировали и экстрагировали с помощью нитрометана.

Стеклянные отводящие трубки и пассивные дозиметры были заполнены активированным углем. Отбор проб атмосферы производился с помощью персональных пробоотборных насосов SIPIN SP-15.

Для определения винилхлорида и винилацетата в присутствии друг друга, отбирали 3 дм³ воздуха через две последовательно расположенные трубки, используя объемный поток 0,2 дм³/мин.

Максимальное количество воздуха для определения винилацетата составляло 20 дм³ при объемном потоке 0,2 дм³/мин или 15 дм³ при объемном потоке 0,5 дм³/мин.

Стационарный или персональный отбор проб с помощью индивидуальных дозиметров осуществлялся в зоне дыхания в течение 1–3 ч.

Вещества, адсорбированные на активированный уголь, извлекались статическим способом путем количественного переноса активированного угля в отшлифованную пробирку, содержащую 2 см³ экстрагирующего вещества, охлажденного до температуры смеси лед-NaCl.

Экстракцию заканчивали через 60 мин при комнатной температуре при периодическом перемешивании. Затем к 1 см³ экстракта добавляли 1 см³ внутреннего стандарта.

Образцы, нагретые до комнатной температуры, дозировали в количестве 1 мкл в газовый хроматограф.

Хроматограмма анализа стандартного раствора винилхлорида, винилацетата и сек-бутилового спирта в нитрометане представлена на рисунке 12.

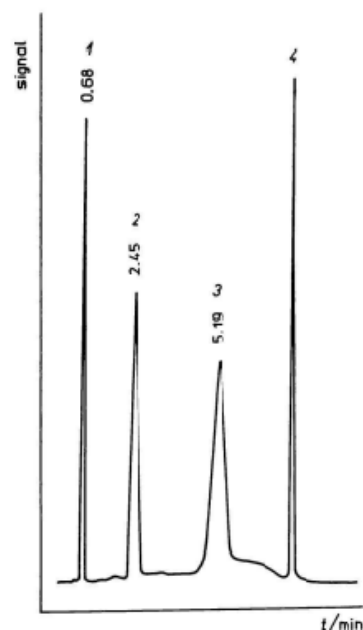


Рисунок 12 – Хроматограмма стандартного раствора винилхлорида (1) и винилацетата (2) с внутренним стандартом (сек-бутиловый спирт) (3) в нитрометане (4)

Хроматограмма анализа образца воздуха после отбора пробы на активированный уголь, экстракции нитрометаном, и добавление внутреннего стандарта представлены на рисунке 13.

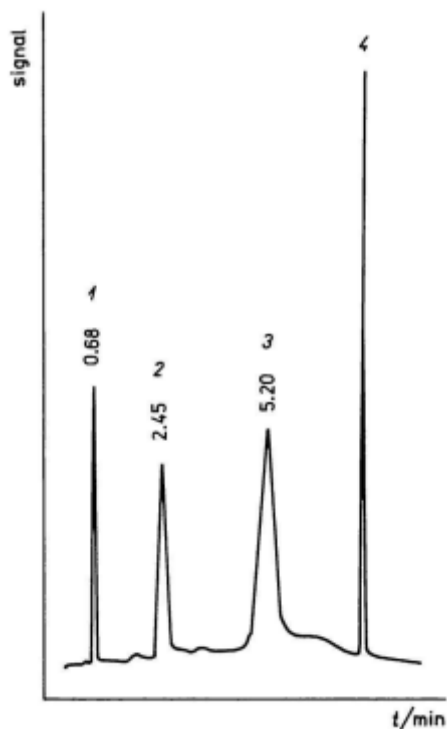


Рисунок 13 –Хроматограмма образца воздуха вытяжка на активированном угле: винилхлорид (1), винилацетат (2), сек-бутиловый спирт (3), нитрометан (4)

Присутствие уксусной кислоты не мешает проведению анализа.

Предложен газохроматографический анализ винилацетата, путем адсорбции на активированном угле и последующей жидкостной десорбцией дисульфидом углерода со средним извлечением 83 %. Анализ проводился на хроматографе, оснащенном пламенно-ионизационным детектором. Газохроматографическая идентификация проводилась на колонке с неподвижной фазой FFAP.

Винилацетат из атмосферного воздуха был адсорбирован на трубках из активированного угля (кокосовый уголь из кокосовой скорлупы) путем отбора 10 литров воздуха с помощью персонального пробоотборника воздуха.

Хроматограмма, представляющая результаты анализа стандартов винилацетата, приготовленных в дисульфиде углерода с использованием угольных трубок, показана на рисунке 14.

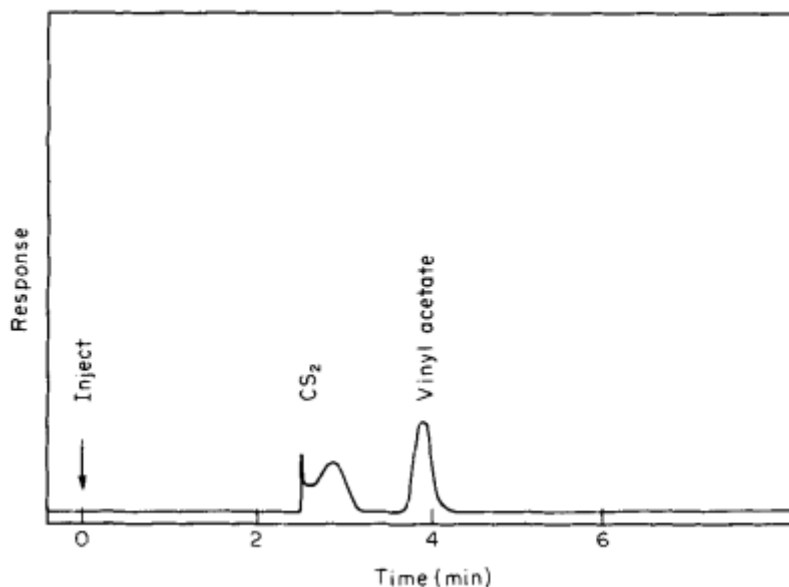


Рисунок 14 – Хроматограмма стандартного раствора винилацетата в дисульфиде углерода

На основе пробы воздуха объемом 10 литров расчетный предел обнаружения по данной процедуре составил 0,1 ppm [65].

Сравнительный анализ сорбентов и количественный метод отбора проб и анализа винилацетата в воздухе был разработан с использованием пробоотборных трубок, одни из которых были заполнены 300-граммовым слоем Chromosorb 107, а остальные содержащие 150 мг активированного кокосового угля марки MSA-8 [66]. Схема пробоотборной трубки представлена на рисунке 15.

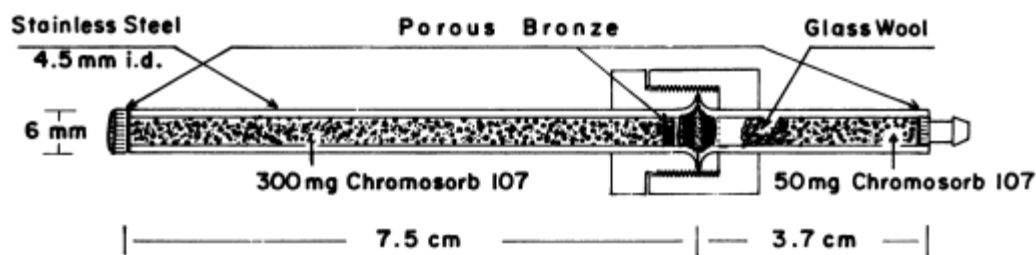


Рисунок 15 – Пробоотборная трубка с сорбентом Chromosorb 107

Американская конференция правительственных промышленных гигиенистов (ACGIH) рекомендовала среднесуточный по времени предел воздействия 30 мг/м^3 (10 ppm) для винилацетата на рабочем месте, краткосрочное воздействие (15 минут) не превышало 60 мг/м^3 (20 ppm). Учитывая эти данные, методология отбора проб и анализа была оценена путем отбора проб атмосферы, содержащей винилацетат при концентрациях $8,2\text{--}206 \text{ мг/м}^3$ с помощью персональных насосов для отбора проб со скоростью $0,1 \text{ л/мин}$, в течение 10, 15 или 30 минут отбирались пробы атмосферы.

Отдельные пробирки с Chromosorb 107 подвергались термической десорбции при $150 \text{ }^\circ\text{C}$ в потоке газа носителя гелия при расходе 75 мл/мин .

Затем десорбированные пары передавались в газоотборный клапан, который вводил аликвоты объемом 2 мкл в газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

При оценке Chromosorb 107 использовалась аналитическая колонка длиной $6,1 \text{ м}$, внутренним диаметром $3,2 \text{ мм}$ и толщиной неподвижной фазы $6,1 \text{ мкм}$ из силанизированной нержавеющей стали, заполненная 10% FFAP на сетке Chromosorb WAW (температура печи $60 \text{ }^\circ\text{C}$, температура инжектора и детектора $160 \text{ }^\circ\text{C}$, поток газа-носителя гелия 33 мл/мин). Газовый хроматограф был соединен с системой программируемого термодесорбера модели 132 Century Systems. Термодесорбер был подключен к газовому хроматографу через линии передачи, покрытые полиперфторэтиленом, из нержавеющей стали, при температуре $160 \text{ }^\circ\text{C}$.

Количество винилацетата в образце считывалось со стандартной кривой.

После прогона проб с высоким содержанием винилацетата термический десорбер проходил полный цикл без анализа, чтобы удалить следы винилацетата, которые могли бы помешать анализу следующей пробы.

Стандарты готовились путем нанесения известного количества винилацетата в чистые трубки. Аппаратура была собрана таким образом, что перед пробоотборной трубкой стояла U-образная дуга, за которой следовал небольшой насос, который подавал лабораторный воздух в систему со скоростью $0,2 \text{ л/мин}$. Через $2\text{--}3$ минут пары

винилацетата попали на сорбент. трубку. Затем стандартный образец подвергался термической десорбции и анализировался при помощи ГХ-ПИД. Калибровочные кривые были получены путем анализа стандартных образцов и построения графика зависимости площади пика в зависимости от концентрации винилацетата.

Образец древесного угля каждой трубки для отбора проб вскрывали. Передняя и задняя части сорбента были помещены в отдельные 2-мл пробирки. Один миллилитр растворителя, дисульфида углерода или ацетонитрила, добавляли в пробирки и закупоривались. Через 30 минут 5 мкл десорбированного раствора вводили в газовый хроматограф. Количество винилацетата рассчитывали со стандартной кривой. Стандарты были приготовлены путем введения известных количеств винилацетата в 1 мл растворителя.

Результаты исследований показывают, что древесный уголь обладает высоким сродством к винилацетату. Однако, после хранения образцов наблюдалось снижение извлечения винилацетата. Очевидная нестабильность образцов, ограничивает полезность метода использования кокосовых трубок для отбора проб.

Chromosorb 107 напротив же показал хорошие показатели извлечения винилацетата после хранения и устойчивость к влажности атмосферного воздуха, который является очень важным ограничением при отборе проб воздуха атмосферы.

Метод термической десорбции позволяет количественно десорбировать винилацетат и устраняет проблему поиска растворителя, который используется для жидкостной десорбции, содержащий примеси, которые в дальнейшем могли бы помешать газохроматографическому анализу.

Метод NIOSH 1453 рекомендует определять винилацетат в воздухе на трубки, заполненные твердым сорбентом Chromosorb 107 [67], углеродными молекулярными сорбентами ORBO-92 [68], углеродными молекулярными сорбентами Carboxen 564 [69], с последующей десорбцией жидким органическим растворителем и анализом методом ГХ-ПИД. Предел обнаружения составляет от 0,3 до 870 мг/м³ для пробы воздуха объемом 10 л [68] и от 0,07 до 46 мг/м³ для пробы воздуха объемом 24 л [69]. Отбор проб производится на сорбционные трубки с помощью калиброванного насоса для отбора воздуха с известной скоростью в зависимости от объема воздуха и концентрации винилацетата в воздухе. Далее сорбент переносится в отдельную пробирку от задней секции сорбента пробоотборника. Для десорбции аналита добавляют 1 см³ смеси растворителей (дихлорметан-метанол, 95 : 5), соответственно, и тщательно охлаждают. Вials плотно закрывают, образец отстаивают в течении 30 минут периодически перемешивая. После раствор переносят в необходимую посуду для анализа, а затем определяется с помощью

ГХ-ПИД при условиях хроматографического анализа: температура испарителя 210 °С, температура детектора 260 °С, программируемый температурный градиент от 35 °С выдержка в течении 5 минут и дальнейшим повышением температуры со скоростью 5 °С/min до 50 °С выдержка 1 минута. Винацетат определяется на кварцевой капиллярной колонке длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм и толщиной неподвижной фазы 1 мкм покрытой (5 % фенил)-метилполисилоксана. Метод достаточно чувствителен для поточных измерений.

Методом 51 OSHA [70] была изучена альтернативная процедура отбора проб с использованием аналоговых сорбентов. Кроме того, было замечено, что Chromosorb 107 не обладает высокой способностью к адсорбции винацетата, особенно в присутствии высокой влажности.

Для улучшения метода отбора проб винацетата был протестирован целый ряд различных адсорбентов. Пористые полимерные адсорбенты, такие как XAD-2 и XAD-7, не показали достаточной емкости. Кокосовые и угольные пробоотборные трубки на нефтяной основе показали высокую производительность для винацетата с высоким извлечением; однако, была отмечена плохая стабильность образца при хранении. Единственными испытанными адсорбентами, которые эффективно адсорбировали винацетат и показали высокую стабильность после хранения, были Carbosphere и Amborsorb XE-347. Оба этих сорбента представляют собой углеродистые пористые полимеры. Amborsorb XE-347 был выбран для оценки, поскольку он коммерчески доступен в упакованных пробоотборных трубках и демонстрирует высокую емкость для винацетата с умеренно хорошей стабильностью образца при хранении.

Пробы воздуха отбираются путем забора через пробоотборные трубки

Amborsorb XE-347 со скоростью 0,1 л/мин. Рекомендуемый объем исследуемого воздуха составляет 24 л. Образцы десорбируются 1 мл хлористого метилена : метанола в соотношении 95 : 5. Пробирки с экстрактами укупоривают, энергично встряхивают в течение нескольких секунд и затем анализируют.

Анализ образцов проводился методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором с использованием стеклянной колонки, заполненной 0,1 % Carbowax 1500 и Carborack C.

Температура ввода составляла 150 °С, температура детектора 250 °С, в термостате поддерживался изотермический режим температуры при 90 °С.

Среднее процентное извлечение винацетата составляет 95,3 %. Предел обнаружения общей процедуры составляет 0,04 мг/м³.

Хроматограмма стандарта винацетата показана на рисунке 16.

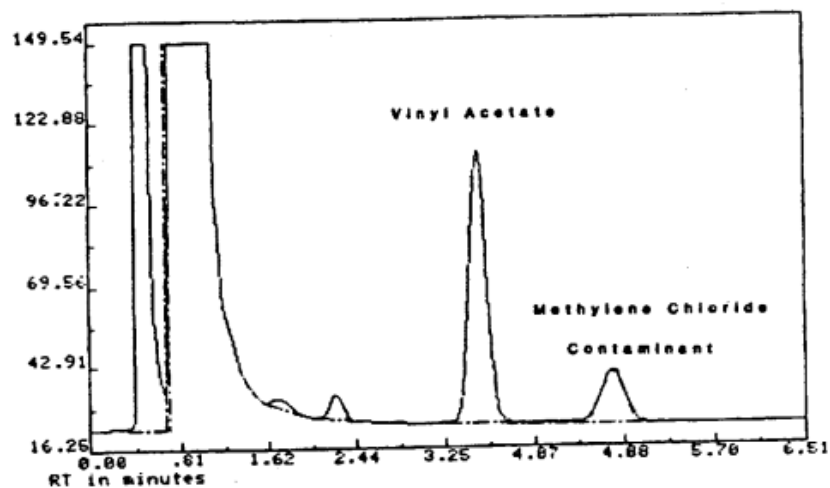


Рисунок 16 – Хроматограмма стандарта винилацетата на стеклянной колонке 1,8 м × 2 мм, заполненная 0,2 % Carbowax 1500 и Carborack C

Пик, выходящий после винилацетата, является загрязняющим веществом, присутствующим в хлористом метиле.

На рисунке 17 приведена хроматограмма концентрации винилацетата, соответствующей нижнему пределу обнаружения.

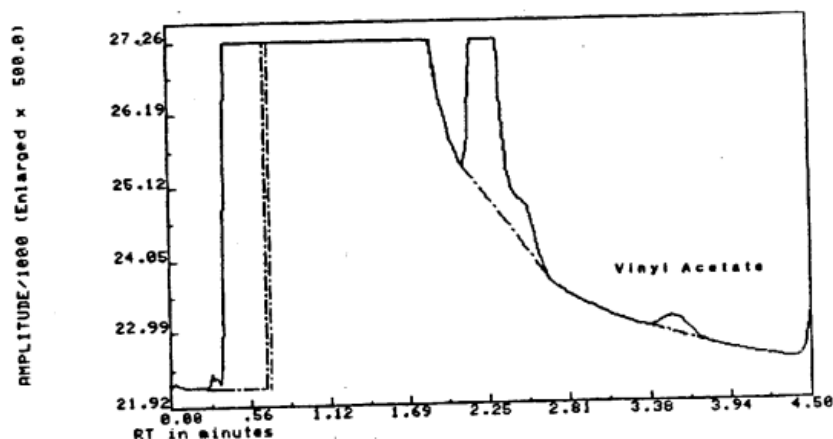


Рисунок 17 – Хроматограмма винилацетата соответствующая нижнему пределу обнаружения при объеме ввода 1 мкл рабочего стандарта

Это количество аналита, которое даст измеримый отклик с учетом количества помех, присутствующих в стандарте.

Производство сополимера ЭВА включает в себя литье под давлением при температуре до 200 °С. Достижение высокой температуры в процессе производства могут привести к высвобождению в рабочую среду мономера винилацетата, уксусной кислоты, некоторых алифатических углеводородов.

Определение винилацетата на уровне 10^9 по объему (ppbv) в воздухе ГХ-МС было достигнуто путем оптимизации условий ГХ и выбора конкретных растворителей для экстракции.

Идеальный растворитель не должен давать фрагментных ионов при m/z 43, чтобы исключить возможные помехи при мониторинге того же винилацетат-иона. Следы ацетона и бутан-2-она в растворителях, пригодных для данного определения методом ГХ-МС, также могут ввести в заблуждение при обнаружении винилацетата.

За основу метода [71] был взят метод OSHA 51. Использование трубки с адсорбентом Orbo-92. Воздух отбирали со скоростью 0,1 л/мин в течении 4 ч возле места, занимаемого рабочим, который контролировал производство ЭВА. После отбора проб трубки хранились при температуре $-18\text{ }^\circ\text{C}$ в течение нескольких дней, прежде чем анализировались методом ГХ-МС.

Стандартные растворы винилацетата были представлены пятью значениями концентрации в диапазоне 0,8–12,8 $\text{мкг}/\text{см}^3$, соответствующими уровням содержания в воздухе между 16 и 258 $\text{мкг}/\text{м}^3$ или 4,6 и 73,3 ppbv.

Вся фаза адсорбента, соответствующая каждой пробе, была перенесена в пробирку объемом 4 см^3 и добавлено 440 мкл растворителя для экстракции, тетрахлорэтилен : ацетонитрила (91 : 9). После того как смесь перемешивали в течение 10 мин и 1 мкл полученного раствора вводили в прибор ГХ.

Смесь тетрахлорэтилена, содержащая 9 % ацетонитрила, объемом 440 мкл позволила восстановить более 90 % эфира с пределом обнаружения 1,5 ppbv в воздухе при хорошей линейности реакции.

Все измерения проводились на системе ГХ-МС Hewlett Packard, состоящей из газового хроматографа Model 5890 II, соединенного с квадруполем Model 5971 A.

Газовый хроматограф был оснащен капиллярной колонкой с неподвижной фазой диметилсиликоном (Ultra-1) длиной 25 м, внутренним диаметром 0,2 мм, толщиной неподвижной фазы 0,33 мкм. Температура печи, используемой для разделения винилацетата, составляла $50\text{ }^\circ\text{C}$ в изотермических условиях, а инжектор и линия передачи нагревались при температуре 180 и $280\text{ }^\circ\text{C}$, соответственно. Инжекция проводилась в условиях без деления потока в течение 0,2 мин.

Масс-спектрометр регистрировал два диагностических иона винилацетата, соответствующих m/z 43 (основной пик) и m/z 86 (молекулярный ион) в условиях селективного мониторинга ионов (SIM), с временем пропускания 50 мс при 6,3 цикл/с без задержки растворителя.

Процесс регистрации был завершен в течение 4 мин. Определение концентрации винилацетата проводилось методом внешнего стандарта с использованием только площади пика m/z 43. Тренд m/z 86 был использован для подтверждения присутствия винилацетата.

На рисунке 18 представлена типичная SIM-хроматограмма смеси растворителей тетрахлорэтилен : ацетонитрила (91 : 9) с добавлением винилацетата.

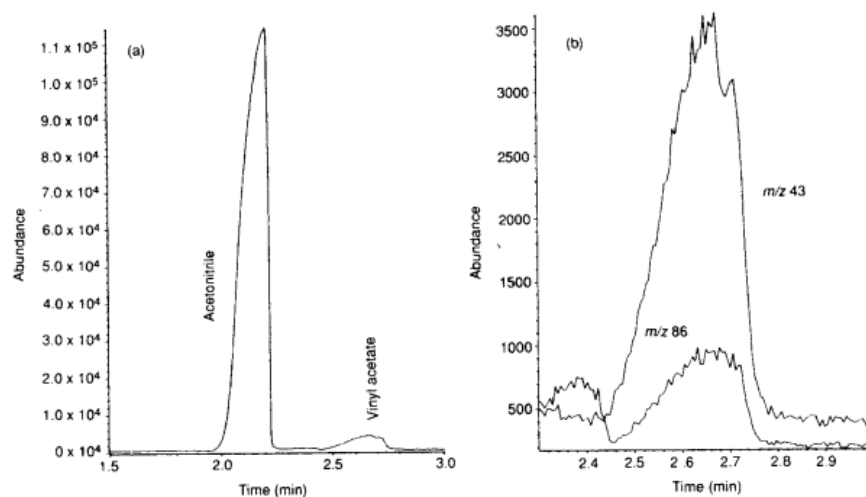


Рисунок 18 – SIM-хроматограмма для контрольного образца, содержащего 3,2 мкг, что соответствует 18,3 ррbv винилацетата в предложенном экстракционном растворителе (а) в диапазоне времени 0-4 мин и (b) m/z 43 и 86 отдельно

Кривая регрессии, полученная из пяти растворов винилацетата в диапазоне 0,8–12,8 мкг/см³ с вышеуказанной смесью растворителей, была хорошей с точки зрения линейности, коэффициент корреляции $R^2 = 0,9990$. Чувствительность метода составляет 1,5 ррbv винилацетата в воздухе.

Винилацетат также был определен в атмосферном воздухе в промышленно развитых районах и вблизи мест захоронения отходов с использованием сорбента Tenax GC с термической десорбцией [72, 73]. Такой подход представляет собой сложную задачу, поскольку атмосферный воздух представляет собой очень сложные химические смеси, в которых многие компоненты присутствуют на следовых уровнях. В дополнение к промышленно развитым районам, еще одной экологической ситуацией, которая может привести к проблеме загрязнения воздуха, являются места захоронения отходов.

Пробы атмосферного воздуха отбирались с помощью пробоотборника Nutech Model 221-A AC/DC, оснащенного патронами с сорбентом Tenax GC. Для краткосрочного (1–2 ч) и долгосрочного (8–24 ч) периодов отбора проб использовались скорости отбора проб 1 л/мин и 20–40 мл/мин, соответственно.

Патрон с сорбентом помещался в предварительно нагретую до 270 °C камеру. Далее потоком гелия сорбент продувается для очистки паров в охлаждаемую жидким азотом никелевую капиллярную ловушку.

После завершения этапа термической десорбции (8 мин) клапан поворачивался, и температура быстро повышалась со скоростью 100 °С/мин до 250 °С, после чего газ-носитель переносил десорбированный газ в колонку ГХ.

После каждого анализа патрон продувался в потоке гелия и был готов к повторному использованию.

Разделение компонентов проводилось с помощью метода газовой хроматографии, а идентификация компонентов при помощи масс-спектрометрического детектирования, путем сравнения масс-спектра неизвестного вещества с масс-спектрами базы данных Wiley.

Степень извлечения винилацетата при использовании этого метода составило более 75 %.

Таким образом, можно измерить уровни винилацетата 0,5 мкг/м³.

Преимуществами этого метода являются его специфичность в присутствии большого количества потенциально мешающих химических веществ и возможность количественной оценки результатов. Недостатком является требование сложного и дорогостоящего оборудования.

Kuessner, A. в своей работе показал метод обогащения для определения следовых количеств винилацетата в окружающем воздухе [74]. В данном материале описаны два метода отбора проб при низких температурах для определения легколетучих соединений в газообразных смесях.

В зависимости от того, являются ли матрицы образцов газообразными или конденсируемыми при температуре сухого льда, может использоваться метод очистки или конденсации в присутствии подходящего растворителя с последующим испарением матрицы.

В методе «скруббирования» используются два аналогичных газоочистительных аппарата – скруббера, последовательно соединенных с ацетоновой ванной с сухим льдом, заполненные равными объемами поглощающей жидкости. Схема газоочистительного устройства представлена на рисунке 19.

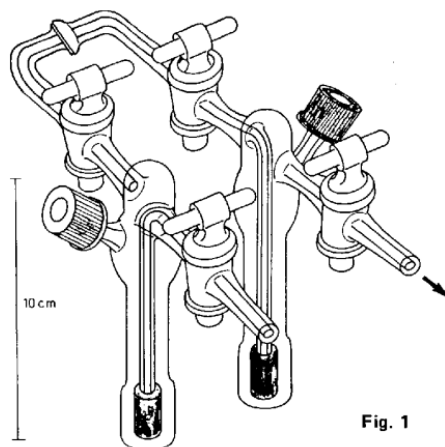


Рисунок 19 – Газоочистительное устройство – скруббер

Количество поданного воздуха измеряется на выходе второго прибора. Очистка конденсируемого соединения из неконденсируемой матрицы является неполной из-за трудностей диффузии в пограничном слое. С другой стороны, она пропорциональна исходной концентрации этого соединения в газовой фазе. Следовательно, в последовательно соединенных адсорберах, содержащих одинаковый объем жидкости, поглощенные концентрации образуют сходящуюся геометрическую прогрессию, сумма которой может быть рассчитана.

При методе конденсации образец конденсируется на органический растворитель при температуре сухого льда в стеклянной ловушке, снабженной запорными кранами.

Точное количество образца должно быть определено путем взвешивания.

Чтобы избежать конденсации воды на внешней стороне ловушки во время взвешивания, ее вынимают из охлаждающей бани, быстро вытирают и помещают в плотно прилегающий контейнер из жесткого пористого полимерного материала.

После взвешивания выпускное отверстие защищают CaCl₂-трубкой и открывают. Во время медленного нагревания до температуры окружающей среды, пока ловушка остается в контейнере, углеводородная матрица медленно испаряется, оставляя исследуемое соединение практически количественно в оставшемся растворителе. Через несколько часов оставшийся раствор анализируют методом газовой хроматографии.

Для определения винилацетата в методе использовали технику «скруббирования». Образцы воздуха около 500 л (время поглощения 573 минуты) очищаются в 10 мл жидкого дисульфида углерода (–78 °С) перед анализом методом ГХ-ПИД. Предел обнаружения составляет 3,5 мкг/м³.

Соответствующие хроматограммы приведены на рисунке 20–21.

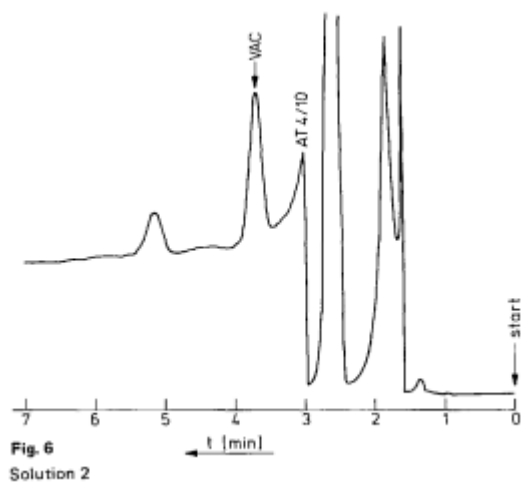


Рисунок 20 – Хроматограмма винилацетата концентрацией 3,5 мкг/м³

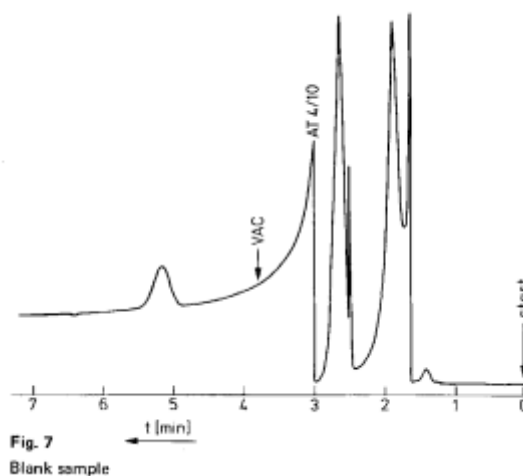


Рисунок 21 – Хроматограмма холостой пробы

Более современный метод определения винилацетата в воздухе представлен в исследовании [75]. Был предложен новый каталюминесцентный датчик (КТЛ) с использованием наноразмерного MgO в качестве чувствительного материала для определения следов винилацетата в воздухе.

При оптимизированных условиях линейный диапазон зависимости интенсивности КТЛ от концентрации паров винилацетата составил 2-2000 ppm с пределом обнаружения 3,5 мкг/м³.

Определению не мешает наличие посторонних веществ, включая аммиак, бензол, уксусную кислоту, формальдегид и этилацетат.

Газовые сенсоры, относительно малы и недороги. Они могут использоваться для измерений *in situ*, в режиме онлайн или дистанционно. КТЛ относится к разновидности хемилюминесценции, которая испускается во время каталитического окисления органических паров на поверхности твердого катализатора.

Результаты показали, что газовый сенсор с использованием наноразмерного MgO в качестве катализатора обладает высокую специфичность к винилацетату.

Схема сенсорной системы КТЛ представлена на рисунке 22.

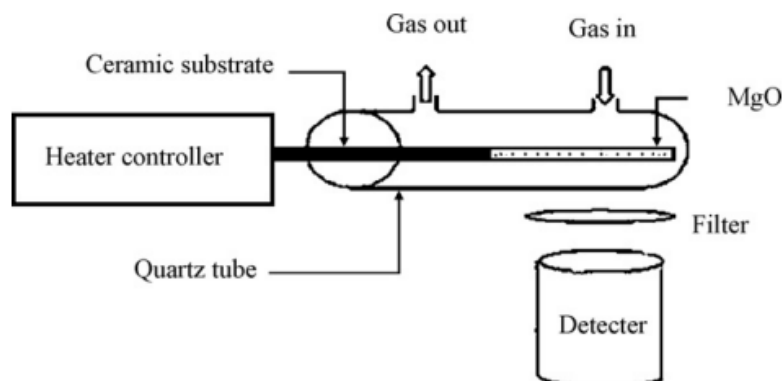


Рисунок 22 – Схема КТЛ сенсора

Наночастицы MgO были спечены на керамической нагревательной трубке для формирования чувствительного слоя. Процесс спекания происходил следующим образом: в 0,2 г наночастиц MgO при перемешивании добавляли немного воды. Примерно через 30 с появилась белая суспензия. Затем белая суспензия была нанесена на керамическую трубку диаметром 5 мм.

Керамическая трубка была высушена естественным образом и помещена в кварцевую трубку диаметром 15 мм. Температуру слоя MgO можно было регулировать, контролируя напряжение на нагревательной трубке.

Каталитическая реакция происходила на поверхности MgO, когда пары винилацетата, смешанные с воздухом-носителем, проходили через кварцевую трубку.

Интенсивность КТЛ измерялась с помощью анализатора хемилюминесценции VPCL UltraWeak.

Временные профили КТЛ паров винилацетата на поверхности MgO были исследованы путем введения паров винилацетата различных концентраций в газ-носитель со скоростью потока 400 мл/мин. Рабочая температура контролировалась при 331 °C с длиной волны 425 нм.

Результаты представлены на рисунке 23. Кривые 1, 2 и 3 представляют различные концентрации 500, 1000 и 2000 ppm, соответственно.

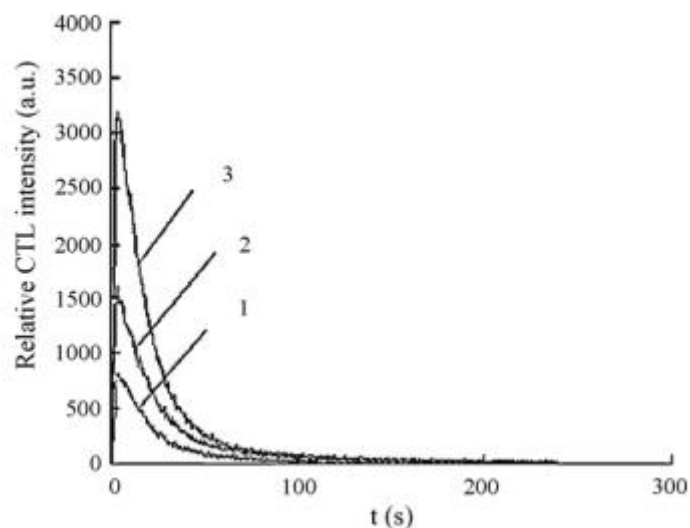
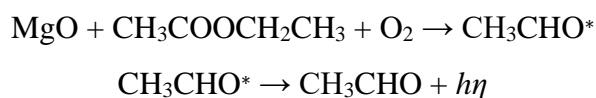


Рисунок 23 – Типичные временные профили эмиссии КТЛ. Концентрация паров винилацетата: (1) 500 ppm, (2) 1000 ppm и (3) 3000 ppm

Видно, что временные профили эмиссии каталюминесценции были похожи друг на друга, а относительная интенсивность КТЛ быстро увеличивалась от базовой линии до максимального значения в течение примерно 3 с и восстанавливалась до базовой линии в течение 70 с.

Таким образом, возможный механизм КТЛ винилацетата происходит по следующей схеме:



Когда пары винилацетата проходили через поверхность MgO, они каталитически окислялись в воздухе.

Краткое описание основных методов определения винилацетата в водных, воздушных средах и твёрдых образцах представлено в Приложении А.

Таким образом, из рассмотренных научно-информационных источников и нормативных документов, можно сделать вывод, что в настоящее время приоритетными для разработки методики определения винилацетата в водных и воздушной средах являются методы газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием (ГХ-ПИД) и газовой хроматографии масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС). Эти методы обладают высокой чувствительностью и селективностью.

Однако, учитывая простоту, доступность и высокую чувствительность, полагаем целесообразным остановиться на методе газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием для разработки методики измерений массовой

концентрации винилацетата, содержащегося в изделиях из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, в водных и воздушной вытяжках.

5 Проект технического задания для проведения исследований по разработке методики определения винилацетата в водных и воздушной средах из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата

На основании проведенных исследований разработан проект технического задания на разработку методики определения уровня миграции винилацетата, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушную среды из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата. Проект технического задания представлен в Приложении Б.

Разработка методики предполагает проведение исследований определения винилацетата методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием, подбор оптимальных условий хроматографирования, подбор условий пробоподготовки водных и воздушной вытяжек, набор данных для метрологической аттестации методики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ международных стандартов (правил, директив, рекомендаций и иных документов, принятых международными организациями по стандартизации), региональных документов (регламентов, директив, решений, стандартов, правил и иных документов), а также законодательства экономически развитых государств (США, Великобритания, Германия, Китай, Япония), научно-информационных источников и результатов теоретических и экспериментальных исследований в части применяемых методов и методик определения массовой концентрации винилацетата в водных и воздушной средах, в том числе выделяемого из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата. Отражена историография по исследуемой проблематике. Временные границы анализируемого периода составили 60 лет (с 1956 г. по 2017 г.). Всего изучено более 50 источников методической и научно-технической информации.

Показано, что основные методы определения винилацетата основаны на газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием (ГХ-ПИД) и газовой хроматографии масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС).

Приведено описание способов приготовления водных и воздушных вытяжек из товаров народного потребления согласно методическим документам, включенным в перечни стандартов к ТР ТС 005/2011, ТР ТС 007/2011, ТР ТС 008/2011 и ТР ТС 017/2011.

На основании проведенных исследований разработан проект технического задания на разработку методики определения винилацетата, содержащегося в изделиях из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата в водных и воздушных средах, предложено для разработки методики использовать метод газожидкостной хроматографии с применением пламенно-ионизационного детектирования с анализом равновесного пара для водных вытяжек, с предварительной адсорбцией/термической десорбцией вещества для воздушных вытяжек.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Розенберг, М. Э. Полимеры на основе винилацетата / М. Э. Розенберг. – Л. : Химия, 1983. – 175 с.
2. Ашпина, О. Винилацетат – дефицитный продукт / О. Ашпина // The Chemical Journal. – Май 2016. – С. 44–47.
3. Vinyl acetate [Electronic resource] // Pubchem. – Mode of access: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7904>. – Date of access: 19.09.2022.
4. Vinyl acetate. Safe Handling Guide [Electronic resource] // Vinyl Acetate Council. – Mode of access: <https://www.lyondellbasell.com/globalassets/documents/chemicals-technical-literature/vam-safety-and-handling-guide-english-3293.pdf>. – Date of access: 19.09.2022.
5. ECHA. Vinyl acetate [Electronic resource]. – Mode of access: <https://echa.europa.eu/documents/10162/a3c24f78-4c8d-44e9-a424-24ac30c9c8aa>. – Date of access: 06.04.2020.
6. Платэ, Н. А. Основы химии и технологии мономеров : учеб. пособие / Н. А. Платэ, Е. В. Сливинский. – М. : Наука : Наука/Интерпериодика, 2002. – 696 с.
7. Тимофеев, В. С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза : учеб. пособие для вузов / В. С. Тимофеев, Л. А. Серафимов. – 2-е изд., перераб. – М. : Высш. шк., 2003. – С. 467–497.
8. Показатели безопасности и безвредности микроорганизмов-продуцентов, микробных препаратов и их компонентов, вредных веществ в воздухе рабочей зоны и на кожных покровах работающих [Электронный ресурс] : гигиен. норматив : утв. постановлением Совета Министров Республики Беларусь № 37 от 25.01.2021 г. – Режим доступа: <https://pravo.by/document/?guid=12551&p0=C22100037&p1=1&p5=0>. – Дата доступа: 25.10.2022.
9. Маркова, З. С. Миграция летучих веществ в водную среду из текстильных материалов, обработанных пропитками на основе формальдегид содержащих смол и других химических соединений / З. С. Маркова, С. А. Васильева // Гигиена и санитария. – 1973. – Т. 38, № 10. – С. 21–24.
10. Vinyl acetate monomer (VAM) genotoxicity profile: relevance for carcinogenicity [Electronic resource] // Pubmed. – Mode of access: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23985073/>. – Date of access: 19.09.2022.
11. EPA Air Toxics Record Name: Vinyl Acetate [Electronic resource]. – Mode of access: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-09/documents/vinyl-acetate.pdf>. – Date of access: 19.09.2022.

12. Registry of Toxic Effects of Chemical Substances [Electronic resource] : RTECS database / The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). – Mode of access: <https://www.cdc.gov/niosh/rtecs/RTECSaccess.html>. – Date of access: 19.09.2022.
13. Four-week inhalation cell proliferation study of the effects of vinyl acetate on rat nasal epithelium / M. S. Bogdanffy [et al.] // *Inhalation Toxicology*. – 1997. – Vol. 9, № 4. – P. 331–350.
14. A biologically based risk assessment for vinyl acetate-induced cancer and noncancer inhalation toxicity / M. S. Bogdanffy [et al.] // *Toxicological Sciences*. – 1999. – Vol. 51, № 1. – P. 19–35.
15. Chronic toxicity and oncogenicity inhalation study with vinyl acetate in the rat and mouse / M. S. Bogdanffy [et al.] // *Fundam. Appl. Toxicol.* – 1999. – Vol. 23, № 2. – P. 215–229.
16. Gage, J. C. The subacute inhalation toxicity of 109 industrial chemicals. / J. C. Gage // *Br J Ind. Med.* – 1970. – Vol. 27. – P. 1–18
17. Some Chemicals Used in Plastics and Elastomers / International Agency for Research on Cancer (IARC). – Lyon : World Health Organization, 1986. – 413 p. – (IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans ; Vol. 39).
18. Re-evaluation of some organic chemicals, hydrazine and hydrogen peroxide / World Health Organization, International Agency for Research on Cancer. – Lyon, 1999. – P. 63–459. – (IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans ; Vol. 71).
19. ТР ТС 005/2011. О безопасности упаковки [Электронный ресурс] : Технический регламент Таможенного союза. – Введ. 2011–08–16. – Режим доступа: <https://www.gost.ru/documentManager/rest/file/load/1515750093571>. – Дата доступа: 14.09.2022
20. ТР ТС 007/2011. О безопасности товаров, предназначенных для детей и подростков [Электронный ресурс] : Технический регламент Таможенного союза. – Введ. 2011–09–23. – Режим доступа: http://www.eurasiancommission.org/ru/act/techreg/deptexreg/tr/Documents/P_797_1.pdf. – Дата доступа: 14.09.2022.
21. ТР ТС 008/2011. О безопасности игрушек [Электронный ресурс] : Технический регламент Таможенного союза. – Введ. 2011–09–23. – Режим доступа: http://www.eurasiancommission.org/ru/Lists/EECDocs/P_798_3.pdf. – Дата доступа: 14.09.2022.
22. ТР ТС 017/2011. О безопасности продукции легкой промышленности [Электронный ресурс] : Технический регламент Таможенного союза. – Введ. 2012–07–01. –

Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293799/4293799018.pdf> – Дата доступа: 14.09.2022.

23. Санитарно-химические исследования изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, контактирующих с пищевыми продуктами : инструкция 2.3.3.10-15-64-2005. – Введ. 01.03.2006. – Минск, 2005. – 98 с.

24. Методы оценки гигиенической безопасности отдельных видов продукции для детей : инструкция по применению № 016-1211. – Введ. 2011–12–15. – Минск, 2011. – 26 с.

25. Игрушки. Общие требования безопасности и методы контроля (водные вытяжки) [Электронный ресурс] : ГОСТ 25779-90. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Data/73/7386.pdf>. – Дата доступа: 20.09.2022.

26. Санитарно-эпидемиологическая оценка игрушек : МУК 4.1/4.3.2038-05. – Введ. 2006-04-01. – М., 2006. – С. 8–9.

27. Гигиеническая оценка тканей, одежды и обуви : Инструкция 1.1.10-12-96-2005. – Введ. 01.03.2006. – Минск, 2005. – 20 с.

28. Показатели безопасности отдельных видов продукции для детей : гигиен. норматив : утв. постановлением М-ва здравоохранения Респ. Беларусь № 200 20.12.2012 г. – Введ. 16.01.2013. – Минск, 2012. – 48 с.

29. Пластмассы. Сополимеры винилхлорида с винилацетатом. Определение винилацетата : ГОСТ Р ИСО 1159-93. – Введ. 01.07.1994. – М. : Госстандарт России, 1993. – 12 с.

30. Пластмассы. Методы определения гигиенических показателей. ГОСТ 22648-77. – Введ. 01.07.1978. – Минск : Госстандарт, 1992. – 24 с.

31. МР 1870-78. Методические рекомендации меркуриметрическому определению малых количеств винилацетата в воде, водно-спиртовых растворах и пищевых продуктах [Электронный ресурс]. – 1978. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Index2/1/4293750/4293750799.htm>. – Дата доступа: 14.09.2022.

32. МР 2915-82. Методические рекомендации по определению винилацетата в воде методом газожидкостной хроматографии [Электронный ресурс]. – 1982. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Index2/1/4293736/4293736109.htm>. – Дата доступа: 14.09.2022.

33. Пластмассы. Дисперсии полимеров и латексы каучуковые. Определение содержания остаточных мономеров и других органических соединений методом газовой хроматографии на капиллярных колонках. Часть 2. Анализ паровой фазы : ГОСТ Р 57915-2017. – Введ. 01.06.2018. – М. : Стандартинформ, 2017. – 11 с.

34. МУ 1689-77. Методические указания на колориметрическое определение сложных эфиров одноосновных органических кислот (амилацетата, бутилацетата, винулацетата, этилацетата, пропилацетата, метилметакрилата, бутилметакрилата, бутилметилакрилата) в воздухе [Электронный ресурс]. – 1977. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Index2/1/4293797/4293797269.htm>. – Дата доступа: 14.09.2022.

35. ТУ 1039-73. Технические условия на метод определения винулацетата в воздухе с помощью бумажной хроматографии [Электронный ресурс]. – 1973. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Index2/1/4293748/4293748989.htm>. – Дата доступа: 14.09.2022.

36. МУ 4472-87. Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций ацетальдегида и винулацетата в воздухе рабочей зоны [Электронный ресурс]. – 1987. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Index2/1/4293773/4293773551.htm>. – Дата доступа: 14.09.2022.

37. МУ 4565-88. Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций винулацетата, этилацетата, пропилацетата, бутилацетата и амилацетата в воздухе рабочей зоны [Электронный ресурс]. – 1988. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Index2/1/4293781/4293781915.htm>. – Дата доступа: 14.09.2022.

38. Методика газохроматографического определения винулацетата в воздухе рабочей зоны и газовых выбросах целлюлозно-бумажных производств : инструкция по применению, рег. № 76–0603 : утв. Гл. Гос. санитар. врачом Респ. Беларусь 06.06.2003. – Минск, 2003. – 12 с.

39. МВИ № 46-07. Атмосферный воздух рабочей зоны, воздух непромышленных помещений, промышленные выбросы. Методика выполнения измерений массовой концентрации альфа-метилстирола, анилина, ацетальдегида, бутилакрилата, н-бутилбензола, винулацетата, изооктилового спирта, мезитилена, метилакрилата, метилацетата, метилбутилкетона, метилового спирта, пропилацетата, псевдокумола, скипида-ра, циклогексана, этилового эфира, этиленхлоргидрина, этилхлорида на портативных газовых хроматографах ФГХ и ПГХ / Разраб.: ООО НПП «Экан». – М., 2007.

40. Инструкция по эксплуатации газоанализатора ГАНК-4 [Электронный ресурс]. – 2013. – Режим доступа: <https://www.c-o-k.ru/library/instructions/gazoanalit/pribory-i-instrumenty/30961>. – Дата доступа: 22.09.2022.

41. МУК 4.1.1307-03. Газохроматографическое измерение массовых концентраций уксусной кислоты этилового эфира (этилацетата), этенилацетата

(винилацетата) и этанола в воздухе рабочей зоны [Электронный ресурс]. – 2003. – Режим доступа: <https://law.rufox.ru/view/9/3200.htm>. – Дата доступа: 12.09.2022.

42. МВИ ФР. 1.31.2004.01259. Методика выполнения измерений массовой концентрации органических веществ (27 соединений) в промышленных выбросах и воздухе рабочей зоны газохроматографическим методом с использованием многоразового пробоотборника АЮВ 0.005.169 [Электронный ресурс]. – 2004 – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293815/4293815230.htm>. – Дата доступа: 12.09.2022.

43. ГОСТ ISO 16000-6-2016. Воздух замкнутых помещений. Часть 6 Определение летучих органических соединений в воздухе замкнутых помещений и испытательной камеры путем активного отбора проб на сорбент TenaxTA с последующей термической десорбцией и газохроматографическим анализом с использованием МСД/ПИД [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://meganorm.ru/Index2/1/4293747/4293747817.htm>. – Дата доступа: 10.09.2022.

44. Yosida, R. Determination of vinyl acetate in ethylenevinyl acetate copolymers by pyrolysis GC / R. Yosida, Y. Watanabe // Bunseki Kagaku. – 1987. – Vol. 36, iss. 12. – P. 862–866.

45. Bestimmung des Vinylacetat-Gehaltes in EVA Copolymeren: Möglichkeiten und Grenzen der Anwendung MS-gekoppelter Analysenmethoden / L. Häußler [et al.] // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 1998. – Vol. 52. – P. 131–143.

46. Usami, S. Polarographic Determination of Vinyl Acetate / S. Usami // Bunseki Kagaku. – 1956. – Vol. 5, iss. 9. – P. 499–502.

47. Determination of vinyl acetate in vinyl chloride-acetate copolymers. / T. Shimazaki [et al.] // Bunseki Kagaku. – 1964. – Vol. 13, iss. 7. – P. 619–623.

48. Meszlényi, G. Direct determination of vinyl acetate content of ethylene-vinyl acetate copolymers in thick films by infrared spectroscopy / G. Meszlényi, G. Körtvélyessy // Polymer Testing. – 1999. – Vol. 18, iss. 7. – P. 551–557.

49. Determination of bound vinyl acetate in copolymeric additives / A. Levin [et al.] // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 1982. – Vol. 18, iss. 10. – P. 515–517.

50. Determination of the vinyl acetate content in ethylene-vinyl acetate copolymers by thermogravimetric analysis / Z. Wenwei [et al.] // Polymer. – 1994. – Vol. 35, iss. 15. – P. 3348–3350.

51. EPA Method: 624. Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater / United States Environmental Protection Agency [Electronic resource]. – Mode of access: https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-10/documents/method_624_1984.pdf. – Date of access: 19.09.2022.

52. Analysis of Volatile Hazardous Substances by GC/MS / N. E. Spingarn [et al.] // *Journal of Chromatographic Science*. – 1982. – Vol. 20, iss. 6. – P. 286–288.
53. EPA Method: 5030C. Purge-and-trap for aqueous samples / National Environment Methods Index (NEMI) [Electronic resource]. – Mode of access: https://www.nemi.gov/methods/method_summary/10354/. – Date of access: 19.09.2022.
54. EPA Method: 8260B. Volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) / National Environment Methods Index (NEMI) [Electronic resource]. – Mode of access: https://www.nemi.gov/methods/method_summary/7041/. – Date of access: 19.09.2022.
55. Process for recovery of vinyl acetate [Electronic resource] : pat. US 5208367 / J. D. Ou. – Publ. date 04.05.1993. – Mode of access: <https://patents.google.com/patent/US5208367A/en/>. – Date of access: 19.09.2022.
56. Batlle, R. Determination of plastic monomers in water by solid-phase microextraction coupled with liquid chromatography / R. Batlle, C. Sánchez, C. Nerín // *Journal of AOAC International*. – 2001. – Vol. 84, № 2. – P. 431–436.
57. Simultaneous Determination of Furan and Vinyl Acetate in Vapor Phase of Mainstream Cigarette Smoke by GC-MS / A. Xu [et al.] // *An. Acad. Bras. Cienc.* – 2017. – Vol. 89. – P. 383–390.
58. Andronov, B. Y. Determination of vinyl acetate, formaldehyde and methanol in air in the presence of butylaldehyde or acetaldehyde and hydrogen chloride / B. Y. Andronov, A. K. Yudina // *Nauchn Rab Inst Okhr Tr Vses Tsentr Sov Prof Soyuzov*. – 1964. – Vol. 5. – P. 77–81.
59. Гронсберг, Е. Ш. Определение некоторых ненасыщенных соединений при их окислении до формальдегида / Е. Ш. Гронсберг // *Проблемы аналитической химии*. – Т. 1 : Физические и физико-химические методы анализа органических соединений. – М. : Наука, 1970. – 336 с.
60. Osokina, S. K. Separate determination of vinylacetate and acetic acid in the air / S. K. Osokina, V. A. Khrustaleva // *Gig Sanit*. – 1977. – Vol. 3. – P. 61–62.
61. Gordon, S. J. A study of gaseous pollutants in the Houston, Texas area / S. J. Gordon, S. A. Meeks // *AIChE Symposium Series*. – 1977. – Vol. 73, № 165. – C. 84–94.
62. Deese, D. E. Vinyl Acetate: A Study of Chronic Human Exposure / D. E. Deese, R. E. Joyner // *American Industrial Hygiene Association Journal*. – 1969. – Vol. 30, iss. 5. – P. 449–457.
63. Separazione e determinazione per via gascromatografica di vinile acetato, metile acetato alcool metilico presenti nell'atmosfera degli ambienti di lavoro / A. Bianchi [et al.] // *Ann Ist Super Sanita*. – 1977. – Vol. 13. – P. 239–244.

64. Determination of vinyl chloride and vinyl acetate in working atmosphere / V. Kollár [et al.] // *Chem. Papers.* – 1988. – Vol. 42, iss. 2. – P. 147–160.
65. Sidhu, K. S. Determination of vinyl acetate in air by gas chromatography / K. S. Sidhu // *Journal of Applied Toxicology.* – 1981. – Vol. 1, iss. 6. – P. 300–302.
66. Foerst, D. L. A Sampling and Analytical Method for Vinyl Acetate. / D. L. Foerst, A. W. Teass // *Analytical Techniques in Occupational Health Chemistry.* – NY : ACS, 1980. – P. 169–184.
67. NIOSH Method: 1453 Vinyl acetate Issue 1 / National Institute for Occupational Safety and Health [Electronic resource]. – Mode of access: <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2014-151/pdfs/methods/1453.pdf>. – Date of access: 19.09.2022.
68. NIOSH Method: 1453 Vinyl acetate Issue 2 / National Institute for Occupational Safety and Health [Electronic resource]. – Mode of access: <http://www.cromlab.es/Articulos/Metodos/NIOSH/NIOSH%201000/1453.pdf>. – Date of access: 19.09.2022.
69. NIOSH Method: 1453 Vinyl acetate Issue 3 / National Institute for Occupational Safety and Health [Electronic resource]. – Mode of access: <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2014-151/pdfs/methods/1453.pdf>. – Date of access: 19.09.2022.
70. Occupational Safety and Health Administration: Method No. 51, in OSHA Analytical Methods Manual. ACGIH Publication No. 4540, American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati, OH [Electronic resource]. – 1985 – Mode of access: <https://www.osha.gov/chemicaldata/methods?letter=V>. – Date of access: 20.09.2022.
71. Gas chromatographic/mass spectrometric determination of vinyl acetate levels in air. / A. Sturaro [et al.] // *Organic Mass Spectrometry.* – 1994. – Vol. 29, iss. 10. – P. 575–577.
72. Pellizzari, E. D. Analysis for organic vapor emissions near industrial and chemical waste disposal sites / E. D. Pellizzari // *Environmental Science & Technology.* – 1982. – Vol. 16, iss. 11. – P. 781–785.
73. Collection and analysis of hazardous organic emissions. / K. J. Krost [et al.] // *Analytical Chemistry.* – 1982. – Vol. 54, iss. 4. – P. 810–817.
74. Kuessner, A. Low temperature sampling techniques for the determination of less volatile compounds in gaseous mixtures. / A. Kuessner // *Chromatographia.* – 1982. – Vol. 16, iss. 1. – P. 207–210.
75. A vinyl acetate sensor based on cataluminescence on MgO nanoparticles. / C. C. Wu [et al.] // *Talanta.* – 2009. – Vol. 79, iss. 5. – P. 1223–1227.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Методы определения винилацетата в водных, воздушных средах и твёрдых образцах

Таблица А1 – Методы определения винилацетата в водных, воздушных средах и твёрдых образцах

№	Метод измерения	Объект измерений	Пробоподготовка	Предел обнаружения (чувствительность)	Ссылка на источник
1	2	3	4	5	6
Определение винилацетата в водных средах					
1	Обратное титрование/аргентометрическое титрование	Водные вытяжки	Растворение пробы в очищенном тетрагидрофуране и гидролизе ацетатных групп этанольным раствором гидроксида калия; обратное титрование избытка гидроксида калия серной кислотой с применением тимолового синего в качестве индикатора, далее проводят аргентометрическое титрование хлористого водорода, выделившегося при гидролизе	–	[29]
2	Колориметрия ($\lambda = 536$ нм)	Водные вытяжки Вода, водно-спиртовые растворы и пищевые продукты	Экстрактивная дистилляция водной вытяжки этиловым спиртом. Меркурометрирование дистиллята 0,01% раствором ацетата ртути с образованием комплексных соединений и колориметрическое определение избытка уксуснокислой ртути с дифенилкарбазидом.	0,05 мг/дм ³	[30] [31]
4	ГХ-ПИД	Вода	Экстрагирование 100 мл водной вытяжки диэтиловым эфиром по 30 мл 3 раза. Упаривание экстракта на водяной бане до объема 0,5 мл и прибавление 0,5 мл стандартного раствора пропилацетата (внутренний стандарт)	0,1 мг/дм ³	[32]
5	ГХ-ПИД	Водные дисперсии полимеров и каучуковых латексов	Растворение навески образца в смеси воды и смешивающегося с водой растворителя (1 : 2), содержащего внутренний стандарт и ингибитор полимеризации (содержащего приблизительно 0,5 мг диоксана в расчете на 1 см ³ диметилацетамида). Гомогенизирование растворов образца путем перемешивания. Нагрев до 90 °С до установления равновесия и образование паровой фазы	–	[33]

Продолжение таблицы А1

1	2	3	4	5	6
6	ГХ-МС	Городские и сточные воды	Пропускание инертного газа через образец воды, с последующим концентрированием на ловушке и термодесорбцией	10 ppb	[51]
7	ГХ-ПИД	Жидкие смеси	Двухстадийная экстракция с помощью промывки водой и перегонки в паровой отпарной колонне.	–	[55]
8	ЖХ с УФ-детектированием	Водные растворы	Экстрагирование аналитов из водного раствора методом твердофазной микроэкстракции	7,5 мкг/г	[56]
Определение винилацетата в воздушных средах					
9	Колориметрия	Атмосферный воздух	В поглотительный раствор приливается по 0,5 мл раствора гидросиламина и по 0,5 мл 5 н раствора едкого натра. Проведение качественной реакции с раствором хлорида железа.	2,5 мг/м ³ (при отборе 4 дм ³ воздуха)	[34]
10	ТХ	Атмосферный воздух	Меркурометрирование винилацетата при взаимодействии с уксуснокислой ртутью в среде пропилового спирта с последующим выделением полученного производного на бумаге нисходящим способом в системе растворителей	–	[35]
11	ГХ-ПИД	Воздух рабочей зоны	Ввод объема пробы воздуха в хроматограф	5 мг/м ³	[36] [37]
12	ГХ-ПИД	Воздух рабочей зоны	Аспирирование воздуха через трубки с последующей термодесорбцией	0,05 мг/м ³	[42]
13	ГХ-ПИД	Воздух рабочей зоны	Жидкостная экстракция с твердых сорбентов нитрометаном	5 мг/м ³ (при отборе 3 дм ³ воздуха)	[64]
14	ГХ-ПИД	Атмосферный воздух	Жидкостная экстракция с твердых сорбентов дисульфидом углерода	0,1 ppm (при отборе 10 дм ³ воздуха)	[65]

Продолжение таблицы А1

1	2	3	4	5	6
15	ГХ-ПИД	Воздух рабочей зоны	Жидкостная экстракция с твердых сорбентов смесью дихлорметан-метанол (95 : 5)	0,3 мг/м ³ для пробы воздуха объемом 10 дм ³ и 0,07 мг/м ³ для пробы воздуха объемом 24 дм ³	[67] [68] [69]
16	ГХ-ПИД	Воздух рабочей зоны		0,04 мг/м ³ для пробы воздуха объемом 24 дм ³	[70]
17	ГХ-МС	Воздух рабочей зоны	Жидкостная экстракция смесью тетрахлорэтилен:ацетонитрил (91 : 9)	0,016 мг/м ³ для пробы воздуха объемом 24 дм ³	[71]
18	ГХ-МС	Атмосферный воздух	Термическая десорбция	0,0005 мг/м ³ (при отборе > 50 дм ³ воздуха)	[72]
Определение винилацетата в твердых образцах					
19	ПГХ	Образец этилен-винилацетата	Пиролиз образца в потоке газа-носителя	–	[44]
20	ИК-спектроскопия	Тонкие/толстые полимерные пленки	Прямое определение поглощения пленок при характерных длинах волн	–	[48]
21	ГХ-МС	Твердые отходы с различным содержанием жидкости	Пропускание инертного газа через образец, с последующим концентрированием на ловушке и термодесорбцией	5 мкг/кг для проб почвы/осадков, 0,5 мг/кг для отходов и 5 мкг/л для грунтовых вод	[54]

Примечания:

1 λ – длина волны;

2 «–» – отсутствует информация по характеристике метода.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

**Техническое задание
на разработку методики измерений «Массовая концентрация
винилацетата, выделяемого из текстильных материалов и полимеров на основе
винилацетата, в водных и воздушной средах.
Методика измерений методом газовой хроматографии»**

(ПРОЕКТ)

УТВЕРЖДАЮ

Директор государственного
предприятия «НПЦГ»

_____ С.И. Сычик

«__» _____ 2022 г.

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ

на разработку методики измерений

«Массовая концентрация винилацетата, выделяемого из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, в водных и воздушной средах. Методика измерений методом газовой хроматографии»

Сроки разработки: начало — 25.05.2022 г., окончание — 01.12.2023 г.

Основание для разработки методики: договор № Н-16/288 с ЕЭК от 25.05.2022 г.

Цель: разработка методики определения массовой концентрации винилацетата, выделяемого из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, в водных и воздушной средах. Разработка методики проводится в соответствии с ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008, ГОСТ 8.010-2013, ТКП 8.006-2011, СТБ ИСО 5725-2-2002, СТБ ИСО 5725-3-2002, СТБ ИСО 5725-4-2002, СТБ ИСО 5725-6-2002.

Область применения: водные и воздушные вытяжки из изделий из текстильных материалов и полимеров на основе винилацетата, процедуры приготовления которых осуществляются в соответствии с Методическими указаниями и Инструкциями, включенными в Перечни стандартов к ТР ТС 005/2011, ТР ТС 007/2011, ТР ТС 008/2011, ТР ТС 017/2011.

Диапазон измерения: содержание винилацетата в водной среде: от 0,10 до 0,40 мг/дм³, в воздушной среде: от 0,075 до 0,300 мг/м³. Минимальные допустимые количества миграции (ДКМ) винилацетата в водную вытяжку — 0,1 мг/дм³. Минимальные допустимые количества миграции (ДКМ) винилацетата в воздушную вытяжку — 0,075 мг/м³.

Требования к метрологическим характеристикам методики:

Требования к метрологическим характеристикам методики приведены в таблице 1.

Неопределенность измерений включает в себя неопределенность отбора проб из единичных образцов водных и воздушной вытяжек.

Таблица 1 - Показатели точности и относительной расширенной неопределенности методики измерений винилацетата в водных и воздушной вытяжках при доверительной вероятности $P = 95 \%$, при $k = 2$

Определяемое вещество	Диапазон измерений массовой концентрации, мг/дм ³ (мг/м ³)	Предел повторяемости r , %, не более	Предел промежуточной прецизионности $R_{(TO)}$, %, не более	Относительная расширенная неопределенность $U(X)$, %, не более
Винилацетат в водных вытяжках	от 0,10 до 0,40	23	25	25
Винилацетат в воздушных вытяжках	от 0,075 до 0,300	25	30	30

Руководитель НИР,
заместитель директора по
сопровождению практического
санитарно-эпидемиологического надзора
и работе с ЕЭК

Е.В. Федоренко

Ответственный исполнитель НИР,
заведующий лабораторией
хроматографических исследований

Т.П. Крымская